

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS - CCE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - DFI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PFI

Bergerson Van Hallen Vieira da Silva

Efeitos de superfície em cristais líquidos nemáticos confinados em geometria cilíndrica

Maringá

2017

Bergerson Van Hallen Vieira da Silva

Efeitos de superfície em cristais líquidos nemáticos confinados em geometria cilíndrica

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física do Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Coorientador:

Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza

Maringá

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S586e Silva, Bergerson Van Hallen Vieira da
Efeitos de superfície em cristais líquidos
nemáticos confinados em geometria cilíndrica /
Bergerson Van Hallen Vieira da Silva. - - Maringá,
2017.
117 f. : il., grafs., figs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.
Co-orientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de
Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento
de Física, Programa de Pós-Graduação em Física,
2017.

1. Cristal líquido nemático. 2. Dinâmica de Fluí-
dos. 3. Teoria elástica. 4. Teoria de Landau - de -
Gennes. 5. Geometria cilíndrica I. Evangelista, Luiz
Roberto, orient. II. Souza, Rodolfo Teixeira de,
co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá.
Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física.
Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21. ed 530.429

MGC - 002020

BERGERSON VAN HALLEN VIEIRA DA SILVA

**EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS CONFINADOS EM
GEOMETRIAS CILÍNDRICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 24 de fevereiro 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Apucarana

Prof. Dr. César Augusto Refosco Yednak
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco

Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira
Universidade Estadual de Maringá

Dedico este trabalho a minha namorada e companheira Flávia Roberta de Oliveira pela paciência, compreensão, incentivo e o apoio incondicional recebido por ela.

AGRADECIMENTOS

Tenho a nítida impressão de que a vida é uma estrada em que nós percorremos de forma tão repentina que, às vezes, me surpreendo: como é possível não notar pessoas tão fascinantes que eu nem tinha escolhido encontrar durante essa trajetória? Dentre estas pessoas, algumas merecem destaque pela gratidão que eu tenho por elas.

Agradeço à minha amiga e namorada Flávia Roberta de Oliveira por toda caminhada compartilhada comigo até aqui.

Ao professor Rodolfo Teixeira de Souza pelo efetivo acompanhamento científico e orientação. Desde o início do mestrado, com estimulantes estudos e reflexões, permitiu que eu produzisse este presente trabalho.

Ao professor Luiz Roberto Evangelista a quem eu sempre serei grato.

Ao professor Breno Ferraz de Oliveira pela ajuda na iniciação à docência.

Aos meus pais Manoel e Regina e irmãos Nadyne e Bryan pelo incentivo.

Aos amigos que compartilharam uma pequena caminhada na pós-graduação e também um oportuno café, entre eles estão, Diego D. Lopes, Gabriel H. Perin, Raquel D. Bini, Denner S. Vieira, Renan L. Biagio, Giuliano A. Ridolfi, Eric K. Omori, Michely Rosseto, João Eduardo e William Renan.

Ao programa de Pós-Graduação em Física desta Universidade por toda sua competência.

Ao CNPq e à Capes pelo suporte financeiro.

Aos familiares e amigos que diretamente e indiretamente sempre me apoiaram.

““Algo” pensa, porém não é o mesmo que o antigo e ilustre “eu” ”

(Friedrich Wilhelm Nietzsche)

RESUMO

O perfil do parâmetro de ordem em relação a espessura e, também, em relação a temperatura da amostra formada por dois cilindros concêntricos deve ser determinado por meio dos métodos computacionais e numéricos. No entanto, para a amostra de cristal líquido confinada em geometria cilíndrica, leva-se em conta que as superfícies da mesma podem influenciar nas transições de fase nemática-isotrópica de volume. A princípio, a investigação das possíveis transições de fase é realizada por meio da teoria fenomenológica de Landau-de Gennes, pois esta é uma teoria adequada a ser aplicada aos cristais líquidos nemáticos, quando são notadas as temperaturas críticas próximas a transição nemática-isotrópica. O potencial de superfície de curto alcance complementa a descrição da densidade de energia livre da amostra cilíndrica concêntrica.

O método de simulação de Monte Carlo é abordado com o intuito de obter uma descrição dos parâmetros de ordem de volume e de superfície via modelagem molecular, além de prever quais tipos de transição de fase nemática-isotrópica (primeira ou segunda ordem) podem ocorrer no volume e próximas às superfícies da amostra. A simulação computacional leva em conta um potencial de interação entre as moléculas, conhecido como modelo de Lebwohl-Lasher.

Com a inserção da densidade de energia livre de Landau-de Gennes em um funcional, a fim de descrever a energia total da amostra considerada, a equação de Euler-Lagrange e suas respectivas condições de contorno podem ser obtidas quando o método variacional, utilizado na determinação do estado de equilíbrio do sistema, é aplicado. Como se trata de uma equação diferencial, que dificilmente pode ser resolvida analiticamente, os métodos numéricos são aplicados na busca de possíveis soluções para o problema. Porém, o que estas soluções propõem são justamente os perfis dos parâmetros de ordem de volume e de superfície dependentes da espessura e temperatura da amostra. Posteriormente, os dados obtidos, tanto da simulação computacional, quanto do método numérico são analisados e comparados, mostrando que ambas abordagens apresentam resultados similares.

Palavras-chave: Teoria de Landau-de Gennes, geometria cilíndrica, efeitos de superfície

ABSTRACT

The profile of the order parameter in relation to the thickness and also in relation to the temperature of the sample formed by two concentric cylinders must be determined by computational and numerical methods. However, for the sample of liquid crystal confined in cylindrical geometry, it is taken into account that, the surfaces of the sample can influence in the volume nematic-isotropic phase transitions. Originally, the investigation of the possible phase transitions is carried out by means of the phenomenological Landau-de Gennes theory, since this is a suitable theory to be applied to the nematic liquid crystals when the critical temperatures are close to the nematic-isotropic transition. The short-range surface potential complements the description of the free energy density of the concentric cylindrical sample.

The Monte Carlo simulation method is approached in order to obtain a description of volume and surface order parameters via molecular modeling, in addition to predicting which types of nematic-isotropic phase transition (first or second order) can occur in the volume and close to the surfaces of the sample. The computational simulation takes into account a potential interaction between molecules, known as the Lebwohl-Lasher model.

With the insertion of the free energy density of Landau-de Gennes into a functional, in order to describe the total energy of the sample considered, the Euler-Lagrange equation and its respective boundary conditions can be obtained when the variational method is applied, i.e., a method used in the determination of the state of equilibrium of the system. Since it is a differential equation, that can not be solved analytically, the numerical methods are applied in the search for possible solutions to the problem. Nevertheless, what these solutions propose are precisely the profiles of volume and surface order parameters depending on the thickness and temperature of the sample. Posteriorly, the data obtained from both the computational simulation and the numerical methods are analyzed and compared, showing that both approaches present similar results.

Keywords: Landau-de Gennes theory, cylindrical geometry, surface effects

LISTA DE FIGURAS

1.1	Retrato do botânico e bioquímico austríaco Friedrich Kornelius Reinitzer (1858-1927). Suas investigações sobre o <i>benzoato de colessterilo</i> tornaram possível a descoberta dos cristais líquidos.	5
1.2	Retrato do cristalógrafo Otto Lehmann (1855-1922) utilizando seu microscópio de luz polarizada que ele mesmo construiu [9].	6
1.3	Cristais líquidos viscosos vistos ao microscópio de luz polarizada. A aparição de cristalinos é notada nas duas ilustrações.	7
1.4	Retrato de Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007), vencedor do prêmio Nobel de Física em 1991.	9
1.5	Fórmula estrutural plana do cristal líquido polimérico do tipo <i>Vinyl</i>	10
1.6	Fórmula estrutural plana do polímero <i>Kevlar</i> [10].	11
1.7	Fórmula estrutural plana do cristal líquido polimérico constituído por <i>cadeias polipeptídicas</i>	11
1.8	Ilustração das moléculas calamíticas em uma mesofase nemática, em que elas tendem a se alinhar paralelamente à direção do vetor n . Além disso, há a indistinguibilidade dos estados n e -n nesta mesofase.	12
1.9	Esquematização da estrutura molecular dos cristais líquidos colestéricos. Os planos são igualmente espaçados entre si e cada um representa uma direção preferencial das moléculas descrito pelo diretor n	13
1.10	Diagramas das mesofases esmélicas: (a) esmélica A, (b) esmélica C e (c) esmélica <i>C*</i>	14
1.11	Ilustração de uma molécula anfifílica que contém uma “cabeça” hidrofílica e uma “cauda” hidrofóbica.	15
1.12	Ilustração dos cristais líquidos liotrópicos em uma formação de bicamadas preenchidas por água (solvente) constituindo-se a <i>mesofase lamelar</i>	16

2.1	Diagrama da pressão p versus volume molar v , na qual a pressão p de um gás de- cresce conforme o processo de compressão isotérmica, correspondendo a uma transição de fase de primeira ordem. Aqui $p = -\frac{\partial f}{\partial v}$ e p^* é a pressão de vapor.	21
2.2	Diagrama da temperatura T versus entropia molar s , em que a temperatura é dada por $T = \frac{\partial h}{\partial s}$ e T^* é chamada de temperatura de vapor. A isobárica na linha de conjugação indica também uma transição de primeira ordem.	23
2.3	Energia livre de Helmholtz molar f versus volume molar v . A Fig. 2.1 corres- ponde a taxa de variação de f em relação a v calculada a partir deste diagrama.	24
2.4	Entalpia molar h versus entropia molar s . A Fig. 2.2 corresponde a taxa de variação de h em relação a s calculada a partir deste diagrama.	25
2.5	Gráfico da capacidade térmica por temperatura confeccionado a partir dos ex- perimentos de Keesom, em 1932, com hélio líquido [16]. A curva neste gráfico se assemelha bastante a letra grega λ	26
2.6	Série de transições de fases de diferentes simetrias, conforme o decrescimento da temperatura ($T < T_2 < T_1$). Com a diminuição da simetria de cada fase, novos parâmetros de ordem são introduzidos, por exemplo, η_1, η_2 , etc.	28
2.7	Comportamento do coeficiente $A(T)$ associado ao termo quadrático em η na expansão da energia livre de Helmholtz molar mostrado na Eq.(2.33). Na Fig. (a) está representada a energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem delimitando o coeficiente $A(T)$ para fase de alta simetria ($A > 0$) e para fase de baixa simetria ($A < 0$) . Na Fig. (b) está ilustrado o coeficiente A versus temperatura T . Note que há mudança de sinal de $A(T)$ na temperatura de transição $T = T_C$	30
2.8	Energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem para $T < T_C$ (fase menos simétrica), no caso em que $B = 0$, na solução para o parâmetro de ordem η	32
2.9	Energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem para $T > T_C$, ilustrada em (a), e para $T = T_C$ ilustrada em (b). Em ambas as figuras $\mathcal{F}(T, \eta)$ é função convexa de η possuindo mínimos em $\eta = 0$, quando $B = 0$	32
2.10	Gráficos da energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem para as transições de fase descontínuas ou de primeira ordem quando o coeficiente B associado ao termo cúbico em η é considerado na expansão de Landau.	33

2.11	Elipsóide de revolução representando uma molécula de CLN com eixo molecular longo definido pelo vetor \mathbf{a}	34
2.12	Dispersão do vetor unitário \mathbf{a} em torno do diretor \mathbf{n}	35
2.13	Ilustração do elemento de volume de uma amostra líquido-cristalina esférica em termos do ângulo sólido.	36
2.14	Parâmetro de ordem dependente da temperatura no modelo de Landau-de Gennes. Próximo a transição N-I a temperatura $T_{N-I} \simeq T_c$ como usualmente considerada pelos experimentais [21].	42
2.15	Parâmetro de ordem versus temperatura dada em $^{\circ}\text{C}$ para o CLN 5CB. De acordo com o modelo descrito pela Fig. 2.14, os valores dos parâmetros de ordem são dados por $S^* = 0,6$, $S = 0,4$ e $S^\dagger = 0,3$ com suas respectivas temperaturas críticas $T_c^* = 22,7^{\circ}\text{C}$, $T_c = 33,7^{\circ}\text{C}$ (temperatura de transição) e $T_c^\dagger = 35,3^{\circ}\text{C}$ [21].	43
2.16	Sequência das fases observadas conforme o processo de resfriamento de uma amostra líquido-cristalina com as temperaturas críticas em torno da transição N-I.	43
2.17	Ilustração da assimetria na densidade de energia livre de Landau-de Gennes quando o coeficiente B associado ao termo cúbico do parâmetro de ordem S não é desconsiderado. Para $T > T_c^\dagger$ a fase isotrópica é estável ($S = 0$). Em $T = T_c$, as fases isotrópica metaestável ($S = 0$) e nemática estável ($S \neq 0$) estão separadas por uma barreira. Para $T < T_c^*$, a fase isotrópica é instável enquanto a fase nemática é estável [4, 30].	44
3.1	Ilustração das moléculas de CLN limitadas pelo volume de interação (linhas pontilhadas) próximas à uma superfície. O potencial de interação de Barbero e Evangelista descreve a parte incompleta do volume de interação das moléculas causada pela presença da superfície.	52
3.2	Ilustração gráfica da situação de ancoramento forte com uma pequena variação na função $g(z)$ e com condições de contorno fixas.	53
3.3	Ilustração gráfica da situação de ancoramento fraco com variação na função $g(z)$ e com condições de contorno não fixas (veja Eq.(3.27)).	55
3.4	Parâmetro de ordem de superfície S_0 em função da temperatura $T - T_k^0$ para vários valores de g em uma amostra planar semi-infinita contendo CLN PCB. .	60

3.5	Parâmetros de ordem S_0 e S_b em função da temperatura com $g = 0,008$. As curvas de transição de fase são ilustradas para várias espessuras da amostra. A partir de $D/\xi_0 = 15$, as transições tanto de S_0 quanto para S_b passam a ser de segunda ordem [5].	62
3.6	Parâmetros de ordem S_0 e S_b em função da temperatura com $g = 0,012$. As curvas de transição de fase também são ilustradas para várias espessuras da amostra. A partir de $D/\xi_0 = 25$, as transições tanto de S_0 quanto para S_b passam a ser de segunda ordem [5].	63
3.7	Ilustração da amostra líquido-cristalina cilíndrica de raio R e comprimento l . O parâmetro de ordem é descrito como uma função da coordenada r , $S(r)$, pois devido a sua simetria rotacional e translacional, não há dependência em relação às respectivas coordenadas ϕ e z	65
4.1	Amostra cilíndrica concêntrica a ser simulada com raios dos cilindros interno e externo iguais a r_1 e r_2 , respectivamente. Na figura (a) está representada a situação de ancoramento radial, no entanto, na figura (b) a situação representada é a de ancoramento longitudinal.	74
4.2	Comportamento do parâmetro de ordem em relação às diferentes espessuras da amostra cilíndrica concêntrica com temperaturas distintas dadas por: (a) $T_R = 1,05$, (b) $T_R = 1,15$, (c) $T_R = 1,20$ e (d) $T_R = 1,50$. O ancoramento radial é considerado para os presentes resultados.	77
4.3	Perfil do parâmetro de ordem P_{2R} conforme a temperatura T_R ilustrada para vários valores da distância r , a partir do centro do cilindro. Em (a) o raio do cilindro interno é dado por $r_1 = 4$, em (b) $r_1 = 12$, em (c) $r_1 = 24$ e em (d) $r_1 = 38$. Note que, próximo às superfícies onde é considerado o ancoramento radial, as curvas das transições de fase são mais suaves e de características contínuas.	78
4.4	Os gráficos (a), (b) e (c) representam o comportamento da energia U em função da temperatura T_R para diferentes valores r_1 . Na figura (d), em que $r_1 = 4$, está demonstrada a capacidade térmica a volume constante C_V para as distâncias $r = 5, 29$ e 47 , a partir do centro da amostra.	79

4.5	Perfil do parâmetro de ordem em relação às diferentes espessuras da amostra cilíndrica concêntrica com temperaturas distintas dadas por: (a) $T_R = 1, 05$, (b) $T_R = 1, 10$, (c) $T_R = 1, 15$ e (d) $T_R = 1, 20$. O ancoramento considerado está ao longo da direção z para os presentes resultados.	80
4.6	Comportamento do parâmetro de ordem P_{2R} em relação a temperatura T_R para vários valores de r . Novamente em (a) o raio do cilindro interno é dado por $r_1 = 4$, em (b) $r_1 = 12$, em (c) $r_1 = 24$ e em (d) $r_1 = 38$. Próximo às superfícies, onde é considerado o ancoramento longitudinal, as curvas das transições de fase são mais suaves e, em algumas situações no volume da amostra, há transições de fase descontínuas.	81
4.7	Os gráficos (a), (b) e (c) representam o comportamento da energia U em função da temperatura T_R para diferentes valores r_1 . Na figura (d), em que $r_1 = 4$, também está demonstrada a capacidade térmica a volume constante C_V para as distâncias $r = 5, 29$ e 47	82
4.8	(a) Ilustração da amostra de CLN cilíndrica concêntrica. (b) A vista de topo da amostra demonstra os raios dos cilindros interno e externo os quais são dados por r_1 e r_2 , respectivamente.	83
4.9	Parâmetro de ordem em função da espessura da amostra delineado a partir dos resultados numéricos. A amostra cilíndrica concêntrica está confinada entre cilindros de raios $r_1 = 1 \times 10^{-7}[\text{cm}]$ e $r_2 = 8 \times 10^{-7}[\text{cm}]$, com $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces da amostra à diferentes temperaturas t	88
4.10	Soluções numéricas de $S(r)$ em função da espessura da amostra. A amostra cilíndrica concêntrica está confinada entre cilindros de raios $r_1 = 1 \times 10^{-7}[\text{cm}]$ e $r_2 = 12 \times 10^{-7}[\text{cm}]$, com $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces da amostra seguindo diferentes temperaturas t	89
4.11	Parâmetro de ordem $S(r)$ obtido a partir dos resultados numéricos, em que a amostra cilíndrica concêntrica está confinada entre cilindros de raios $r_1 = 1 \times 10^{-7}[\text{cm}]$ e $r_2 = 18 \times 10^{-7}[\text{cm}]$, com $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces da amostra para diferentes temperaturas t	90
4.12	Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 8r_1$ em função de t . A magnitude do potencial é dada por $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$	92

4.13	Comportamento dos parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 8r_1$, em função de t com $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$	93
4.14	Comportamento do parâmetro de ordem de volume (S_b) e dos parâmetros de ordem de superfície (S_1 e S_2) em função de t na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 8r_1$, em que nas duas superfícies tem-se $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$	93
4.15	Diferença entre os parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 versus temperatura t na amostra $r_2 = 8r_1$ para diferentes valores de G (dado em $[\text{J}/\text{cm}^2]$).	94
4.16	Comportamento dos parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 12r_1$, em função de t com $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Há pouca discrepância entre S_b , S_1 e S_2 e também as transições de fase N-I são de primeira ordem.	95
4.17	Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 12r_1$ em função de t . A magnitude do potencial é dada por $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ e as transições de fase N-I são contínuas.	95
4.18	Comportamento do parâmetro de ordem de volume (S_b) e dos parâmetros de ordem de superfície (S_1 e S_2) em função de t na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 12r_1$, em que nas duas superfícies tem-se $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Uma maior diferença entre os valores de S_b , S_1 e S_2 é notada.	96
4.19	Diferença entre os parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 conforme a temperatura t na amostra $r_2 = 12r_1$ para diferentes valores de G (dado em $[\text{J}/\text{cm}^2]$).	96
4.20	Comportamento do parâmetro de ordem de volume (S_b) e dos parâmetros de ordem de superfície (S_1 e S_2) em função de t na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$, em que nas duas superfícies tem-se $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Uma pequena diferença entre os parâmetros de ordem pode ser notada. A transição N-I é descontínua em torno da temperatura $t = 1, 2$	97
4.21	Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$ em função de t . A magnitude do potencial nas duas superfícies é dada por $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Há o aumento na discrepância entre os valores de S_b , S_1 e S_2	98

4.22	Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$ em função de t . A magnitude do potencial nas duas superfícies é dada por $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ e, neste caso, a diferença entre os valores de S_b , S_1 e S_2 é ainda maior.	99
4.23	Diferença entre os parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 em relação a temperatura t na amostra $r_2 = 18r_1$. As curvas de δS são plotadas para diferentes valores de G (dado em $[\text{J}/\text{cm}^2]$).	99
A.1	Representação dos polinômios de Legendre de ordem mais baixa	105
B.1	Vetor \vec{x} contido na base canônica \mathbb{R}^3	107
B.2	A figura à esquerda ilustra a tríade de permutações pares $1 - 2 - 3, 2 - 3 - 1$ e $3 - 1 - 2$, enquanto a figura à direita ilustra a tríade de permutações ímpares $1 - 3 - 2, 3 - 2 - 1$ e $2 - 1 - 3$	108
B.3	Ilustração da base canônica $\vec{e}_i - \vec{e}_j - \vec{e}_k$	109
B.4	Ilustração da tríade da base canônica de versores $\hat{i} - \hat{j} - \hat{k}$, ou seja, que segue uma permutação par.	109
B.5	Ilustração da tríade da base canônica de versores $\hat{i} - \hat{k} - \hat{j}$, ou seja, que segue uma permutação ímpar.	110

SUMÁRIO

1	Breve introdução aos cristais líquidos	4
1.1	História dos cristais líquidos	4
1.2	Propriedades e classificações dos cristais líquidos	9
1.2.1	Cristais líquidos poliméricos	10
1.2.2	Cristais líquidos termotrópicos	11
1.2.3	Cristais líquidos liotrópicos	15
2	Transições de fase	17
2.1	Energias livres de um sistema termodinâmico	17
2.1.1	Transição de fase de primeira ordem	20
2.1.2	Transições de fase de segunda ordem	25
2.2	Teoria de Landau	26
2.3	Teoria de Landau-de Gennes	33
2.3.1	Parâmetro de ordem escalar microscópico	34
2.3.2	Parâmetro de ordem macroscópico	37
2.3.3	Equação de Landau-de Gennes	39
3	Determinação do perfil espacial do parâmetro de ordem	45
3.1	Variação espacial do parâmetro de ordem	45
3.2	Método variacional aplicado aos CLN	49
3.2.1	Contribuições de superfície: ancoramento	50
3.2.2	Ancoramento forte	52
3.2.3	Ancoramento fraco	55
3.3	Problemas de transições de fase nemática-isotrópica	56
3.3.1	Amostra nemática planar de espessura semi-infinita	56
3.3.2	Amostra nemática planar com espessura finita	61

3.3.3	Amostra de CLN cilíndrica	64
4	Transições de fase N-I em uma amostra de CLN confinada entre cilindros concêntricos	68
4.1	Métodos computacionais	68
4.1.1	Método de Monte Carlo	69
4.1.2	Distribuição de Boltzmann	69
4.1.3	Algoritmo de Metropolis	71
4.1.4	Modelo de Lebwohl-Lasher	72
4.2	Métodos computacionais aplicados à amostra cilíndrica concêntrica	73
4.2.1	Resultados da simulação computacional	76
4.3	Método variacional aplicado à amostra cilíndrica concêntrica	83
4.3.1	Abordagem da teoria de Landau-de Gennes	85
4.4	Método numérico aplicado à amostra cilíndrica concêntrica	87
4.4.1	Parâmetro de ordem dependente da espessura da amostra	87
4.4.2	Parâmetros de ordem dependentes da temperatura da amostra	91
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
	A Polinômios de Legendre	104
	B Identidades vetoriais e tensoriais	106
	Referências Bibliográficas	114

INTRODUÇÃO

Incluso na classe dos chamados fluídos complexos, os cristais líquidos são fases que alguns materiais podem apresentar, as quais possuem arranjo molecular semelhante aos sólidos cristalinos em conjunto à desordem posicional semelhante aos fluídos isotrópicos. A simetria e o grau de ordenamento das moléculas são os principais fatores que compõem a classificação das mesofases líquido-cristalinas. O aumento ou a diminuição dos graus de liberdade destas moléculas, observados pela simetria de translação e rotação das mesmas, estão estritamente ligados a caracterização das transições de fase, que podem ocorrer pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas de cristais líquidos [1].

Como o objeto de estudo desta dissertação são os cristais líquidos nemáticos, descrito por uma das mais importantes categorias das mesofases líquido-cristalinas, que são os termotrópicos (a outra categoria trata-se dos liotrópicos) no capítulo 1, uma descrição geral das fases dos cristais líquidos e uma breve introdução histórica dos mesmos são abordadas.

O campo de aplicações dos cristais líquidos é vasto, porém os avanços tecnológicos estão cada vez mais voltados a área industrial dos *displays*. Entre eles, se destacam alguns dispositivos eletrônicos, tais como celulares, TV's, computadores, câmeras digitais, entre outros [2]. No entanto, filmes cada vez mais finos contendo cristais líquidos são investigados levando a interação dos materiais líquido-cristalinos com as superfícies das amostras (as quais são confinados) a receberem bastante atenção por parte dos pesquisadores da área. Logo, representados pelas condições de contorno do ponto de vista da teoria elástica, os efeitos de superfície são fenômenos que merecem destaque para uma melhor compreensão dos sistemas líquido-cristalinos [2].

Outro fenômeno observado e que afeta o comportamento dos cristais líquidos, principalmente no que diz respeito a ordem do sistema, é a temperatura. Um dos modelos que aborda o comportamento dos sistemas líquido-cristalinos perante a temperatura é conhecido como teoria de Landau-de Gennes e esta, por sua vez, é discutida no capítulo 2 deste trabalho. Um outro modelo análogo ao de Landau-de Gennes é conhecido como modelo de Maier-Saupe, em que, além de possuir uma abordagem sobre as transições de fase ordenada-desordenada nos cristais líquidos, também é capaz de tratar com clareza as propriedades orientacionais da mesofase nemática [3]. Baseada na teoria de Landau (uma teoria de campo médio), o modelo de Landau-de Gennes é uma teoria efetiva do parâmetro de ordem, pois sua investigação está pautada nas simetrias e graus de liberdade das moléculas que compõem uma amostra de cristal líquido [4]. No presente trabalho, a investigação aborda alguns sistemas contendo cristais líquidos nemáti-

cos uniaxiais, sem a presença de qualquer campo externo aplicado. Entretanto, uma distinção entre as simetrias que o sistema pode oferecer serve para constatar as possíveis transições de fase que podem ocorrer. Como na teoria de Landau-de Gennes estuda-se a descrição energética do sistema próxima a ocorrência das transições de fase, esta torna-se uma teoria efetiva próxima às temperaturas críticas da transição de fase nemática-isotrópica.

No capítulo 3, utiliza-se a equação de Landau-de Gennes expandida em termos do parâmetro de ordem microscópico levando-se em conta as variações espaciais do mesmo, a fim de poder descrever o comportamento das transições de fase e, conseqüentemente, do próprio parâmetro de ordem em amostras planares (finita e semi-infinita), e em uma amostra cilíndrica. Com o auxílio de um potencial de superfície de interação de curto alcance, levado em conta no estudo de transições de fases em amostras líquido-cristalinas proposto por Ping Sheng [5], as investigações nas amostras anteriormente citadas são realizadas por meio do princípio variacional, com o intuito de obter os estados de equilíbrio dos sistemas e, assim, os perfis dos parâmetros de ordem de volume e de superfícies dessas amostras. No entanto, o comportamento desses parâmetros de ordem citados pode ser dado, tanto em função da temperatura, quanto em função do tamanho da amostra em consideração. A magnitude do potencial de interação entre superfície e volume da amostra pode ser outro fator influenciador na ocorrência das transições de fase do sistema [5].

O enfoque do capítulo 4 está voltado à investigação da ocorrência das transições de fase nemática-isotrópica de volume e de superfície em uma amostra de cristal líquido nemático, confinada por dois cilindros concêntricos. A princípio, o problema é tratado por meio de simulações de Monte Carlo, via algoritmo de Metropolis. As simulações computacionais demonstram ser ferramentas extremamente úteis na averiguação termodinâmica dos sistemas em estudo [2, 6], sendo também utilizadas para descrever a organização molecular no interior da amostra simulada conforme as condições impostas pelas superfícies da mesma [2]. A configuração média dos spins ou vetores, que representam os eixos longos das moléculas, é adotada no sistema quando as condições de contorno são estabelecidas, no entanto a interação entre os vetores é correspondida por meio do potencial estabelecido pelo modelo de Lebwohl-Lasher [6, 7]. Logo, os perfis dos parâmetros de ordem (volume e superfície) podem ser delineados próximos às temperaturas de transição de fase nemática-isotrópica.

Os efeitos observados em amostras cilíndricas mostram-se peculiares em relação aos efeitos observados em amostras planares [2, 6, 8]. Em razão da quantidade diferente de moléculas que podem ser encontradas em cada superfície da amostra cilíndrica concêntrica, uma distinção entre os valores dos parâmetros de ordem de superfície pode ser relatada. Ao fim do capítulo 4, com intuito de poder determinar o estado de equilíbrio do sistema dada pela amostra de cristal líquido nemática, confinada entre cilindros concêntricos, a técnica variacional se faz presente. Como a equação de Euler-Lagrange obtida, que rege o sistema, não pode ser resolvida de forma analítica, pois leva em conta todos os termos da equação de Landau-de Gennes expandidos em termos do parâmetro de ordem microscópico, uma alternativa para contornar este impasse é

resolvê-la de forma numérica em conjunto às suas respectivas condições de contorno. As soluções que se obtém nada mais são que os comportamentos dos parâmetros de ordem de volume e superfície, os quais são posteriormente comparados aos resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo.

O último capítulo deste trabalho é dedicado às considerações finais e se encerra com os apêndices A, tratando brevemente acerca dos polinômios de Legendre e B discorrendo sobre uma curta introdução às identidades vetoriais e tensoriais. Os dois apêndices são voltados ao esclarecimento da ordem orientacional em meios nemáticos e auxiliam na construção da equação de densidade de energia livre no formalismo de Landau-de Gennes.

CAPÍTULO 1

BREVE INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Está bem claro que a história ao longo da produção científica sobre um tema qualquer é construída a cada dia que passa. No caso da história dos cristais líquidos, isto não é uma exceção. Porém, contá-la ao “pé da letra”, desde seus primórdios até os dias atuais, gastaria a energia do leitor desviando-o do propósito do trabalho. No entanto, não menosprezando os fatos importantíssimos que permearam a solidificação da área dos cristais líquidos, muito menos a história que ainda hoje está sendo construída, nas próximas seções uma breve descrição é realizada acerca do começo das observações de materiais anisotrópicos, das principais contribuições sobre os sistemas líquido-cristalinos ao longo da história, bem como suas principais características e classificações.

1.1 História dos cristais líquidos

A primeira observação de fluidos que apresentam anisotropia estrutural é concedida ao botânico e bioquímico Friedrich Kornelius Reinitzer (1858-1927) no ano de 1888 [9]. No entanto, a primeira documentação científica de fluidos com esta característica é atribuída ao médico alemão Rudolph Ludwing Carl Virchow pelos seus trabalhos sobre a *mielina*, uma substância lipídica presente nos neurônios e que é dissolvida em água [10]. Posteriormente, em 1856, o médico Dr. Christof Freiherr von Mettenheimer relatou os estudos sobre a *mielina* iniciados por Virchow em trabalhos científicos.

Reinitzer, cujo retrato está ilustrado na Fig.1.1, trabalhou como assistente do professor Weiss no Instituto de Fisiologia Vegetal da Universidade Alemã de Praga, na época pertencente ao Império Austro-Húngaro [9]. O interesse de Reinitzer naquele momento era na determinação da fórmula química do colesterol provindo de cenouras. A investigação de Reinitzer foi de encontro ao que outros pesquisadores como Rayman, Löbisch e Planar haviam observado ao esfriar os derivados do colesterol a temperaturas um pouco acima do seu ponto de solidificação.



Figura 1.1: Retrato do botânico e bioquímico austríaco Friedrich Kornelius Reinitzer (1858-1927). Suas investigações sobre o *benzoato de colesterilo* tornaram possível a descoberta dos cristais líquidos¹.

Um dos efeitos causados nos compostos era a cromaticidade, fenômeno que Reinitzer constatou na solidificação do *benzoato de colesterilo*. Além do mais, na constatação dos compostos do botânico havia a formação de cristais a baixas temperaturas e quando esses eram aquecidos causava a sua transformação em líquidos a temperaturas bem definidas, sendo todas elas reproduzíveis [9]. Com o esfriamento do líquido, Reinitzer pôde analisar a cristalização do mesmo com temperatura igual a que havia se fundido. O botânico e bioquímico averiguou o ponto de fusão entre a transição dos estados sólido e líquido do composto considerado. O que era peculiar acerca do *benzoato de colesterilo* é que este composto apresentava dois pontos de fusão, um a $145,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando o sólido era transformado em um líquido turvo e outro a $178,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando o mesmo líquido se tornava transparente [10].

O que surpreendera Reinitzer fora a reversibilidade em que os estados poderiam ser encontrados, pois ao esfriar o *benzoato de colesterilo* havia a reproduzibilidade dos mesmos estados antes observados. No entanto, uma coloração bastante rica pôde ser observada na vizinhança dos dois pontos de transição. A constatação de Reinitzer resultou em um fenômeno de natureza física ao invés de natureza química, o que o fez escrever ao cristalógrafo Otto Lehmann (1855-1922), assistente do professor Wüllner na Escola Politécnica de Aachen [9, 10]. Possivelmente trocando amostras e correspondências entre si, Reinitzer e Lehmann foram os pioneiros a estudarem de forma mútua os cristais líquidos, mesmo se tratando de um material que havia muito por esclarecer. Após Lehmann comunicar Reinitzer sobre a aparição de cristalinos em um fluido turvo e intermédio, Reinitzer considerou a informação importante o suficiente a ponto de render uma publicação e em maio de 1888 o primeiro artigo intitulado *Contribuições para*

¹Figura adaptada de *Fluidos Fora da Lei. A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*, Sluckin, T. J., 2006, p. 44.

*o estudo do colesterol*² foi publicado a respeito do fenômeno peculiar em colesteróis. A partir desse ponto, Lehmann continuou com as investigações, pois Reinitzer não mais contribuiu para grandes esclarecimento do fenômeno [9–11].

Na Fig.1.2, está ilustrado o retrato de Otto Lehmann utilizando seu aparato, o microscópio de luz polarizada. Nascido em Constança na Alemanha, Lehmann era filho de um microscopista amador com quem aprendeu as técnicas com os microscópios e que, posteriormente, colocou em prática em uma carreira cristalográfica.



Figura 1.2: Retrato do cristalógrafo Otto Lehmann (1855-1922) utilizando seu microscópio de luz polarizada que ele mesmo construiu³ [9].

Com o microscópio de luz polarizada e as amostras de Reinitzer, Lehmann pôde contemplar o comportamento óptico e físico-químico das fases dos cristais líquidos. Em seguida, com seus estudos, Lehmann publicou uma série de artigos entre os anos de 1890 e 1900, tratando de investigações em vários outros materiais que mantinham o comportamento peculiar, bem como o próprio *benzoato de colesterilo* que apresentava até três pontos de fusões diferentes [9]. Lehmann chamou uma das fases encontradas de *Fliessende Krystalle* (cristais que fluem) ou *Schleimig flüssige Krystalle* (cristais líquidos viscosos). Cristais líquidos que fluem é o tema que foi pertencente ao seu primeiro artigo publicado em 1889 na Revista de Química-Física (*Zeitschrift für Physicalische Chemie*), volume 4, páginas 462-472 [9]. Em seguida, há uma reprodução, em português, do parágrafo inicial deste mesmo artigo:

²Que em alemão é escrito como: *Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*.

³Figura adaptada de *Fluidos Fora da Lei. A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*, Sluckin, T. J., 2006, p. 52.

Sobre os cristais que fluem

Por O. Lehmann

(Incluindo a Tabela III e 3 ilustrações)

Cristais que fluem! Não estaremos aqui perante uma contradição dos termos? Pois o leitor poderia legitimamente interrogar-se como há-de um cristal, que habitualmente concebemos como um sistema molecular rígido e bem ordenado, ser capaz dos estados de movimento internos e externos a que nos fluidos chamamos “fluir”, habituados como estamos a explicar tais estados como devendo-se às miríades de translações e rotações de que as moléculas, graças ao seu estado térmico, se encontram animadas, e que as levam a entrecruzar-se perpetuamente?

No entanto, para a outra fase, Lehmann chamou de *Krystalline Flüssigkeit* ou *Tropfbar flüssige Krystalle* (cristais líquidos que formam gotas) de aparência turva e observada a uma temperatura maior do que os cristais líquidos viscosos, que eram transparentes e apresentavam cristalinidade. Na Fig. 1.3, há uma representação dos cristais líquidos viscosos observados ao microscópio de luz polarizada [9].

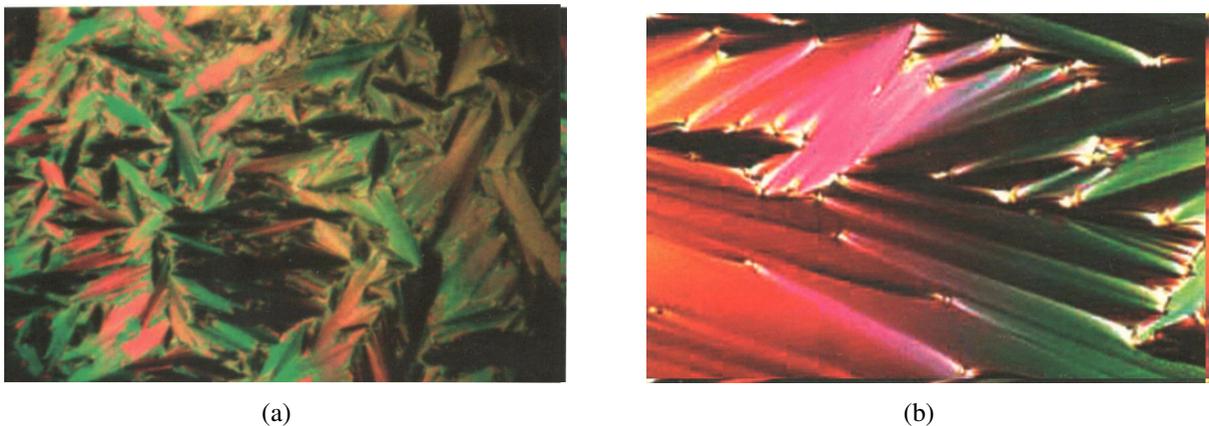


Figura 1.3: Cristais líquidos viscosos vistos ao microscópio de luz polarizada. A aparição de cristalinidade é notada nas duas ilustrações⁴.

Os cristais líquidos que formavam gotas possuíam uma propriedade atrelada ao estado sólido conhecida como *birrefringência*. Sabe-se que, em maior parte, as ondas luminosas apresentam uma mistura de polarizações, no entanto podem apresentar uma polarização em uma certa direção bem definida. Ao penetrarem nos sólidos, as ondas luminosas podem ser refratadas de formas diferentes, pois as ondas de polarizações devem percorrer velocidades diferentes. De forma mais precisa, as ondas de polarizações devem ser divididas em dois feixes de luz (ondas ordinária e extraordinária), ou seja, que refratam a luz duas vezes. Esses materiais que apresentam este tipo de propriedade são denominados materiais birrefringentes [9].

⁴Figura adaptada de *Fluidos Fora da Lei. A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*, Sluckin, T. J., 2006, p. 57.

Como na época (final do século XIX), a birrefringência era observada na maioria das substâncias cristalinas, Lehmann, mesmo com seu microscópio de luz polarizada hesitou, a princípio, quanto à nomenclatura da substância que investigara. Considerando a responsabilidade de Lehmann naquele período, era inevitável o conflito em proclamar o nome de cristais líquidos, sabendo que o que se conhecia até ali eram materiais que apresentavam apenas três fases: gás, líquido e sólido. Entretanto, como o líquido tanto investigado por Lehmann apresentava característica de sólidos, como birrefringência, causada pela anisotropia na estrutura em conjunto ao posicionamento e ordenamento das moléculas, e ainda insistia em fluir [10], com muito grau Lehmann consagrou em 1900 o material com um nome apropriado: cristais líquidos (*flüssige Krystalle*).

As investigações acerca dos cristais líquidos continuaram a crescer, não só com Lehmann, mas logo no início do século XX outro cristalógrafo, o francês George Friedel (1865-1933), que conduzia diversos experimentos com os cristais líquidos, se destacou nas suas investigações. Além disso, Friedel propôs a primeira classificação dos cristais líquidos baseada nas formas de ordenamento de suas moléculas [11]. Friedel tentou modificar a terminologia “cristal líquido” utilizada por Lehmann, até iniciando uma discussão com o próprio, mas que não foi correspondida devido o falecimento de Lehmann. No entanto, Friedel não foi bem sucedido, pois estava consagrada e difundida a intitulação “cristal líquido” desde o final do século XIX [10].

Uma base matemática foi desenvolvida em 1933 por Carl Wihelm Oseen e Hans Zöcher para descrever os fenômenos de elasticidade em cristais líquidos. Em 1958, esta mesma base matemática desenvolvida por Oseen e Zöcher foi aprimorada por Frederick Charles Frank da Inglaterra, consolidando a teoria elástica do contínuo, em que consagra-se a energia livre elástica de Frank [11].

É claro que outros grandes pesquisadores participaram de forma assídua no decorrer dos anos ao investigarem os cristais líquidos. No entanto, neste trabalho um pesquisador que merece destaque pelos seus trabalhos acerca dos sistemas líquido-cristalinos é o físico teórico francês Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007). Seu retrato está ilustrado na Fig.1.4. P. G. de Gennes recebeu o prêmio Nobel de Física em 1991 por investigar os métodos utilizados para estudar os fenômenos de ordenação em sistemas simples e que poderiam ser generalizados para formas mais complexas da matéria, em particular, os polímeros e os cristais líquidos [11].



Figura 1.4: Retrato de Pierre-Gilles de Gennes⁵(1932-2007), físico teórico vencedor do prêmio Nobel de Física em 1991.

No capítulo seguinte, uma atenção maior é dada à sua teoria, a teoria de Landau-de Gennes para fenômenos de transição em cristais líquidos, construída a partir dos estudos de Lev Davidovich Landau (1908-1968) sobre as propriedades de simetrias contidas nos cristais. Mas antes, uma breve descrição sobre as classificações dos cristais líquidos é realizada na próxima seção.

1.2 Propriedades e classificações dos cristais líquidos

Com um breve estudo da etimologia das palavras cristal e líquido, e outras palavras ligadas às mesmas, mesmo que sucintamente, uma definição para os materiais que apresentam as propriedades peculiares de sólido e líquido, simultaneamente, pode ser realizada. “Líquido” é uma palavra que deriva do latim *liquidus* e exprime a palavra “fluidez” [9]. Qualquer ação sobre os líquidos é capaz de colocá-los em movimento (ato de fluir), ou então, de deformá-los. Por outro lado, a etimologia da palavra “cristal” é um pouco mais interessante. Cristal possui origem na palavra grega *χρυσειν*, que expressa o verbo “reluzir”, da qual os gregos puderam extrair a palavra “ouro” (*χρυσος*) e a frase “aquilo que reluz” (*κρυσταλλος*) [9]. O segundo exemplo se assemelha à etimologia da palavra “gelo”, em que os gregos aderiram a palavra “cristalino” (*κρυσταλλινος*) ou o “sólido que reluz” nas suas definições. Os sólidos cristalinos são capazes de preservarem a sua forma e são estruturados em configurações regulares. Além disso, fragmentam-se com facilidade e são propícios a transmitirem luz como uma fonte secundária.

A palavra *anisotropia*, característica dos sólidos cristalinos, tem sua etimologia em uma junção de elementos gregos. O prefixo *a/an* ($\alpha/\alpha\nu$) significa negação à alguma coisa, em parte, o elemento *iso* (*ισο*) quer dizer “igual” e o último elemento *trope* (*τροπη*) expressa a palavra

⁵Disponível em: <<http://www.nndb.com/people/816/000099519/>>. Acesso em: 4 de fevereiro de 2017.

“direção”. Portanto, um sólido cristalino possui o comportamento físico da matéria que varia com a direção, pois a simetria dos materiais cristalinos manifesta-se por meio da anisotropia, em razão de as moléculas que o compõe devem estar próximas entre si (de maneira relativa) [11].

A ordem orientacional e posicional dos líquidos isotrópicos em relação aos cristais líquidos é muito menor, uma vez que os líquidos são sujeitos a não apresentarem nenhuma ordem preferencial. No entanto, os mesmos tipos de ordens estudadas (orientacional e posicional) são maiores quando comparados os sólidos cristalinos aos cristais líquidos.

Os cristais líquidos devem ser classificados quanto à sua simetria (estruturas em que as moléculas se encontram no meio cristalino) e quanto à ordem molecular (o grau de ordenamento) [12].

No que diz respeito a estrutura dos cristais líquidos, três classes são consideradas: os cristais líquidos termotrópicos, os cristais líquidos liotrópicos e os cristais líquidos poliméricos. Cada classe possui parâmetros diferentes, que auxiliam na identificação das transições entre as diversas mesofases que cada uma pode apresentar [12]. Em relação à ordem molecular que os cristais líquidos apresentam, as mais comuns são conhecidas como: cristais líquidos nemáticos, cristais líquidos colestéricos e cristais líquidos esméticos.

Em seguida, de maneira concisa, as classificações dos cristais líquidos são apresentadas.

1.2.1 Cristais líquidos poliméricos

Os cristais líquidos poliméricos, também conhecidos como cristais líquidos dispersos em polímeros, têm sua estrutura molecular formada por *monômeros* [10]. Ou seja, as microgotas de cristais líquidos devem estar dispersas em uma matriz polimérica, i.e., em uma cadeia de pequenas moléculas que são capazes de formar uma molécula maior [12].

Os cristais líquidos poliméricos se dividem em três formas de constituição, de acordo com o grau de flexibilidade e arranjo molecular [10]. A flexibilidade maior é encontrada em polímeros do tipo *Vinyl*, no entanto os cristais líquidos poliméricos conhecidos como *Dupont Kevlar* são de um tipo semi-flexível e a maior rigidez (menor flexibilidade) pode ser detectada em cristais líquidos que possuem *cadeias polipeptídicas*.

As aplicações dos cristais líquidos dispersos em polímeros são fortemente notadas no ramo óptico de mostradores (*displays*) [12]. Nas Figs.1.5 - 1.7, estão representadas as três classes de cristais líquidos poliméricos anteriormente citadas.

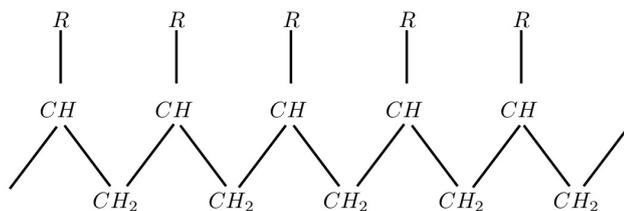
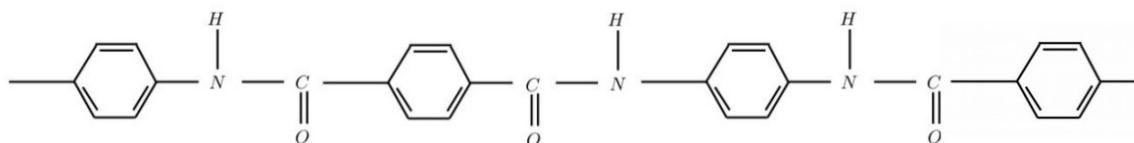
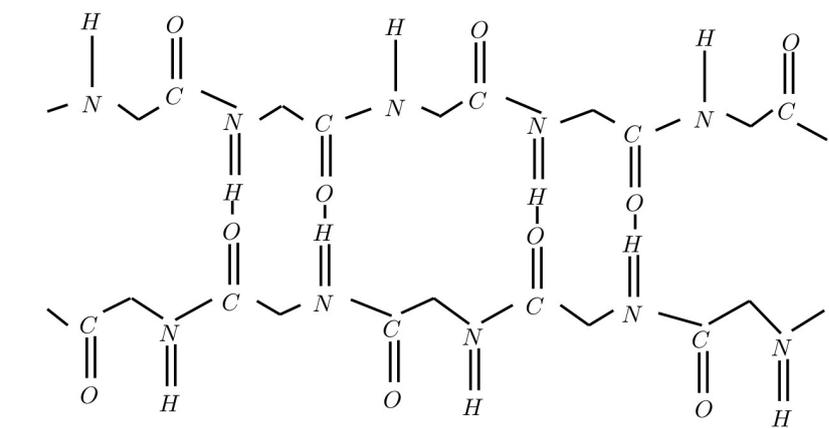


Figura 1.5: Fórmula estrutural plana do cristal líquido polimérico do tipo *Vinyl*.

Figura 1.6: Fórmula estrutural plana do polímero *Kevlar* [10].Figura 1.7: Fórmula estrutural plana do cristal líquido polimérico constituído por *cadeias polipeptídicas*.

Nas seções seguintes, as duas principais classificações dos cristais líquidos, os termotrópicos e os liotrópicos, respectivamente, são discutidos também de maneira sucinta.

1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser constituídos, usualmente, por moléculas anisométricas orgânicas de duas maneiras: ou alongadas, ou em forma de discos [11]. Os termotrópicos estão classificados em certas mesofases, por exemplo, as mesofases nemáticas calamítica e discótica, a colestérica, a *twist-bend* (mais recente), a esmética, as *blue phases* e a isotrópica. Nesta seção, destaque-se as três principais mesofases no estudo das classificações dos cristais líquidos termotrópicos são destacadas: as mesofases nemática, colestérica e esmética. Os parâmetros determinantes nas transições de fases dos cristais líquidos termotrópicos são a temperatura e a pressão [12].

O presente trabalho se desenvolve dispondo como objeto de estudo umas das principais classificações dos cristais líquidos termotrópicos, a mesofase nemática (uniaxial). No entanto, uma breve discussão sobre essas principais mesofases dos termotrópicos é realizada na seção seguinte. Esta mesma discussão pode ser estendida para os cristais líquidos liotrópicos, pois as moléculas não são distinguidas entre os termotrópicos e os liotrópicos. Portanto, as moléculas dos cristais líquidos termotrópicos são subentendidas como aglomerados de moléculas anfífilas nos cristais líquidos liotrópicos, também conhecidas por *micelas* [10].

Devido a estabilidade química dos termotrópicos, há uma extensa lista de aplicações que pode ser mencionada, por exemplo, mostradores (*displays*) de TV's, celulares, relógios, computadores, etc. Portanto, de maneira experimental, a textura das amostras de cristais líquidos termotrópicos deve ser o fator crucial de reconhecimento das fases, pois é um efeito visual obtido quando a amostra é submetida à luz branca e observada entre polarizadores cruzados, levando a constatação de imagens ricas em coloração graças aos efeitos de birrefringência dos cristais líquidos [10, 12].

Mesofase nemática

Dando prioridade a semelhança das moléculas anisométricas orgânicas de cristais líquidos termotrópicos a bastões, i.e., considerando a mesofase nemática constituída de moléculas alongadas (calamíticas), as principais características notadas nesta mesofase são uma ordem orientacional de longo alcance e a não representatividade, por parte das moléculas, de uma ordem posicional de longo alcance. No que diz respeito à ordem orientacional de longo alcance, percebe-se que o eixo longo das moléculas tende a se alinhar ao longo de uma direção preferencial [10, 12]. Contudo, de maneira aleatória, os centros de massas das moléculas são espalhados e a correlação de suas posições perante às moléculas vizinhas — assim como em um cristal líquido isotrópico —, variam no tempo devido à difusão [10]. Logo, isto explicita a razão das moléculas na mesofase nemática não apresentarem ordem posicional de longo alcance.

Na realidade, a organização das moléculas está relacionada em como elas se orientam. Em média, as moléculas na mesofase nemática se orientam paralelamente em uma direção comum e esta, por sua vez, pode ser representada por um vetor unitário denominado diretor \mathbf{n} [12]. Uma ilustração desta orientação na mesofase nemática é realizada na Fig.1.8. Além do mais, na mesofase nemática os estados representados pelos diretores \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são indistinguíveis.

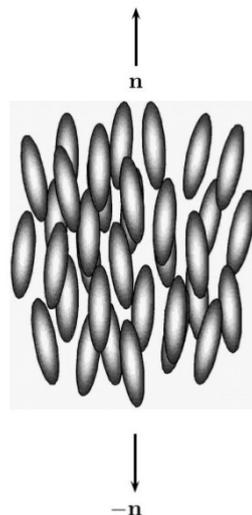


Figura 1.8: Ilustração das moléculas calamíticas em uma mesofase nemática, em que elas tendem a se alinhar paralelamente à direção do vetor \mathbf{n} . Além disso, há a indistinguibilidade dos estados \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ nesta mesofase.

Ao estender-se em grandes distâncias, a organização das moléculas é maior se comparada ao próprio tamanho das moléculas [10], ao contrário do que se observa em líquidos isotrópicos. Macroscopicamente, a característica anisotrópica dos cristais líquidos é considerada local e a direção do diretor \mathbf{n} deve variar de maneira gradual de região a região, em uma amostra líquido-cristalina julgada de forma mais realística.

Mesofase colestérica

Assim como descrito na mesofase nemática, na mesofase colestérica é também constatada a ordem orientacional de longo alcance e a ausência da ordem posicional dos centros de massas das moléculas que constituem esta mesofase. A mesofase colestérica demonstra organização em uma estrutura helicoidal [10]. Os colestéricos também são conhecidos como uma mesofase *quiral*⁶, pois se assemelham aos nemáticos girados em torno de um eixo perpendicular ao diretor \mathbf{n} , como representado na Fig.1.9.

Os colestéricos são conhecidos pela sua estrutura disposta de forma periódica, razão esta que está estritamente ligada a quiralidade das moléculas [10]. Os cristais líquidos nemáticos são definidos como cristais líquidos de periodicidade igual a zero [1]. Logo, entende-se que a mesofase nemática é uma mesofase colestérica, sem apresentar qualquer tipo de torção na direção do diretor \mathbf{n} . Portanto, a orientação do diretor deve variar regularmente ao longo do meio líquido-cristalino em uma mesofase colestérica, diferentemente do que ocorre na mesofase nemática [12].

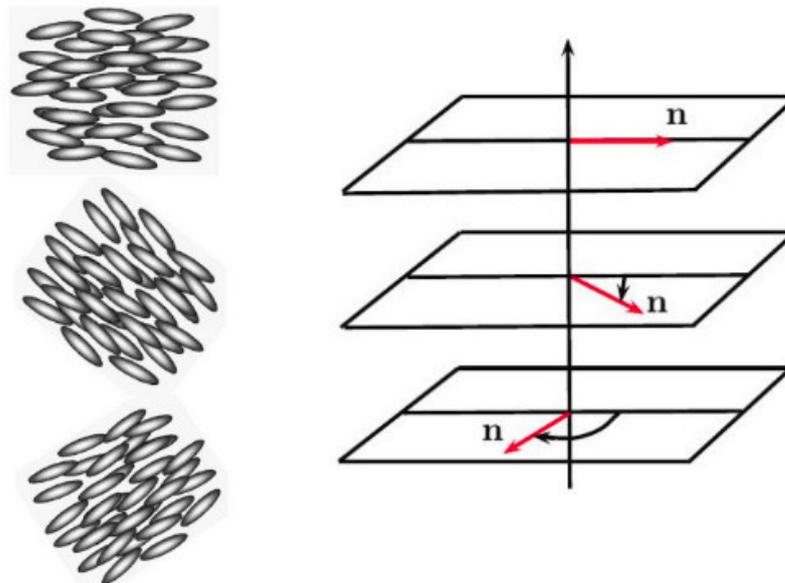


Figura 1.9: Esquemática da estrutura molecular dos cristais líquidos colestéricos. Os planos são igualmente espaçados entre si e cada um representa uma direção preferencial das moléculas descrito pelo diretor \mathbf{n} .

⁶Quiralidade é a descrição que é dada a um objeto ou sistema que não pode ser sobreposto à sua imagem especular, e.g., a propriedade assimétrica da mão.

Como mostrado na Fig.1.9, além da orientação preferencial das moléculas em uma direção comum descrita por \mathbf{n} , as moléculas contidas nos planos tendem a se orientar sempre em uma direção paralela ao plano anterior à torção. A distância entre dois planos consecutivos chama-se “passo de colestérico” [12]. Em experimentos, o controle do passo do colestérico pode ser realizado por meio da variação de temperatura, ou por meio da aplicação de um campo externo, como o campo eletromagnético.

Mesofase esmética

A mesofase esmética ocorre a determinadas temperaturas abaixo da mesofase nemática, ou seja, é uma mesofase, do ponto de vista estrutural, mais organizada [12]. Nos cristais líquidos esméticos, os centros de massas das moléculas, em média, se arranjam (ou se ordenam) em camadas sobrepostas umas às outras, sendo estas, igualmente espaçadas entre si. Logo, nos esméticos, ao contrário dos nemáticos, constata-se uma ordem posicional de longo alcance [10]. No entanto, não existe correlação entre as camadas sobrepostas, isto permite que uma camada deslize sobre a outra [1]. Com flutuações menores, a ordem orientacional nos cristais líquidos esméticos também pode ser definida com os estados \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$.

Na Fig.1.10 estão as representações dos três tipos principais de cristais líquidos esméticos. O primeiro, conhecido como esmético A⁷, tem as moléculas que constituem a mesofase orientadas perpendicularmente com o seu eixo de simetria ao plano das camadas sobrepostas [1].

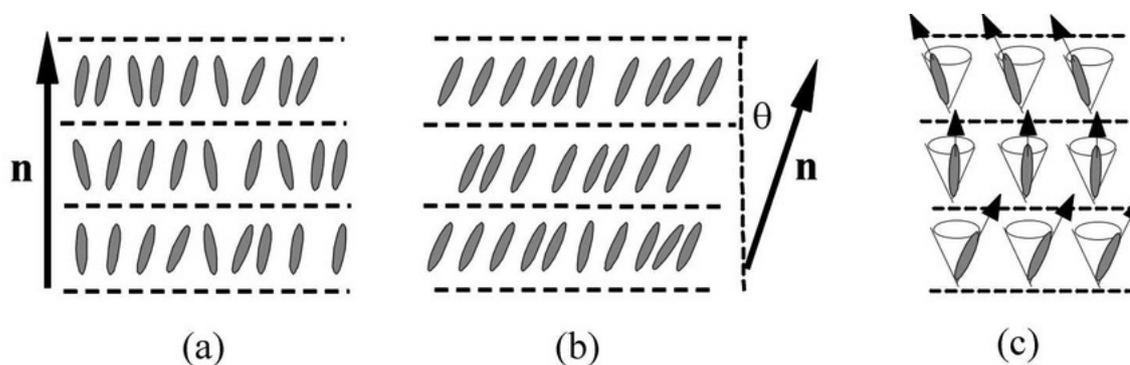


Figura 1.10: Diagramas das mesofases esméticas⁸: (a) esmética A, (b) esmética C e (c) esmética C*.

No entanto, nos esméticos do tipo C, as moléculas possuem um certo grau de inclinação do seu eixo normal em relação ao plano das camadas. O vetor diretor \mathbf{n} indica essa inclinação molecular. Por outro lado, os esméticos do tipo C* possuem moléculas com um certo grau de rotação do diretor \mathbf{n} de forma particular em cada camada considerada [10].

Nos cristais líquidos liotrópicos há uma equivalência da mesofase esmética com a mesofase conhecida como *lamelar*, pois o arranjo estrutural nesta mesofase também é dado por planos

⁷Reconhecido primeiramente pelo cristalógrafo francês George Fridel [9].

⁸Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/250985743_Cristais_liquidos_um_sistema_complexo_de_simples_aplicacao/figures?lo=1>. Acesso em: 8 de fevereiro de 2017.

de camadas [10, 12]. A seguir, na próxima seção, uma breve descrição dos cristais líquidos liotrópicos é realizada.

1.2.3 Cristais líquidos liotrópicos

De forma geral, os cristais líquidos liotrópicos são obtidos a partir da dissolução de um composto em algum solvente ou surfactante, i.e., a partir de uma mistura. As misturas mais conhecidas são as binárias e as ternárias. Esta última envolve uma mistura entre água, álcool e um sal constituído por moléculas *anfifílicas*. As moléculas anfifílicas são moléculas que apresentam uma parte hidrofílica (“cabeça” carbônica polar) que interage com a água, e uma parte hidrofóbica (“cauda” orgânica apolar) que é insolúvel em água (veja Fig.1.11) [11, 12].

Dos compostos envolvidos na constituição dos cristais líquidos liotrópicos, além da água e do álcool, podem também estar envolvidos os surfactantes. Os surfactantes são agentes de superfície e desempenham o papel de diminuir a tensão superficial de uma solução, por exemplo, os detergentes. Nos cristais líquidos liotrópicos, a variação de concentração dos compostos (por exemplo, solventes) altera as propriedades físicas da amostra, e é o fator crucial na determinação da fase [12]. No entanto, além das variações na concentração dos compostos anfifílicos, no que diz respeito as transições de fase, as variações de temperatura e pressão também devem ser levadas em conta [10].

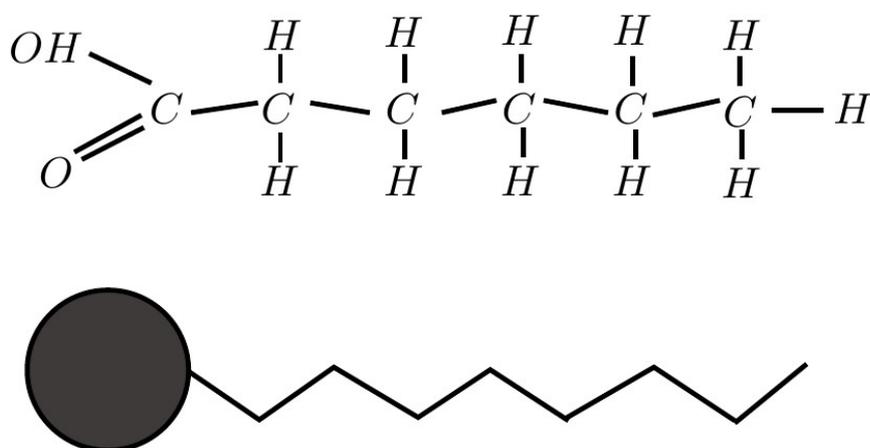


Figura 1.11: Ilustração de uma molécula anfifílica que contém uma “cabeça” hidrofílica e uma “cauda” hidrofóbica.

As moléculas anfifílicas, quando diluídas em solventes, devido a sua bipolaridade e o incremento na concentração de surfactantes excedendo uma certa criticidade, acabam formando aglomerados de moléculas denominados *micelas* e estas, por sua vez, podem assumir variadas formas e dimensões [10–12].

Assim como os cristais líquidos termotrópicos anteriormente citados, os cristais líquidos

liotrópicos também possuem mesofases. Entretanto, estas mesofases são classificadas de acordo com as simetrias das micelas formadas de maneira aleatória na solução, quando as moléculas anfifílicas encontram-se dispersas no composto. Ou seja, as estruturas formadas pelas micelas são dependentes da variação da concentração dos solventes [11, 12]. Um dos exemplos é se as micelas formarem estruturas cilíndricas, então, a mesofase constatada deve ser a *mesofase nemática calamítica* (N_C), ou ainda, *mesofase nemática cilíndrica*. Por outro lado, se as micelas se organizarem em forma de discos, a mesofase que pode ser observada é *mesofase nemática discótica* (N_D).

Outros vários tipos de arranjos na forma estrutural das micelas em cristais líquidos liotrópicos podem ser observados. Porém, uma mesofase que desperta interesse em aplicações de cunho biológico, e na área de cosméticos, é a *mesofase lamelar*, pois se assemelha às membranas celulares, em particular às moléculas de lipídio [11]. Na Fig.1.12 está ilustrada a formação de bicamadas da *mesofase lamelar*, tendo a água como solvente.

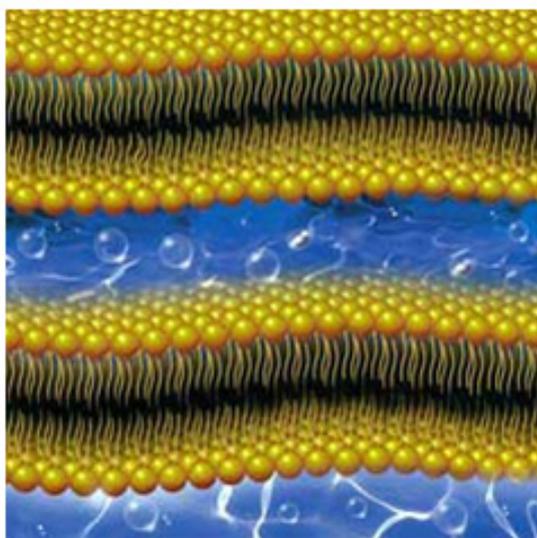


Figura 1.12: Ilustração dos cristais líquidos liotrópicos em uma formação de bicamadas preenchidas por água (solvente) constituindo-se a *mesofase lamelar*⁹.

Vistos quais são os principais parâmetros determinantes na ocorrência das possíveis transições de fase em cada uma das classificações dos cristais líquidos, uma discussão sobre quais tipos e como sucedem as transições de fase (não somente no meio líquido-cristalino) é realizada no capítulo subsequente.

⁹Disponível em: <http://www.volp.com.br/site/br/informativo/BRIJS2_BRIJS21/>. Acesso em: 8 de fevereiro de 2017.

CAPÍTULO 2

TRANSIÇÕES DE FASE

Vários fenômenos termodinâmicos manifestam-se por meio de inúmeras transições de fase e, no caso dos cristais líquidos, isto não é uma exceção. Para melhor entendimento da ocorrência de alguns tipos de transições de fase em um sistema físico, pode-se abordar, a princípio, uma descrição fenomenológica das transições de fase chamada teoria de Landau. A questão chave neste tipo de teoria é determinar quais tipos de simetria que cada fase do sistema físico apresenta, e como estas fases estão relacionadas [13]. Além do mais, a teoria de Landau é uma abordagem de caráter simples e poderoso e dá suporte para descrição de transições de fase em vários modelos, e.g., modelo de Ising, ferromagneto de Heisenberg e inúmeros sistemas cristalinos.

Nos cristais líquidos, uma das transições de fase mais comum, a transição nemática-isotrópica, pode ser investigada com a teoria fenomenológica de Landau-De Gennes, na qual há uma contribuição de Pierre G. de Gennes na teoria de Landau para uma melhor abordagem neste tipo de sistema. Há outras formas de investigações para o mesmo tipo de transição de fase nemática-isotrópica, como é o caso da teoria de Maier-Saupe. Nas próximas seções, algumas considerações acerca da teoria de Landau devem ser feitas, mas primeiramente, uma breve discussão sobre os dois tipos de transições de fase (primeira e segunda ordem) se faz importante para tratar dos fenômenos comumente descritos por uma teoria de Landau.

2.1 Energias livres de um sistema termodinâmico

Considerando uma substância qualquer, é sabido que a mesma pode apresentar-se em diferentes estados de agregação. Por exemplo, em temperaturas elevadas e baixas pressões a substância pode se encontrar na sua forma gasosa. Em baixas temperaturas e altas pressões esta, por sua vez, pode ser encontrada na sua forma sólida. Comumente, em temperaturas e pressões intermediárias, a substância poderá ser encontrada na sua forma líquida. As características principais de uma substância gasosa são sua alta compressibilidade e baixa densidade. Substâncias sólidas e líquidas apresentam baixa compressibilidade e possuem densidade alta ou moderada, diferenciando-se principalmente, pela substância líquida oferecer menos resistência

à deformação do que a substância sólida.

Outra característica marcante dos estados da matéria é observado a nível microscópico, pois a forma de arranjo das moléculas que compõem a substância pode definir se a mesma está em seu estado líquido, gasoso ou sólido [13, 14]. Por exemplo, as moléculas podem possuir muita mobilidade, tanto em um gás, quanto em um líquido, encontrando-se assim, espacialmente desordenadas. Em contraste ao líquido, em um gás, a distância média entre as moléculas e a mobilidade são maiores. Por outro lado, em um sólido, a mobilidade das moléculas é reduzida fazendo com que seus movimentos sejam apenas de curto alcance, o que possibilita ordenamento espacial das moléculas em estruturas regulares (sólidos cristalinos). Como uma substância pode apresentar mais de um tipo de estrutura cristalina, grupos de simetria são encarregados de classificar como as moléculas em um sólido cristalino se arranjam nas chamadas classes cristalinas.

A priori, toda atenção é voltada a estes três estados de agregação da matéria, mas também pode haver outros estados, que surgem devido a complexidade das moléculas que constituem um certo tipo de substância. Como no caso dos cristais líquidos termotrópicos, em que na mesofase nemática as moléculas longas que os constituem favorecem este tipo de estado mais complexo, por possuir ordem orientacional de longo alcance, mas ser destituída de ordenamento posicional, a inversão destas características pode levar os cristais líquidos a um estado isotrópico. Mas a questão é: como isto pode ser alcançado?

Qualitativamente, as transições de fase podem ocorrer quando o estado de equilíbrio de um sistema muda em função de alguns parâmetros impostos externamente, tais como temperatura, pressão, potencial químico, campos elétricos ou magnéticos, etc [15]. Se a restrição do sistema é feita pela temperatura, comumente a fase de maior temperatura será classificada como a desordenada, ou seja, com uma maior simetria em relação a fase de temperatura mais alta. Logo, caso alguma quantidade — pode haver várias — que varia com a temperatura seja observada nas transições, a mesma pode ser considerada parâmetro de ordem da transição de fase, o que auxilia muito na identificação das mudanças de características de um certo sistema.

Após a constatação de uma possível transição de fase em um sistema termodinâmico, é crucial a identificação desta transição de fase: se será de primeira ou de segunda ordem. O físico austríaco Paul Ehrenfest (1880 - 1933) foi um dos pioneiros em classificar as transições de fase baseando-se no comportamento das energias livres termodinâmicas como funções de variáveis termodinâmicas [16]. Para melhor entendimento acerca das classificações das transições de fase, é considerado para uma substância pura qualquer, a descrição de suas propriedades termodinâmicas por meio da energia interna molar $u(s, v)$ como função da entropia molar s e volume molar v . Como a energia interna é uma grandeza extensiva, ou seja, depende da quantidade de material, a sua relação fundamental pode ser também descrita em função do número de mols N da substância como $U(S, V, N)$, mas para o seguinte exemplo a energia interna molar $u(s, v)$ demonstra-se suficiente. A partir da energia interna molar, realizam-se as seguintes transformações de Legendre:

$$f(T) = \min_s \{u(s) - Ts\}, \quad (2.1)$$

$$h(p) = \min_v \{u(v) + pv\}, \quad (2.2)$$

$$g(p) = \min_v \{f(v) + pv\}, \quad (2.3)$$

obtendo respectivamente, os seguintes potenciais termodinâmicos molares: energia livre de Helmholtz descrita como uma função da temperatura T e volume molar v , $f(T, v)$; entalpia $h(s, p)$, descrita como uma função da entropia s e pressão p e energia livre de Gibbs $g(T, p)$, descrita como uma função da temperatura T e pressão p , os quais descrevem, à altura da energia interna molar, as propriedades termodinâmicas de uma substância pura [13, 14].

A primeira energia citada, a energia livre de Helmholtz, contabiliza a parte de energia interna de um sistema que pode ser utilizada em forma de trabalho. Logo, a energia descrita pela Eq.(2.1) pode ser escrita na forma:

$$f(T) = u(s) - Ts, \quad (2.4)$$

e após sua diferenciação é obtida

$$df = du - Tds - sdT, \quad (2.5)$$

e comparando com a relação fundamental na representação da energia interna molar

$$du = Tds - pdv, \quad (2.6)$$

a Eq.(2.5) pode ser reescrita como a relação fundamental na representação da energia livre de Helmholtz molar

$$df = -sdT - pdv, \quad (2.7)$$

permitindo obter suas respectivas equações de estado

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v \quad \text{e} \quad p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T. \quad (2.8)$$

Estas são cruciais na determinação da continuidade, ou não, da sua respectiva energia livre em respeito às variáveis termodinâmicas, i.e., permite ter conhecimento se as derivadas de $f(T, v)$ são contínuas ou descontínuas em relação às variáveis T e v [13, 14]. De forma análoga, o potencial entalpia molar

$$h(p) = u(v) + pv, \quad (2.9)$$

é diferenciado e comparado com a relação fundamental na representação da energia interna

molar (Eq.(2.6)), obtendo-se a relação fundamental na representação da entalpia molar

$$dh = Tds + vdp, \quad (2.10)$$

e assim, suas equações de estado são:

$$T = - \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \quad \text{e} \quad v = - \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s. \quad (2.11)$$

As variações da entalpia estão associadas às energias recebidas por um sistema físico na forma de calor [14]. Para a energia livre de Gibbs molar, tem-se:

$$g(p) = f(v) + pv, \quad (2.12)$$

que por diferenciação e comparação com a Eq.(2.6) é obtida a relação fundamental na representação da energia livre de Gibbs molar

$$dg = -sdT - vdp, \quad (2.13)$$

e suas respectivas equações de estado

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad v = - \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T. \quad (2.14)$$

A energia livre de Gibbs também contabiliza a energia interna de um sistema, que pode ser utilizada na forma de trabalho. No entanto, diferencia-se da energia livre de Helmholtz ao ser considerada em experimentos em laboratórios, pois a pressão levada em conta é difícil de ser variada. Entretanto, para fins computacionais, a energia livre de Helmholtz mostra-se mais apropriada pela simplicidade em realizar os cálculos computacionais à temperaturas constantes.

Há outros potenciais termodinâmicos molares que também podem ser obtidos a partir da energia interna molar, mas os três potenciais mencionados anteriormente são suficientes para uma rápida ilustração da transição de fase de uma substância pura qualquer.

2.1.1 Transição de fase de primeira ordem

Supondo a coexistência do estado líquido de uma substância pura, com seu vapor com pressão mantida constante enquanto recebe gradualmente calor, identifica-se uma transição de fase devido a variação de volume. Dando sequência, o calor recebido gradualmente por esta substância pode transformar parte do líquido em vapor, resultando em um aumento de volume total do sistema que ainda coexiste entre líquido e vapor. Durante este processo, a temperatura permanece inalterada enquanto houver coexistência das fases líquido-vapor [13]. Considerando que as densidades do líquido e do vapor são bem definidas e permanecem constantes, i.e., que cada fase é considerada homogênea, os volumes molares do líquido v_L e do vapor v_G se mantêm constantes. Então, encerra-se a coexistência de fases, caso um certo número de mols N da fase

líquida se transformar em vapor, o que acarreta uma variação do volume, que só ocorre quando o líquido, que tem volume molar menor, se transforma em vapor, e este, possui volume maior, portanto

$$\Delta v = \frac{\Delta V}{N} = v_G - v_L, \quad (2.15)$$

e é correspondente à transformação de um mol da substância no estado líquido em um mol de vapor.

Supondo que uma certa quantidade de gás seja comprimido isotermicamente, a pressão deste gás deve aumentar e seu volume diminuir, até um certo ponto em que o decréscimo do volume não altera a pressão, ou seja, neste ponto, a pressão gradativamente aumentada não se altera mais e esta, por sua vez, é denominada de pressão de vapor p^* . O vapor começará a se condensar e quando completar a total condensação, a pressão deverá voltar a crescer, como demonstrado na Fig. 2.1.

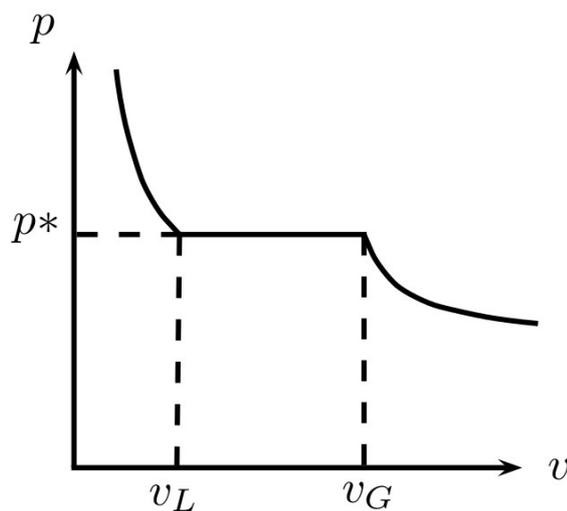


Figura 2.1: Diagrama da pressão p versus volume molar v , na qual a pressão p de um gás decresce conforme o processo de compressão isotérmica, correspondendo a uma transição de fase de primeira ordem. Aqui $p = -\frac{\partial f}{\partial v}$ e p^* é a pressão de vapor.

Enquanto a pressão se manteve inalterada, a transição de fase ao longo de uma isoterma é representada no diagrama p versus volume molar v como um segmento de reta horizontal. Os pontos conjugados (v_L, p^*) e (v_G, p^*) nos extremos do segmento desta reta representam os limiares de coexistência entre as fases líquida e gasosa, e assim, a reta que os une é denominada linha de conjugação [13].

Escolhendo-se um ponto (v, p^*) sobre a linha de conjugação é possível determinar a fração das duas fases em termos do número de mols, N_L e N_G , número de mols do líquido e do gás, respectivamente. Logo, o número de mols total deve ser dado pela seguinte soma

$$N = N_L + N_G, \quad (2.16)$$

e as frações em cada fase em número de mols são r_L e r_G e podem ser obtidas dividindo a Eq.(2.16) resultando em

$$r_L + r_G = 1, \quad (2.17)$$

em que $r_L = \frac{N_L}{N}$ e $r_G = \frac{N_G}{N}$. Sendo assim, é determinada a regra da alavanca

$$v = v_L r_L + v_G r_G, \quad (2.18)$$

uma regra utilizada para encontrar a proporção entre volume molar, entropia molar, etc., e o número de mols de duas fases que estão em equilíbrio. Estas frações em número de mols de uma fase qualquer devem ser proporcionais à distância entre o ponto de consideração da linha de conjugação, por exemplo (v, p^*) , e um ponto de extremo, (v_L, p^*) ou (v_G, p^*) da mesma linha em consideração [13]. A Eq.(2.18) só é possível, pois

$$V = V_L + V_G = v_L r_L N + v_G r_G N, \quad (2.19)$$

com $v = \frac{V}{N}$. Com esta equação em conjunto a Eq.(2.17), as frações em número de mols para a fase líquida e gasosa são reescritas como

$$r_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} \quad \text{e} \quad r_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}. \quad (2.20)$$

Retornando ao ponto em que a substância pura no estado líquido coexiste com seu vapor — cuja pressão deve ser mantida constante — constata-se que o número de mols desta substância em seu estado líquido transformada em vapor é proporcional ao calor latente L_e , ou seja, proporcional a quantidade de calor introduzido para a transformação do líquido em vapor, sem que haja mudança na temperatura. É dada importância em como discrimina-se a forma com que o calor deve ser recebido, pois se há um certo incremento na temperatura ΔT , são as capacidades térmicas isocórica e isobárica, representadas respectivamente por

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad \text{e} \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad (2.21)$$

que devem ser calculadas. Tendo em vista que este processo é isotérmico, a variação de entropia molar deve ser igual ao calor introduzido dividido pela temperatura de coexistência T^* , logo

$$\Delta s = s_G - s_L = \frac{l_e}{T^*}, \quad (2.22)$$

em que $l_e = \frac{L_e}{N}$ é denominado calor latente molar, pois é a quantidade de calor necessário para evaporar um mol do líquido [13], além do mais, s_L e s_G são as entropias molares da fase líquida e gasosa, respectivamente, que permanecem invariantes se a pressão for mantida constante no limiar de coexistência. Sendo assim, para um diagrama da temperatura T versus entropia molar s , a transição de fase (que neste caso ocorre ao longo de uma curva isobárica)

também apresenta uma linha de conjugação, possuindo nas suas extremidades os pontos (s_L, T^*) e (s_G, T^*) indicando os limiares de coexistência líquido-vapor, veja Fig. 2.2.

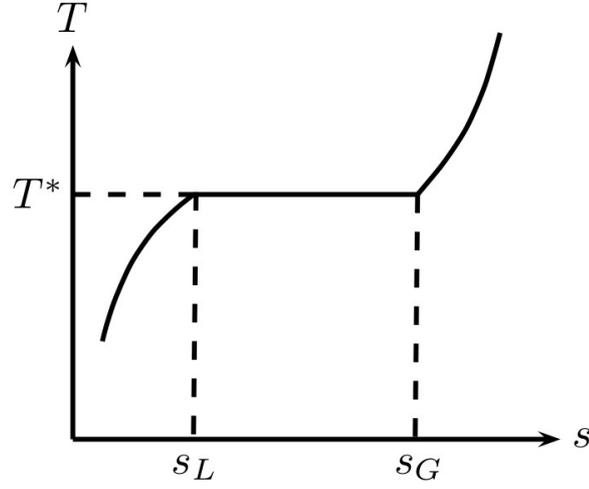


Figura 2.2: Diagrama da temperatura T versus entropia molar s , em que a temperatura é dada por $T = \frac{\partial h}{\partial s}$ e T^* é chamada de temperatura de vapor. A isobárica na linha de conjugação indica também uma transição de primeira ordem.

De forma análoga, é válida também a regra da alavanca caso seja escolhido um ponto qualquer (s, T^*) sobre a linha de conjugação, logo

$$s = s_L r_L + s_G r_G, \quad (2.23)$$

e como descrito pela Eq.(2.17), o cálculo para as frações em números de mols de cada fase em termos das entropias é efetuado, portanto

$$s_L = \frac{s_G - s}{s_G - s_L} \quad \text{e} \quad s_G = \frac{s - s_L}{s_G - s_L}. \quad (2.24)$$

Tendo em mãos as frações em número de mols, em termos do volume e entropia em cada fase (líquido e vapor), é interessante investigar com o auxílio dos potenciais termodinâmicos molares as transições de fase em alguns diagramas de fase. Para o diagrama da energia livre de Helmholtz molar f versus o volume molar v (veja Fig. 2.3) há uma linha de conjugação cuja inclinação é igual a $-p^*$, pois se faz uso da equação de estado $p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$ descrita na Eq.(2.8).

Baseando-se na Fig. 2.3, mais especificamente no intervalo $v_L \leq v \leq v_G$, pode-se calcular a energia livre de Helmholtz molar como uma média ponderada de f_L e f_G , as energias livres de Helmholtz nas fases líquida e gasosa, respectivamente, logo

$$f(T, v) = \frac{N_L f_L(T, v_L) + N_G f_G(T, v_G)}{N} = r_L f_L + r_G f_G, \quad (2.25)$$

e utilizando as Eqs.(2.20) é possível obter

$$f(T, v) = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} f(T, v_L) + \frac{v - v_L}{v_G - v_L} f(T, v_G), \quad (2.26)$$

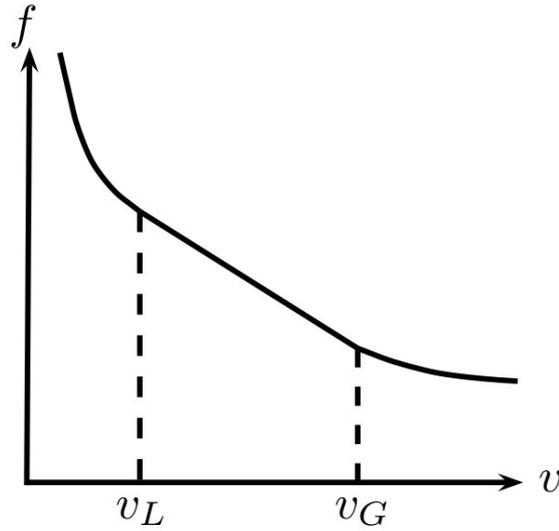


Figura 2.3: Energia livre de Helmholtz molar f versus volume molar v . A Fig. 2.1 corresponde a taxa de variação de f em relação a v calculada a partir deste diagrama.

e a partir da equação de estado $p^* = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$ é obtida, neste mesmo intervalo, a seguinte pressão de vapor

$$p^*(T) = \frac{1}{v_G - v_L} [f(T, v_L) - f(T, v_G)]. \quad (2.27)$$

O salto no volume molar na linha de coexistência do diagrama de fase, $\Delta v = v_G - v_L$, representa uma transição de fase descontínua, ou de primeira ordem, i.e., exibe uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre de Helmholtz molar, quando levadas em consideração suas variáveis termodinâmicas, que neste caso, é o próprio volume molar.

De forma análoga, em um diagrama da entalpia molar h versus entropia molar s , veja Fig. 2.4, no intervalo $s_L \leq s \leq s_G$, pode-se ter também a entalpia molar como uma média ponderada de s_L e s_G que nada mais são do que as entalpias nas fases líquida e gasosa, respectivamente, portanto

$$h(s, p) = \frac{N_L h_L(s_L, p) + N_G h_G(s_G, p)}{N} = r_L h_L + r_G h_G, \quad (2.28)$$

e assim, utilizando as Eqs.(2.24) obtém-se

$$h(s, p) = \frac{s_G - s}{s_G - s_L} h(s_L, p) + \frac{s - s_L}{s_G - s_L} h(s_G, p), \quad (2.29)$$

e como uma das equações de estado, calculada a partir da relação fundamental na representação da entalpia molar (Eq.(2.10)) é dada na forma $T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p$, pode-se calcular no intervalo da linha de conjugação a temperatura de coexistência T^* a pressão p^* , logo

$$T^*(p) = \frac{1}{s_G - s_L} [h(s_G, p) - h(s_L, p)]. \quad (2.30)$$

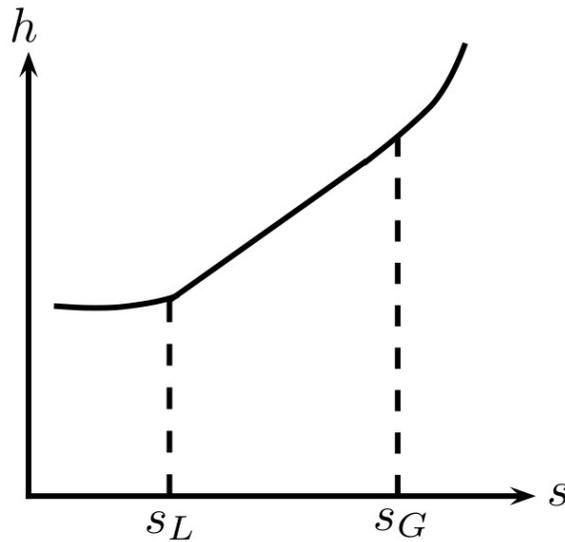


Figura 2.4: Entalpia molar h versus entropia molar s . A Fig. 2.2 corresponde a taxa de variação de h em relação a s calculada a partir deste diagrama.

Neste ponto, a transição de fase deve ser representada por um salto na entropia molar no intervalo descrito pela Eq.(2.22) ocorrida a temperatura T^* . Isto demarca uma grande característica das transições de fase de primeira ordem, pois com o salto na entropia molar há também um salto no calor latente molar da substância, em razão de s_L , s_G e l_e dependerem apenas de um ponto qualquer sobre a linha de coexistência da Fig. 2.2 [13]. Outra característica marcante das transições de fase descontínuas, ou de primeira ordem, diz respeito às primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos apropriados ao sistema em questão (como energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs, entalpia, etc.), as quais exibem descontinuidades. A razão está nas quantidades termodinâmicas associadas a estes potenciais (energia interna, entropia, volume, etc.) que apresentam um salto [15, 16], como demonstrado anteriormente nos cálculos — Eq.(2.27) e Eq.(2.30). Por outro lado, com as primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos contínuas, a transição de fase de segunda ordem é discutida na próxima seção.

2.1.2 Transições de fase de segunda ordem

Conhecida também como transição de fase contínua, as transições de fase de segunda ordem são caracterizadas por possuir a primeira derivada contínua da energia livre de um sistema termodinâmico qualquer, ao contrário do que ocorre com as transições de fase de primeira ordem descritas na seção anterior.

Apenas as derivadas de segunda ordem da energia livre exibem o caráter descontínuo para este tipo de transição [16]. Esta característica das transições de fase de segunda ordem foi notada após os estudos de W. H. Keesom e colaboradores (inclusive sua filha Anna P. Keesom) acerca do hélio líquido em 1932, de forma que em um gráfico da capacidade térmica por temperatura próximo aos valores críticos de transição do hélio líquido apresentava certa anomalia bem pronunciada. Posteriormente esta descontinuidade no gráfico do calor específico por tem-

peratura do hélio líquido foi batizada por W. H. Keesom e sua filha Anna P. Keesom de “curva lambda”, pela semelhança do formato da letra grega λ (veja Fig. 2.5). Este estudo de Keesom levou Paul Ehrenfest a introduzir as classificações das transições de fase, baseadas nas discontinuidades das derivadas das energias livres que um sistema termodinâmico deve possuir [16]. Daí em diante, principalmente na década de 40, as discussões acerca das classificações de Ehrenfest, e da possibilidade de haver transições de fase de segunda ordem em alguns sistemas, cresceram alicerçadas em estudos das transições líquido-gás de substâncias, ordem-desordem de alguns sistemas, paramagnéticos-ferromagnéticos de alguns materiais e normal-super de alguns condutores. Em meios a estes estudos, uma teoria fenomenológica foi concebida por Landau a partir das transições de fase de segunda ordem e depois estendida também para as transições de fase de primeira ordem, e esta é descrita logo em seguida [13].

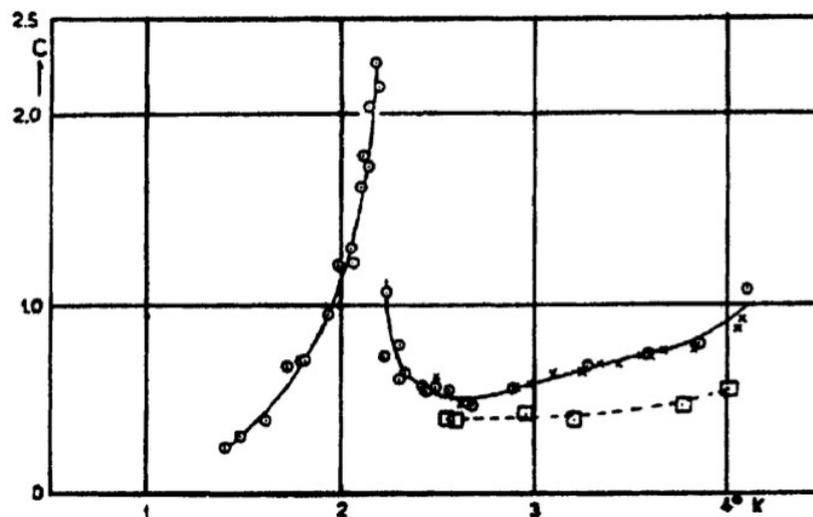


Figura 2.5: Gráfico da capacidade térmica por temperatura confeccionado a partir dos experimentos de Keesom, em 1932, com hélio líquido [16]. A curva neste gráfico se assemelha bastante a letra grega λ .

2.2 Teoria de Landau

O físico russo Lev Davidovich Landau (1908-1968) concedeu uma teoria fenomenológica para as transições de fase de segunda ordem, no ano de 1937, a partir de estudos de propriedades de simetria contida nos cristais [17]. Esta teoria que leva seu nome, teoria de Landau, desempenha um papel crucial em alguns campos da física da matéria condensada, a qual incluem transições de fase estruturais, magnetismo e supercondutividade (originalmente conhecida como teoria de Landau-Ginzburg).

Trata-se de uma teoria que descreve apenas o comportamento universal de um sistema, não entrando em detalhes de interações que possam ocorrer no nível atômico. Ou seja, a teoria de Landau tem sua formulação pautada na teoria de campo médio. Em uma teoria de campo médio é estudado, a partir de modelos mais simples, o comportamento de sistemas mais complexos

que envolvem um número grande de corpos interagindo entre si [18]. Assim, nessa teoria, o problema que pode ser entre muitos corpos é transformado em um problema de um só corpo, pois um problema de muitos corpos interagentes com várias equações diferenciais acopladas pode se tornar difícil de resolver de forma precisa¹.

Para a formulação, em geral, é considerado na física da matéria condensada o parâmetro de ordem como um novo ingrediente na teoria de campo médio e este, por sua vez, pode ser substituído pelo seu valor médio com adição de um termo de flutuação, por exemplo,

$$\eta \implies \langle \eta \rangle + (\eta - \langle \eta \rangle), \quad (2.31)$$

em que o termo de flutuação trata-se de uma pequena perturbação podendo ser até desprezado [19]. Fisicamente, a teoria de campo médio não envolve flutuações, pois seu ponto de partida é a redução de todas as interações dos corpos por um corpo com interação média, ou efetiva conhecida como “campo molecular”, ou seja, coincidindo com a ideia de que todas as interações são substituídas por um “campo médio” [18, 19]. Existem outros problemas formulados a partir da teoria de campo médio, como o potencial de interação de Van der Waals para os fluidos (a formulação mais antiga concebida em 1873). Há também a teoria de campo molecular de Weiss para o ferromagnetismo de 1906, para a resolução do problema introduzido por Pierre Curie em 1895. Descrita em 1934, a teoria de Bragg-Williams para o ferromagnetismo de Ising também compõe uma das formulações da teoria de campo médio. No final da década de 1950, Wilhelm Maier e Alfred Saupe foram um dos pioneiros em propor um modelo para descrever a transição de fase nemática-isotrópica que ocorre nos cristais líquidos [3]. Maier e Saupe sugeriram um potencial efetivo, no qual a interação entre as moléculas vizinhas eram de caráter orientacional e admitiram que não há anisotropia nas correlações posicionais [10]. Concluíram também, que a distribuição das orientações de cada molécula é descrita pela média do parâmetro de ordem [3, 10]. Por fim, a teoria de campo médio que tem destaque neste trabalho (como anteriormente mencionada) é a teoria de Landau para as transições de fase.

Portanto, a teoria de Landau descreve apenas o comportamento universal de um sistema, pois sua investigação está baseada nas simetrias e graus de liberdade que um sistema pode ter, ou seja, uma teoria efetiva do parâmetro de ordem. No entanto, para constatar a transição entre as fases de um sistema, primeiramente é considerada a distinção entre as simetrias de cada fase do sistema, uma em que o parâmetro de ordem tem valores não nulos (fase ordenada) e outra em que o parâmetro de ordem desaparece (fase desordenada) [17]. A construção da teoria de Landau permeia na descrição energética do sistema na vizinhança, em que pode ocorrer a transição de fase. Para isso é preciso designar uma energia livre do sistema, comumente é considerada a energia livre de Helmholtz (também pode ser a energia livre de Gibbs) por unidade de volume \mathcal{F} dependente da temperatura, ou algum outro parâmetro externo relevante [15]. Caso o sistema em estudo possua uma série de outros parâmetros externos, o estado

¹Há vários problemas de muitos corpos interagentes, tal como é o caso do modelo de Ising unidimensional, que podem ser resolvidos precisamente.

estável deste sistema poderá ser encontrado se a energia livre de Landau for mínima em função de todos os graus de liberdade internos.

Por considerações simétricas do sistema, conforme o decrescimento da temperatura, deve-se ter uma série de transições entre fases de diferentes simetrias (veja o esquema na Fig. 2.6). Ou seja, o comportamento da temperatura para cada parâmetro de ordem próxima a transição de fase pode ser obtido [20]. Logo, a redução sistemática da simetria do sistema é dada geralmente a partir de um estado de temperatura mais alta, ou seja, a partir de um estado de “alta simetria” (fase desordenada) [15].

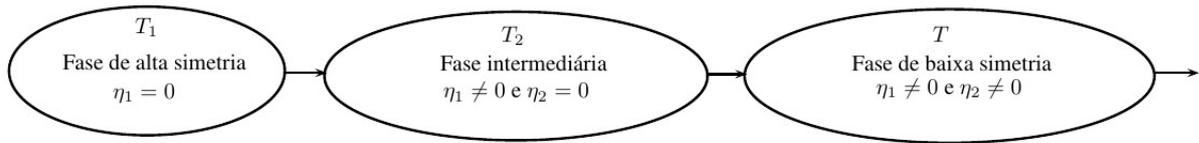


Figura 2.6: Série de transições de fases de diferentes simetrias, conforme o decrescimento da temperatura ($T < T_2 < T_1$). Com a diminuição da simetria de cada fase, novos parâmetros de ordem são introduzidos, por exemplo, η_1 , η_2 , etc.

Consequentemente a energia livre de Helmholtz por unidade de volume pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\mathcal{F}(T, \eta) = \mathcal{F}_0(T, 0) + \Delta\mathcal{F}(\eta_i), \quad (2.32)$$

em que $\mathcal{F}_0(T, 0)$ é a energia livre da fase de alta temperatura e não depende do parâmetro de ordem η (não possuindo influência na transição de fase). O último termo do lado direito da Eq.(2.32) é muito pequeno nas vizinhanças da transição de fase e depende dos distintos parâmetros de ordem η_i . A energia livre de Helmholtz é suficiente para uma descrição do sistema em termos da temperatura e à pressão constante [21], mas para os casos mais gerais, a energia livre de Gibbs, ou o grande potencial termodinâmico, podem ser candidatos para uma descrição mais apropriada do sistema, em que pode envolver a variação da pressão ou a adição de mais parâmetros externos.

Antes de dar sequência na descrição da energia livre, é importante mencionar o ponto de partida na análise de Landau que está ligeiramente conectado às simetrias dos sistemas cristalinos, comumente incluindo invariâncias rotacionais e translacionais do sistema, assim como outros graus de liberdade internos regidos pela natureza do parâmetro de ordem. Neste ponto de partida, Landau conclui que para qualquer valor dos parâmetros de ordem, $\Delta\mathcal{F}$ deve ser invariante por qualquer que seja a operação de simetria que constitua um grupo de simetria. Por exemplo, a transição de fase em sistemas mais comuns corresponde a uma quebra de simetria, pois pode haver uma passagem do sistema de uma fase ordenada para uma fase desordenada (ou vice-versa), conforme a mudança no valor da temperatura [15]. Constituídas por várias fa-

ses ordenadas distintas, a fase ordenada pode coexistir em estruturas similares. Estas estruturas podem estar ligadas umas às outras por uma certa operação de simetria, as quais constituem um grupo de simetria. Estas operações transformam um estado ordenado em outro, produzindo todos os outros estados ordenados coexistentes a partir de um deles [17]. Porém, na fase desordenada, por não possuir os estados ou simetrias que há em uma fase ordenada, torna-se invariante perante as transformações do mesmo grupo de simetria. Mas como os estados ordenados devem possuir a mesma energia livre — no presente caso a mesma energia livre de Helmholtz por unidade de volume —, segundo Landau [17, 20], esta, por sua vez, também deve manter-se invariante frente as operações de simetria do grupo de simetria.

Reconhecido que $\Delta\mathcal{F}$ é uma quantidade pequena e $\mathcal{F}(T, \eta)$ é invariante em respeito às operações de simetria, a Eq.(2.32) é expandida em série de Taylor em potências do parâmetro de ordem próximo ao ponto de transição entre as fases ordenada e desordenada, logo

$$\mathcal{F}(T, \eta) = \mathcal{F}_0(T, 0) + \lambda\eta + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{3}B\eta^3 + \frac{1}{4}C\eta^4 + \dots, \quad (2.33)$$

conhecida como a expansão de Landau para a energia livre. Os coeficientes λ , A , B e C são adotados por conveniência e podem depender, a princípio, da pressão p (para outras energias livres) e temperatura T [21]. O termo linear do parâmetro de ordem na Eq. (2.33) nem sempre precisa estar presente, pois pode não haver campos externos aplicados ao sistema. No entanto, a Eq.(2.33) deve possuir um valor mínimo e o procedimento de minimização, para qualquer temperatura, leva em conta as seguintes derivadas:

$$\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\eta} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\eta^2} > 0, \quad (2.34)$$

o que implica em

$$\lambda + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + \dots = 0, \quad (2.35)$$

portanto, para que a primeira derivada da energia livre seja zero, i.e., para que haja a condição de mínima energia, o coeficiente λ na expansão descrita pela Eq.(2.33) deve ser zero, assim os estados $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$ devem ser distinguidos por simetrias das fases [20].

O coeficiente associado ao termo quadrático na Eq.(2.33), A , pode possuir sinais contrários dependendo da fase em que se encontra. Por exemplo, na fase de alta simetria, quando $\eta = 0$ corresponde a um mínimo da energia deve-se ter os seguintes resultados:

$$\left. \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\eta} \right|_{\eta=0} = 0, \quad (2.36)$$

e, também

$$\left. \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\eta^2} \right|_{\eta=0} = A(T) > 0, \quad (2.37)$$

ou seja, o coeficiente A deve ser positivo ($A > 0$). Por outro lado, na fase menos simétrica deve-se ter $A < 0$ para poder fornecer um mínimo na energia livre para um valor finito do parâmetro de ordem $\eta \neq 0$ [21]. Na teoria de Landau, para uma transição de fase ocorrer a temperatura crítica, $T = T_C$, o coeficiente associado ao termo quadrático do parâmetro de ordem considerado na expansão de Landau (veja Eq. (2.33)) deve mudar de sinal, por exemplo, do positivo para o negativo (veja Fig. 2.7(a)), e pode ser escrito em função da temperatura da seguinte forma:

$$A = a(T - T_C), \quad (2.38)$$

i.e., como uma série de Taylor próxima a temperatura crítica T_C , em que os termos de ordem mais altas são desprezados, ainda:

$$a = \left. \frac{dA(T)}{dT} \right|_{T_C} > 0. \quad (2.39)$$

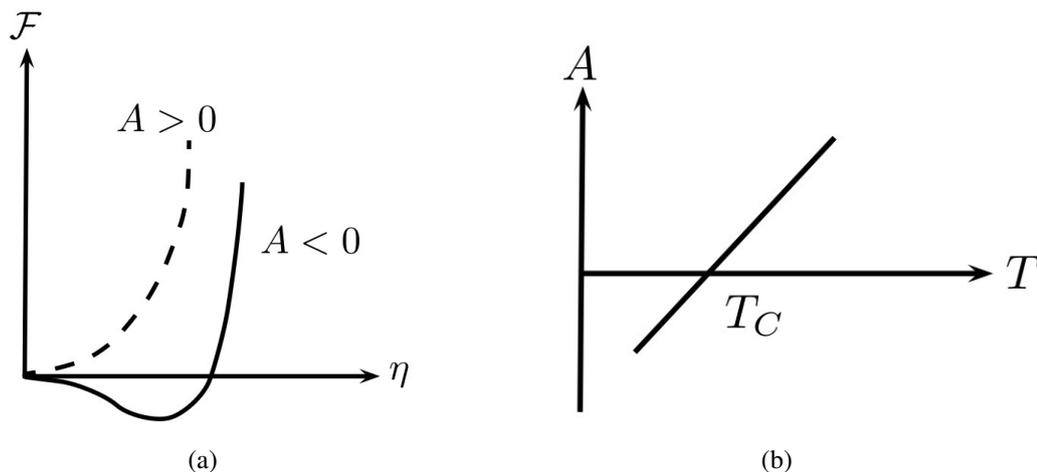


Figura 2.7: Comportamento do coeficiente $A(T)$ associado ao termo quadrático em η na expansão da energia livre de Helmholtz molar mostrado na Eq.(2.33). Na Fig. (a) está representada a energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem delimitando o coeficiente $A(T)$ para fase de alta simetria ($A > 0$) e para fase de baixa simetria ($A < 0$). Na Fig. (b) está ilustrado o coeficiente A versus temperatura T . Note que há mudança de sinal de $A(T)$ na temperatura de transição $T = T_C$.

Percebe-se que para $T = T_C$, ou seja, no ponto de transição, $A(T_C) = 0$, porém os outros coeficientes da expansão, B e C , permanecem positivos [15]. Logo, nem sempre os coeficientes B e C devem estar representados como termos dependentes da temperatura, ou qualquer outro parâmetro na expansão da energia livre considerada. Além do mais, o coeficiente A , escrito em termos da temperatura T , está associado ao termo η^2 . Este termo garante um mínimo global para a expansão da energia livre de Landau. Próximo ainda ao ponto de transição de fase a pequena quantidade $\Delta\mathcal{F}$ pode ser calculada como o excesso de energia livre adquirida pela fase menos simétrica [21], sendo esta escrita como

$$\Delta\mathcal{F} = \mathcal{F}(T, \eta) - \mathcal{F}(T, 0) = \frac{1}{2}a(T - T_C)\eta^2 - \frac{1}{3}B\eta^3 + \frac{1}{4}C\eta^4 + \dots, \quad (2.40)$$

em que o sinal negativo para o termo cúbico em η é posto por convenção. Este sinal negativo garante que em um gráfico de energia livre por parâmetro de ordem, a mudança do ponto de mínimo global — que ocorre durante a transição de fase — seja realizada na parte positiva do eixo do parâmetro de ordem η . Caso contrário, um sinal positivo associado a η^3 , essa mudança no ponto de mínimo global ocorre na parte negativa do eixo de η e acaba não sendo muito interessante no caso dos cristais líquidos. No entanto, a condição de estabilidade termodinâmica requer que

$$\frac{\partial\Delta\mathcal{F}}{\partial\eta} = 0, \quad (2.41)$$

logo, é obtida a seguinte equação de segundo grau:

$$a(T - T_C)\eta - B\eta^2 + C\eta^3 + \dots = 0, \quad (2.42)$$

e assim, são encontradas três raízes como solução para a Eq.(2.42): uma para a fase mais simétrica $\eta = 0$, e outras duas para a fase menos simétrica

$$\eta = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4aC(T - T_C)}}{2C}. \quad (2.43)$$

Considerando $B = 0$ como um caso particular na fase ordenada, a Eq.(2.43) torna-se

$$\eta = \pm\sqrt{\frac{a(T_C - T)}{C}}, \quad (2.44)$$

ainda permanecendo dois valores mínimos. É importante notar que com a temperatura T se aproximando da temperatura crítica T_C , os mínimos da Eq.(2.44) se aproximam continuamente de zero, i.e., o parâmetro de ordem na fase menos simétrica deve se anular continuamente comportando-se na seguinte forma:

$$\eta \sim |T - T_C|^{\frac{1}{2}}. \quad (2.45)$$

Na Eq.(2.44), o surgimento de duas soluções na fase menos simétrica (ou mais ordenada) quando $T < T_C$, refere-se a manifestação da quebra espontânea de simetria [13] (veja Fig. 2.8). Para temperaturas $T > T_C$, na fase mais simétrica $\eta = 0$, a energia livre $\mathcal{F}(T, \eta)$ apresenta-se como uma função convexa que possui um único valor mínimo. Na temperatura $T = T_C$, a energia livre ainda permanece como uma função convexa do parâmetro de ordem η (veja Fig. 2.9), com um mínimo também em $\eta = 0$.

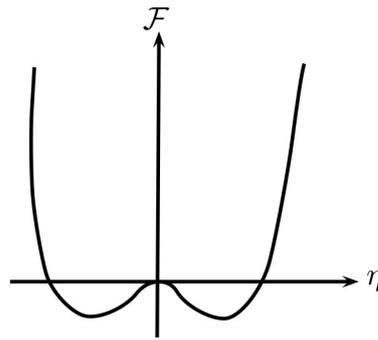


Figura 2.8: Energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem para $T < T_C$ (fase menos simétrica), no caso em que $B = 0$, na solução para o parâmetro de ordem η .

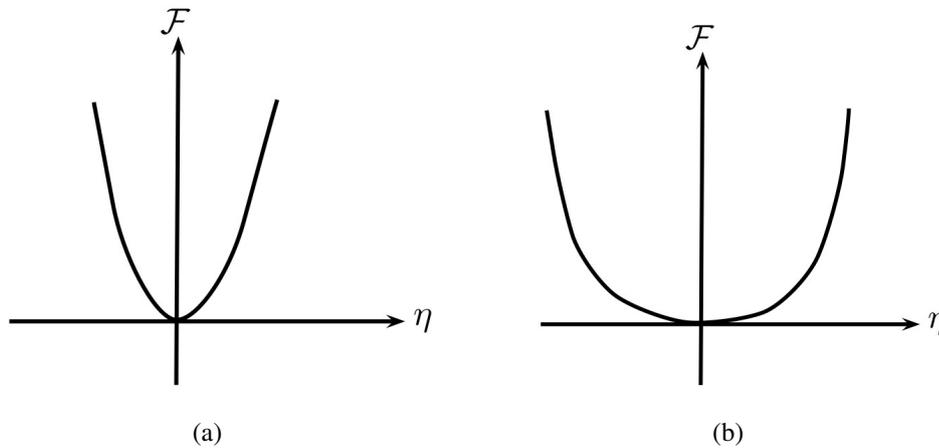


Figura 2.9: Energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem para $T > T_C$, ilustrada em (a), e para $T = T_C$ ilustrada em (b). Em ambas as figuras $\mathcal{F}(T, \eta)$ é função convexa de η possuindo mínimos em $\eta = 0$, quando $B = 0$.

Reparando-se que o termo cúbico em η na expansão de Landau esteve ausente nos resultados anteriores (Eq.(2.44) e Eq.(2.45)), conclui-se a insensibilidade do sistema frente ao sinal do parâmetro de ordem.

Os termos cúbicos na expansão de Landau são importantes, pois quando $B \neq 0$ o sistema sempre será forçado a uma transição de fase de primeira ordem [15]. Isto pode ser analisado a partir dos pontos de extremo da energia livre descrita na Eq.(2.40) e dos sinais de suas segundas derivadas, logo,

$$\frac{\partial^2 \Delta \mathcal{F}}{\partial \eta^2} = a(T - T_C) - 2B\eta + 3C\eta^2 > 0, \quad (2.46)$$

indicando quais pontos em um gráfico da energia livre por parâmetro de ordem podem aparecer convexidades e concavidades da curva conforme os valores do parâmetro de ordem ao variar a temperatura T (veja Fig. 2.10).

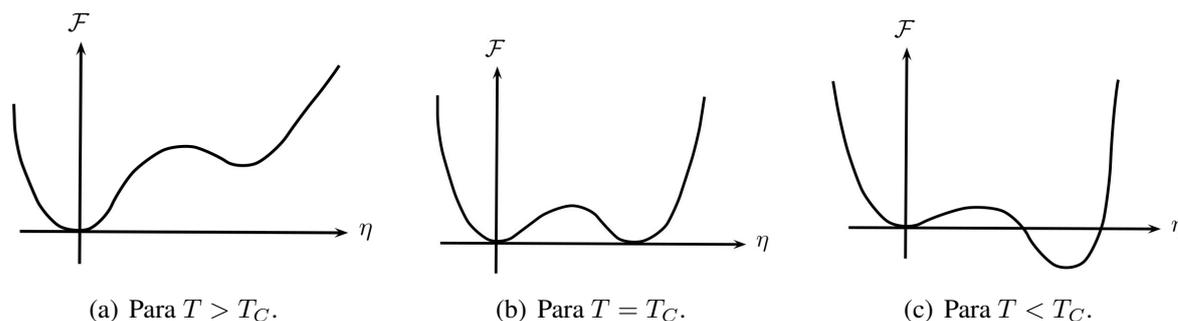


Figura 2.10: Gráficos da energia livre de Helmholtz molar versus parâmetro de ordem para as transições de fase descontínuas ou de primeira ordem quando o coeficiente B associado ao termo cúbico em η é considerado na expansão de Landau.

No entanto, em alguns casos, os termos cúbicos na expansão de Landau não devem ser permitidos por simetria, pois a transformação $\eta \rightarrow -\eta$ deve manter a energia livre invariante. Esta é uma condição de Landau para a continuidade da transição de fase, caso contrário, o parâmetro de ordem e outras funções termodinâmicas devem mudar descontinuamente caracterizando uma transição de fase de primeira ordem no sistema em estudo [21]. O físico francês Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) foi um dos pioneiros a utilizar a equação fenomenológica de Landau de forma efetiva para estudar os fenômenos de ordem exibidos pelos cristais líquidos, em particular para a mesofase nemática [22, 23]. Na próxima seção é discutida a abordagem de Landau para a transição de fase do tipo nemática-isotrópica, que pode ocorrer nos cristais líquidos.

2.3 Teoria de Landau-de Gennes

Para delinear a transição de fase nemática-isotrópica (N-I) que ocorre nos cristais líquidos torna-se indispensável uma breve demonstração da definição de ordem orientacional em meios nemáticos. Assim, primeiramente deve-se estabelecer um modelo de simetria e de comportamento para as moléculas que constituem uma amostra de cristal líquido nemático (CLN). Considerando a aparência das moléculas dos CLN como um elipsóide de revolução — também chamadas na literatura de “moléculas calamíticas” —, estas acabam sendo caracterizadas por possuírem um eixo molecular maior \mathbf{a} e dispoendo uma melhor descrição do modelo quando abordado com simetria cilíndrica, como demonstrado na Fig. 2.11.

Em média, o comprimento do eixo longo da molécula calamítica pode ser de até cinco vezes maior que seu próprio diâmetro. Porém, a escala que é constatada o tamanho desse tipo de molécula é a nanométrica. No entanto, os átomos de carbono são mais abundantes em moléculas calamíticas e distam entre si cerca de $1,5 \text{ \AA}$, logo, o comprimento e diâmetro da molécula calamítica podem ser encontrados com cerca de 2 nm e $0,5 \text{ nm}$, respectivamente [4, 24].

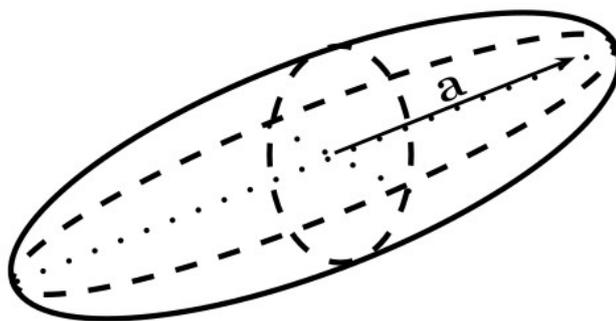


Figura 2.11: Elipsóide de revolução representando uma molécula de CLN com eixo molecular longo definido pelo vetor \mathbf{a} .

Estão claros na literatura outros exemplos de formas para as moléculas nemáticas, tais como, a forma discótica com o raio do cilindro maior que o comprimento da própria molécula e a forma esferocilíndrica descrita por cilindros com semi-esferas nas suas extremidades. Destes exemplos citados, nenhum é levado a cabo neste trabalho, mas é importante ressaltar que as duas formas de moléculas (discótica e esferocilíndrica) também podem ser abordadas com simetria cilíndrica [27]. Além do mais, na teoria de Landau-de Gennes não há distinção entre as moléculas para que haja descrições das possíveis transições de fase em meios líquido-cristalinos [23].

Como a mesofase nemática possui direção preferencial média para a orientação de suas moléculas, há uma grandeza necessária a ser definida conhecida como vetor diretor \mathbf{n} . Esta direção preferencial provém da energia de interação intermolecular que tende a alinhar os eixos moleculares maiores \mathbf{a} das moléculas em uma direção paralela comum [28]. Portanto, fixado um sistema de coordenadas qualquer em uma amostra possuindo a mesofase nemática, pode haver uma simetria em torno do vetor diretor \mathbf{n} , caracterizando os nemáticos como cristal líquido uniaxial. Adicionalmente, as propriedades físicas dos nemáticos estão estritamente ligadas a distribuição espacial do diretor \mathbf{n} , e, portanto, torna-se indispensável a determinação de um parâmetro de ordem que caracterize o alinhamento das moléculas em relação ao diretor \mathbf{n} , ou seja, que descreva o grau de ordenamento nos CLN. Há dois tipos de parâmetros de ordem que descrevem o grau de ordenamentos nos nemáticos: um de dimensões escalares (parâmetro de ordem microscópico), e outro de dimensões tensoriais (parâmetro de ordem macroscópico), e estes se relacionam entre si como demonstrado em seguida.

2.3.1 Parâmetro de ordem escalar microscópico

Definido um vetor unitário \mathbf{a} que indica a direção do eixo longo da molécula disperso em torno da direção preferencial média dos CLN descrito pelo diretor \mathbf{n} (veja Fig. 2.12), uma função de distribuição $f(\theta, \phi)$ em uma região do espaço pode ser definida. Esta função de distribuição indica a probabilidade de encontrar as moléculas nemáticas calamíticas na direção (θ, ϕ) em função de um determinado ângulo sólido.

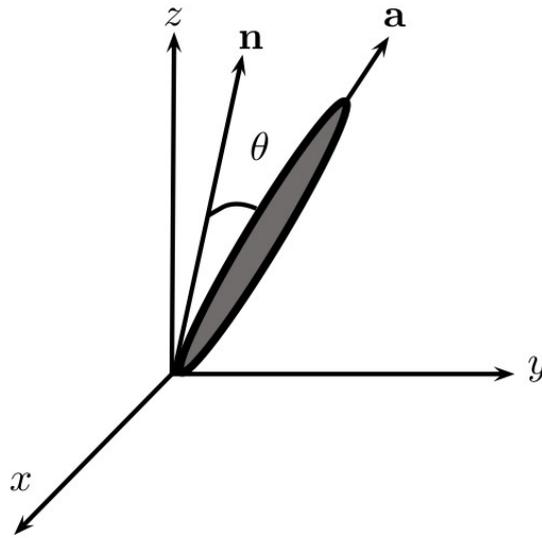


Figura 2.12: Dispersão do vetor unitário \mathbf{a} em torno do diretor \mathbf{n} .

É importante lembrar que mesmo o problema na mesofase nemática sendo abordado com simetria cilíndrica, os vetores diretores \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ têm igual contribuição para a descrição da direção das moléculas, portanto

$$f = f(\theta) = f(\pi - \theta). \quad (2.47)$$

Como a relação $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$ implica na não concordância com a Eq.(2.47), logo, deve-se relacionar o parâmetro de ordem da mesofase nemática a partir de características quadrupolares do meio, em vez de relacionar o parâmetro de ordem com as características apenas dipolares. Então, se o vetor unitário \mathbf{a} está disperso em torno do diretor \mathbf{n} , a medida desta dispersão pode ser escrita na forma

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle, \quad (2.48)$$

em que $\langle \dots \rangle$ denota uma média estatística da ordenação das moléculas. Reparando na Fig. 2.12, nota-se que em meios nemáticos existe a situação na qual $\theta = 0$, caracterizando uma única direção de ordenamento provável, logo, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, implicando no que seria uma orientação perfeita.

Entretanto, em meios isotrópicos, a ordem orientacional possui resultado diferente ao ser analisada, pois as moléculas podem estar orientadas em qualquer direção. Ou seja, as direções de \mathbf{a} são distribuídas com igual probabilidade no espaço. Levando-se em conta o elemento de volume de uma amostra líquido-cristalina esférica em termos do ângulo sólido, como representado na Fig. 2.13, tem-se que:

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi, \quad (2.49)$$

e a dispersão nada mais é do que a média de $\cos^2 \theta$ calculada em termos da função de distribuição, logo,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int \cos^2 \theta d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{\int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3}, \quad (2.50)$$

e assim, constata-se que a mesofase nemática é mais ordenada (menos simétrica) que a mesofase isotrópica (mais simétrica).

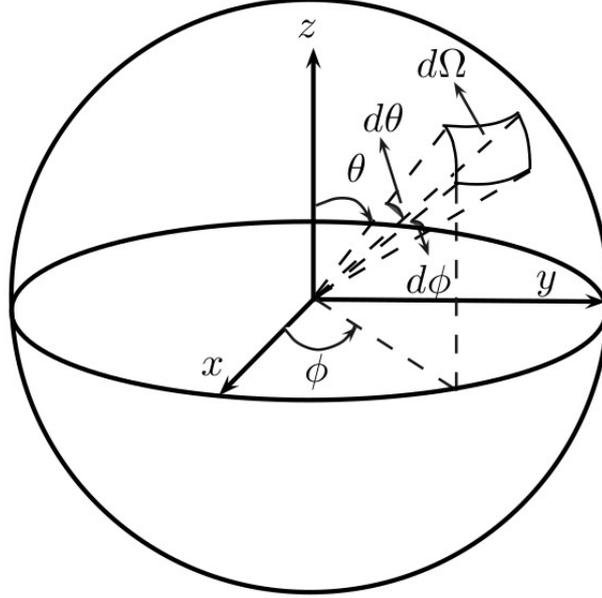


Figura 2.13: Ilustração do elemento de volume de uma amostra líquido-cristalina esférica em termos do ângulo sólido.

Na literatura é conhecida a relação do parâmetro de ordem microscópico S dado pelo valor médio do segundo polinômio de Legendre (para mais detalhes veja o apêndice A), e este é dado por

$$P = a \langle \cos^2 \theta \rangle + b = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = S, \quad (2.51)$$

e os coeficientes a e b são calculados dos resultados anteriores para os meios nemáticos e isotrópico, respectivamente, com $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ (caso alinhado) e $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ (caso desalinhado). Como $S = 0$ na mesofase isotrópica e devido a falta de simetria na mesofase nemática, S tem seu valor entre $-1/2$ e 1 (orientação perfeita), resulta-se em $a = 3/2$ e $b = -1/2$ permitindo reescrever a Eq.(2.51) na forma

$$P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}, \quad (2.52)$$

logo, o parâmetro de ordem microscópico é escrito da seguinte maneira:

$$S = \frac{3}{2} \left[\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle. \quad (2.53)$$

Por esta razão, uma quantidade anisotrópica Q pode ser definida, tal que, $Q = 0$ para o meio isotrópico e $Q \neq 0$ para os meios menos simétricos [28]. Esta quantidade Q é descrita em seguida, e é conhecida como parâmetro de ordem macroscópico.

2.3.2 Parâmetro de ordem macroscópico

Comumente o parâmetro de ordem macroscópico é conectado com grandezas físicas do meio líquido-cristalino como o tensor cartesiano de segunda ordem χ , o qual representa a suscetibilidade diamagnética do sistema. Logo, se as moléculas possuem características anisotrópicas é esperado das quantidades físicas, que representam a mesofase, um comportamento também anisotrópico [28]. O momento magnético deve estar conectado ao campo magnético aplicado devido ao magnetismo molecular podendo ser escrito como

$$\mu_i = \sum_j \chi_{ij} H_j, \quad (2.54)$$

para $i, j = x, y, z$. Neste ponto, os elementos da suscetibilidade magnética são representados por

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij}, \quad (2.55)$$

em que δ_{ij} é a delta de Kronecker, e está definida no apêndice B deste trabalho. Em uma mesofase nemática χ_{ij} pode ser inserido na sua forma diagonal

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.56)$$

com χ_{\perp} e χ_{\parallel} referindo-se as direções perpendiculares e paralelas, respectivamente, ao eixo de simetria que é o próprio diretor \mathbf{n} .

No sentido de obter cada termo do tensor \mathbf{Q} - muito semelhante ao tensor quadrupolar estudado na eletrodinâmica - este, pode ser escrito como

$$Q_{mn} = \chi_{mn} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \sum_j \chi_{jj}, \quad (2.57)$$

também representado por uma matriz 3×3 , logo

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{bmatrix}. \quad (2.58)$$

Calculando-se o segundo termo da Eq.(2.57) com o auxílio da matriz descrita na Eq.(2.56), obtém-se

$$\sum_j \chi_{jj} = \chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33} = \chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel} = 2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel},$$

implicando, a partir da Eq.(2.57), em

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \chi_{11} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = \frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{3} = -\frac{1}{3}\delta_{\chi}, \\ Q_{22} &= \chi_{22} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = \frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{3} = -\frac{1}{3}\delta_{\chi}, \\ Q_{33} &= \chi_{33} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = \frac{3\chi_{\parallel} - 2\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{3} = \frac{2}{3}\delta_{\chi}, \end{aligned}$$

com a anisotropia diamagnética sendo representada por $\delta_{\chi} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Assim, a matriz \mathbf{Q} representada na Eq.(2.58) pode ser reescrita como

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\delta_{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\delta_{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\delta_{\chi} \end{pmatrix} = \frac{2}{3}\delta_{\chi} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Logo, como o esperado, o tensor \mathbf{Q} deve se anular na mesofase isotrópica, pois $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$, implicando em $\delta_{\chi} = 0$. É possível notar que a matriz \mathbf{Q} de elementos Q_{mn} é um tensor cartesiano de ordem dois, simétrico e possui traço nulo, portanto

$$Tr[\mathbf{Q}] = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 = 0,$$

com o valor $\frac{2}{3}\delta_{\chi}$ sendo a magnitude do tensor \mathbf{Q} . Se por um lado o valor mínimo para o parâmetro de ordem macroscópico é alcançado, por outro pode-se definir um valor máximo para \mathbf{Q} quando sua forma matricial for escrita como

$$\mathbf{Q} = \bar{Q} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\delta_{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta_{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{\chi} \end{pmatrix}, \quad (2.60)$$

com $\bar{Q} = \frac{1}{\delta_{\chi\text{máx}}}$, conhecida como a constante de normalização, a qual possui valor inverso ao valor máximo da anisotropia diamagnética, logo, a Eq.(2.57) é reescrita na forma

$$Q_{mn} = \bar{Q} \left(\chi_{mn} - \frac{1}{3}\delta_{mn} \sum_j \chi_{jj} \right), \quad (2.61)$$

e, como mencionado, deve se anular na mesofase isotrópica $Q = 0$. Por outro lado, nas fases menos simétricas (ou para a mesofase nemática perfeitamente alinhada) o parâmetro de ordem macroscópico pode atingir valor máximo igual a 1. A partir deste ponto, é possível estabelecer

uma conexão entre o parâmetro de ordem microscópico S , veja Eq.(2.53), que possui dimensões escalares e o parâmetro de ordem macroscópico Q_{mn} que possui dimensões tensoriais. Esta conexão é estabelecida por meio da anisotropia diamagnética [28], sendo assim

$$\delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \propto S,$$

logo, a forma geral para o parâmetro de ordem macroscópico em meios líquido-cristalinos é dada por

$$Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (2.62)$$

com S descrito pela Eq.(2.53) e n_i representando a i -ésima componente do diretor \mathbf{n} .

É importante notar a relevância do parâmetro de ordem \mathbf{Q} com sua simetria quadrupolar contendo todos os elementos de simetria da mesofase nemática. O grande significado por detrás desta afirmação é que todos os tensores que caracterizem a mesofase nemática podem ser decompostos em termos dos elementos de simetria da fase e, para que isto ocorra, há duas maneiras de decomposição de tensores. Primeira: os tensores podem ser decompostos em termos de \mathbf{n} , da delta de Kronecker (tensor unitário δ_{ij}) e do tensor de Levi-Civita, ϵ_{ijk} , também descrito no apêndice B deste trabalho. Este tipo de decomposição de tensores é interessante no sentido em que as consagradas densidades de energia elástica, a de Frank ou de Nehring e Saupe, são obtidas variando-se o diretor \mathbf{n} em diferentes posições em uma amostra líquido-cristalina nemática com possíveis deformações. Segunda: de uma maneira alternativa, os tensores podem também ser decompostos em termos de \mathbf{Q} , da delta de Kronecker e do tensor de Levi-Civita. Mas essa segunda maneira de investigação permite uma descrição da dependência direta do parâmetro de ordem com a temperatura por meio da teoria de Landau-de Gennes [28].

2.3.3 Equação de Landau-de Gennes

A forma tensorial do parâmetro de ordem no caso uniaxial descrita na Eq.(2.62) permite que a energia livre seja expandida em série de potências de Q_{ij} , logo,

$$\mathcal{F}_N = \mathcal{F}_{iso} + \frac{1}{2} A Q_{ij} Q_{ji} - \frac{1}{3} B Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \frac{1}{4} C (Q_{ij} Q_{ji})^2 + \dots, \quad (2.63)$$

e esta, por sua vez, é conhecida como a expansão de Landau-de Gennes. Nesta expansão $A = a(T - T_c^*)$, com T_c^* sendo a temperatura crítica de transição das mesofases nemática-isotrópica (N-I). Note que na Eq.(2.63) é implícito o somatório sobre os índices repetidos, ou seja, a convenção de somatório de Einstein (veja apêndice B). No caso isotrópico, o valor do parâmetro de ordem Q deve se anular, logo, o termo \mathcal{F}_{iso} , está assegurado na expansão, Eq.(2.63), como um estado de mínima energia [29].

Escolhendo um sistema de coordenadas apropriado, tal que torne as matrizes Q_{ij} diagonais, é possível, a partir da expansão de Landau-de Gennes descrita na Eq.(2.63), multiplicar os

elementos diagonais dos tensores contraindo seus índices e calculando seus traços com o auxílio da Eq.(2.62), portanto

$$Q_{ij}Q_{ji} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) S \left(n_j n_i - \frac{1}{3} \delta_{ji} \right) = \frac{2}{3} S^2, \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki} &= S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) S \left(n_j n_k - \frac{1}{3} \delta_{jk} \right) S \left(n_k n_i - \frac{1}{3} \delta_{ki} \right) \\ &= \frac{2}{9} S^3, \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$(Q_{ij}Q_{ji})^2 = \left(\frac{2}{3} S^2 \right)^2 = \frac{4}{9} S^4, \quad (2.66)$$

com $\delta_{ii} = 3$, vide apêndice B. Também leva-se em conta a condição de normalização para o campo vetorial contínuo em meio distorcido

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = n_i(\mathbf{r}) \cdot n_i(\mathbf{r}) = 1. \quad (2.67)$$

Com os resultados descritos nas Eqs.(2.64)-(2.66), a expansão de Landau-de Gennes pode ser reescrita como

$$\mathcal{F}_N = \mathcal{F}_{iso} + \frac{1}{3} a (T - T_c^*) S^2 - \frac{2}{27} B S^3 + \frac{1}{9} C S^4. \quad (2.68)$$

É importante notar na expressão dada pela Eq.(2.68) o não desaparecimento do termo cúbico do parâmetro de ordem S , a qual o coeficiente B está associado. Isto significa que a condição de Landau para continuidade da transição de fase não é necessariamente respeitada, pois para os nemáticos: $S = 1/2$ e $S = -1/2$ (parâmetro de ordem assimétrico) são diferentes, caracterizando uma transição de fase de primeira ordem [21]. Para adentrar um pouco mais nesta questão de descontinuidade da transição das mesofases N-I, deve-se investigar a dependência da temperatura do parâmetro de ordem nemático. Para isso, o excesso de densidade de energia livre pode ser calculado a partir da Eq.(2.68) como

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}_N - \mathcal{F}_{iso} = \frac{1}{3} a (T - T_c^*) S^2 - \frac{2}{27} B S^3 + \frac{1}{9} C S^4, \quad (2.69)$$

na qual, a equação de estabilidade pode ser obtida por meio de

$$\frac{\partial \Delta \mathcal{F}}{\partial S} = a (T - T_c^*) S - \frac{2}{3} B S^2 + \frac{4}{9} C S^3 = 0. \quad (2.70)$$

A partir da Eq.(2.70) obtém-se três soluções possíveis que descrevem o parâmetro de ordem, $S = 0$ para a mesofase isotrópica, e outras duas para a mesofase nemática

$$S_{\pm} = \frac{B}{4C} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{24aC(T - T_c^*)}{B^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (2.71)$$

Porém, dentre as soluções para o caso nemático a indagação que fica é: qual delas é a mais correta? Olhando para a Eq.(2.69) quando as energias livres das mesofases nemática e isotrópica são iguais, i.e., quando $\Delta\mathcal{F} = 0$, define-se uma temperatura crítica T_c a qual, a princípio, não é necessariamente igual a temperatura T_c^* [21]. Assumindo na Eq.(2.70) a condição $T = T_c$, tem-se

$$\frac{\partial\Delta\mathcal{F}}{\partial S} = a(T_c - T_c^*)S_c - \frac{1}{3}BS_c^2 + \frac{2}{3}CS_c^3 = 0, \quad (2.72)$$

com S_c sendo o parâmetro de ordem em torno do ponto crítico entre as fases. Multiplicando a Eq.(2.72) por $S_c/3$ e subtraindo-a de $\Delta\mathcal{F} = 0$, também à temperatura $T = T_c$, resulta em

$$\begin{aligned} \frac{S_c}{3} \frac{\partial\Delta\mathcal{F}}{\partial S} - \Delta\mathcal{F} &= 0, \\ \frac{1}{3}a(T_c - T_c^*)S_c^2 - \frac{1}{9}BS_c^3 + \frac{2}{9}CS_c^4 - \left[\frac{1}{3}a(T_c - T_c^*)S_c^2 - \frac{2}{27}BS_c^3 + \frac{1}{9}CS_c^4 \right] &= 0, \\ \frac{1}{9}CS_c^4 - \frac{1}{27}BS_c^3 &= 0, \\ S_c &= \frac{B}{3C}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Portanto, a Eq.(2.73), se substituída na Eq.(2.71), pode resultar em

$$\begin{aligned} S_{\pm} &= S_c = \frac{B}{3C} = \frac{B}{4C} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{24aC(T_c - T_c^*)}{B^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \\ T_c &= T_c^* + \frac{B^2}{27aC}, \end{aligned} \quad (2.74)$$

sendo esta chamada de temperatura característica quando a solução apresenta um salto positivo do parâmetro de ordem com valor igual a $B/3C$. Isto só é possível quando analisada a solução mais estável S_+ na Eq.(2.71), pois o único valor possível para S_- é dado por $S_c = 0$ à mesma temperatura característica $T = T_c^*$ [21]. Outra característica observada na Eq.(2.74) é o fato da temperatura T_c ser maior do que a temperatura T_c^* , e esta última, é descrita na literatura como temperatura de transição “virtual” de segunda ordem [21].

Reescrevendo a Eq.(2.71) na sua forma estável

$$S = \frac{B}{4C} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{24aC(T - T_c^*)}{B^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (2.75)$$

deve-se obter uma temperatura mais crítica T_c^\dagger , caso a seguinte relação provinda da Eq.(2.75) seja satisfeita

$$1 - \frac{24aC(T - T_c^*)}{B^2} = 0,$$

logo

$$T_c^\dagger = T_c^* + \frac{B^2}{24aC}, \quad (2.76)$$

em que T_c^\dagger é uma temperatura mais alta em relação a T_c , e, além do mais, não há outras soluções reais para a equação de estabilidade. Sendo assim, as três temperaturas críticas discutidas até o momento podem ser representadas na seguinte forma:

$$T_c^* < T_c = T_c^* + \frac{B^2}{27aC} (\Delta\mathcal{F} = 0) < T_c^\dagger = T_c^* + \frac{B^2}{24aC} (\text{salto em } S),$$

e na Fig. 2.14 é ilustrada a dependência do parâmetro de ordem conforme as temperaturas críticas na transição das mesofases N-I [21].

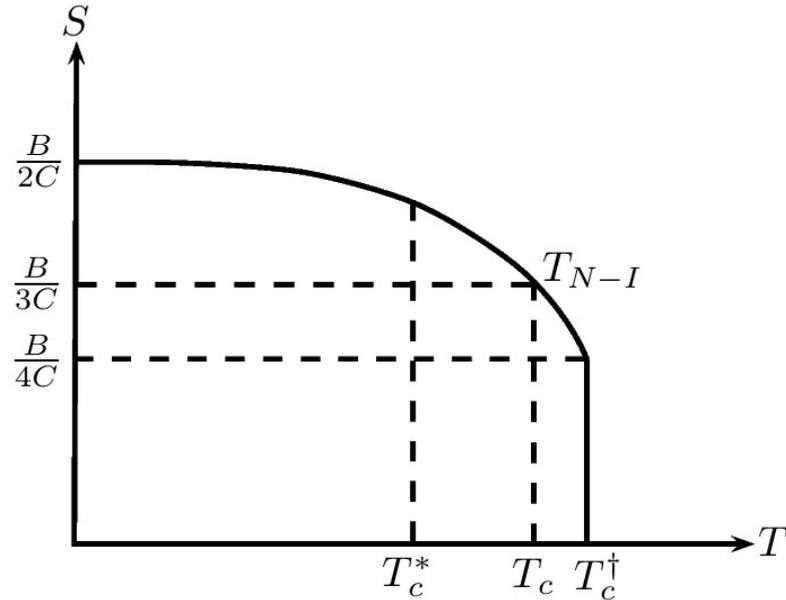


Figura 2.14: Parâmetro de ordem dependente da temperatura no modelo de Landau-de Gennes. Próximo a transição N-I a temperatura $T_{N-I} \simeq T_c$ como usualmente considerada pelos experimentais [21].

É importante notar o comportamento de $S(T)$ como uma função da temperatura na Fig. 2.14 denotado por

$$S^\dagger = \frac{B}{4C} \text{ em } T_c^\dagger; \quad (2.77)$$

$$S = \frac{B}{3C} \text{ em } T = T_c; \quad (2.78)$$

$$S^* = \frac{B}{2C} \text{ em } T = T_c^*, \quad (2.79)$$

culminando na descrição do parâmetro de ordem nemático em ambos os “lados” da transição de fase. Levando em conta valores experimentais do CLN 5CB, os parâmetros de ordem descritos nas Eqs.(2.77)-(2.79) podem ser calculados, bem como as suas respectivas temperaturas T_c^\dagger , T_c e T_c^* quando os valores dos coeficientes na densidade de energia livre de Landau-de Gennes, veja Eq.(2.70), são dados por $a = 0,004$, $B = 1$ e $C = 0,838$ [21]. A ilustração da dependência do parâmetro de ordem experimental frente às temperaturas características está representada na Fig. 2.15. Para o valor experimental da temperatura $T = T_c = 33,7^\circ\text{C}$, há a coexistência das mesofases nemática e isotrópica, ou seja, a densidade de energia livre deve ter o mesmo valor para as duas mesofases caracterizando, portanto, como a temperatura de transição de fase N-I.

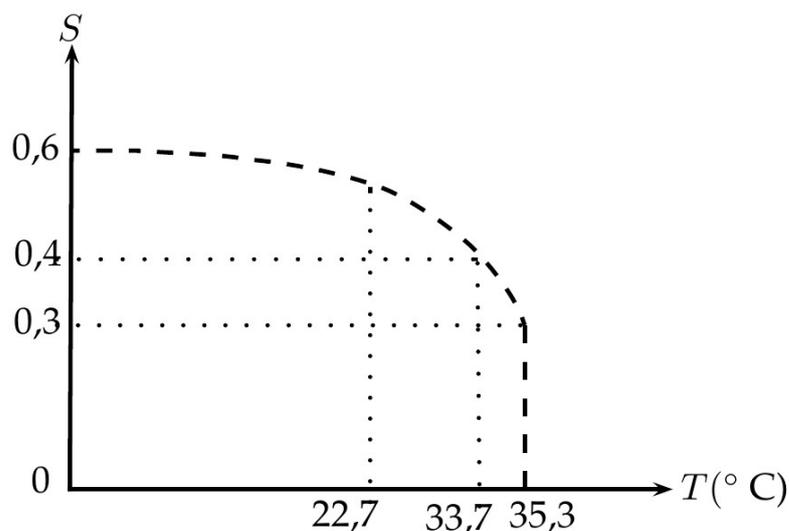


Figura 2.15: Parâmetro de ordem versus temperatura dada em $^\circ\text{C}$ para o CLN 5CB. De acordo com o modelo descrito pela Fig. 2.14, os valores dos parâmetros de ordem são dados por $S^* = 0,6$, $S = 0,4$ e $S^\dagger = 0,3$ com suas respectivas temperaturas críticas $T_c^* = 22,7^\circ\text{C}$, $T_c = 33,7^\circ\text{C}$ (temperatura de transição) e $T_c^\dagger = 35,3^\circ\text{C}$ [21].

Para um melhor entendimento físico das temperaturas críticas considera-se um processo de resfriamento de uma amostra líquido-cristalina em uma fase isotrópica estável (veja Fig. 2.16).

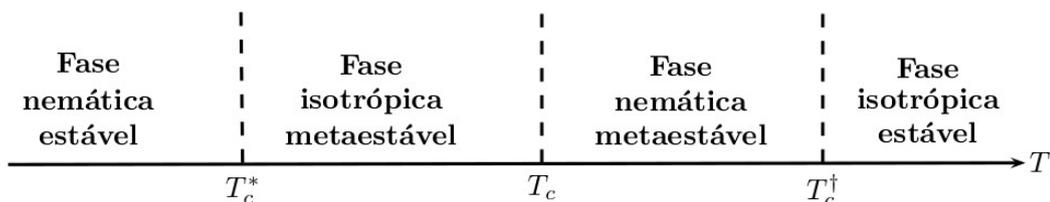


Figura 2.16: Sequência das fases observadas conforme o processo de resfriamento de uma amostra líquido-cristalina com as temperaturas críticas em torno da transição N-I.

Na fase isotrópica estável $T > T_c^\dagger$, é de se esperar um mínimo absoluto para a densidade de energia livre (descrita na Eq.(2.69)) em $S = 0$. No intervalo $T_c < T < T_c^\dagger$, a fase correspondente é a nemática metaestável com $S > 0$ e representando um segundo mínimo para

a Eq.(2.69). Em $T = T_c$, a densidade de energia livre deve ter dois mínimos, um para a fase nemática estável $S \neq 0$ e outro para a fase isotrópica metaestável $S = 0$. Estes mínimos mencionados ainda são coexistentes entre as temperaturas T_c e T_c^* . Por fim, o mínimo da densidade de energia livre da fase isotrópica metaestável deve desaparecer para $T < T_c^*$, ou seja, a fase isotrópica torna-se instável enquanto a fase nemática torna-se absolutamente estável [4, 21, 30] (vide Fig. 2.17).

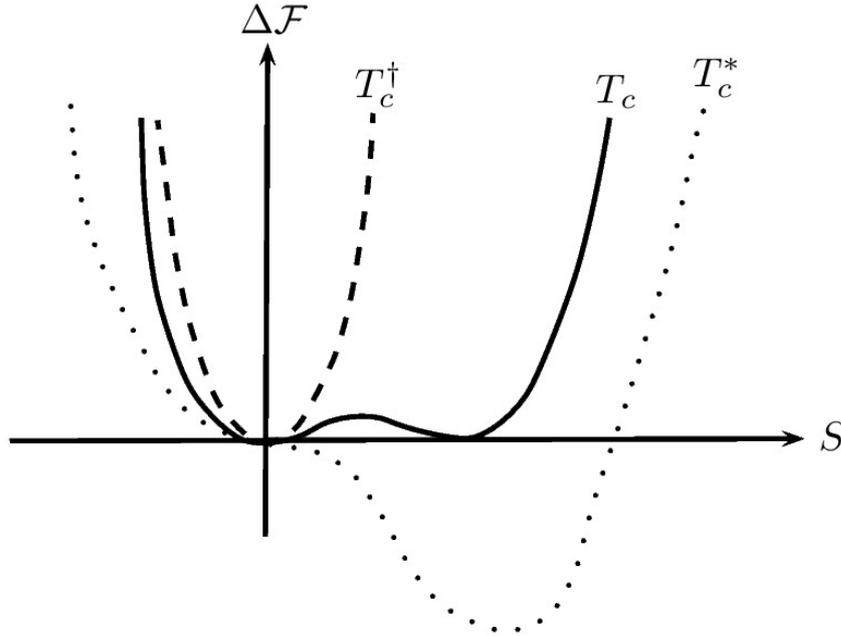


Figura 2.17: Ilustração da assimetria na densidade de energia livre de Landau-de Gennes quando o coeficiente B associado ao termo cúbico do parâmetro de ordem S não é desconsiderado. Para $T > T_c^\dagger$ a fase isotrópica é estável ($S = 0$). Em $T = T_c$, as fases isotrópica metaestável ($S = 0$) e nemática estável ($S \neq 0$) estão separadas por uma barreira. Para $T < T_c^*$, a fase isotrópica é instável enquanto a fase nemática é estável [4, 30].

A teoria de Landau-de Gennes é uma teoria que desempenha bem seu papel próximo às temperaturas críticas de transição de fase. É também uma teoria que possui inúmeras variações, dentre elas, uma em que a densidade de energia livre é expressa em termos da variação do parâmetro de ordem ponto a ponto no volume de uma amostra líquido-cristalina.

O capítulo seguinte é destinado às descrições da variação da teoria de Landau-de Gennes e de problemas formulados contendo funcionais com a equação de Landau-de Gennes modificada.

CAPÍTULO 3

DETERMINAÇÃO DO PERFIL ESPACIAL DO PARÂMETRO DE ORDEM

No capítulo precedente, a teoria de Landau-de Gennes para as transições de fase líquido-cristalinas, em especial, a transição nemática-isotrópica, foi introduzida no sentido de compreender algumas das propriedades termodinâmicas do parâmetro de ordem, calculadas em termos dos coeficientes a , B e C , e das temperaturas críticas T_c , T_c^* e T_c^\dagger . Os problemas propostos no presente capítulo estão baseados, também, na teoria de Landau-de Gennes, mas com uma pequena e importante consideração na equação de Landau-de Gennes: a variação espacial gradual do parâmetro de ordem.

3.1 Variação espacial do parâmetro de ordem

A energia livre expandida em termos do parâmetro de ordem tensorial Q reportada no capítulo anterior (veja Eq.(2.63)) pode levar em conta os seguintes termos contendo a variação espacial de Q :

$$\frac{1}{2}L_1\partial_k Q_{ij}\partial_k Q_{ij} + \frac{1}{2}L_2\partial_k Q_{ki}\partial_j Q_{ji} + \frac{1}{2}L_4\epsilon_{ijk}Q_{il}\partial_k Q_{jl}, \quad (3.1)$$

em que L_1 , L_2 e L_4 são constantes associadas aos parâmetros materiais do meio líquido-cristalino. A derivada parcial está sujeita a convenção de somatório de Einstein e é denotada por $\partial_i \equiv \partial/\partial x_i$ e ϵ_{ijk} é o tensor de Levi-Civita (para melhores exemplos, consulte apêndice B). O último termo na Eq.(3.1) é responsável por violar a condição de paridade e pela formação de um estado helicoidal [25], por esta razão, não será utilizado ao longo do trabalho. A contribuição dada por

$$\frac{1}{2}L_3\partial_k Q_{ij}\partial_j Q_{ik},$$

é omitida na Eq.(3.1), assim como, de Gennes o fez em seus trabalhos, pois é um termo escrito como uma combinação linear entre termos de superfície e termos elásticos [22, 25] e estes, por sua vez, são inclusos nas expansões dadas pela Eq.(2.63) e Eq.(3.1). No entanto, conforme os tipos de problemas abordados, por exemplo, campos elétricos ou magnéticos aplicados à uma amostra de cristal líquido, a Eq.(3.1) pode possuir mais termos com a variação espacial do parâmetro de ordem tensorial Q^1 .

Como o tensor Q está definido na Eq.(2.62), deve-se utilizá-lo para calcular os termos a mais da equação de Landau-de Gennes que estão representados na Eq.(3.1). Então, para a variação do parâmetro de ordem tensorial, segue que

$$\partial_k Q_{ij} = \partial_k S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + S (n_i n_{j,k} + n_j n_{i,k}). \quad (3.2)$$

Portanto, substituindo a Eq.(3.2) no primeiro termo da Eq.(3.1), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} L_1 \partial_k Q_{ij} \partial_k Q_{ij} = & \frac{1}{2} L_1 \left[(\partial_k S)^2 \left(n_i n_i n_j n_j - \frac{n_i n_i}{3} - \frac{n_j n_j}{3} + \frac{\delta_{ii}}{9} \right) \right. \\ & + (\partial_k S) S \left(n_i n_i n_j n_{j,k} + n_j n_j n_i n_{i,k} - \frac{n_j n_{j,k}}{3} - \frac{n_i n_{i,k}}{3} \right) \\ & + S (\partial_k S) \left(n_i n_i n_j n_{j,k} - \frac{n_j n_{j,k}}{3} + n_j n_j n_i n_{i,k} - \frac{n_i n_{i,k}}{3} \right) \\ & \left. + S^2 (n_i n_i n_{j,k} n_{j,k} + n_i n_{i,k} n_j n_{j,k} + n_i n_{i,k} n_j n_{j,k} + n_j n_j n_{i,k} n_{i,k}) \right], \end{aligned} \quad (3.3)$$

mas neste ponto, novamente a condição de normalização descrita pela Eq.(2.67) e a delta de Kronecker, com $\delta_{ii} = 3$, devem ser levadas em conta. Outra propriedade importante a ser considerada é acerca do diretor \mathbf{n} , em que

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (n_i n_i) = \left(n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} + \frac{\partial n_i}{\partial x_j} n_i \right) = 0, \quad (3.4)$$

indicando a seguinte expressão:

$$n_i n_{i,j} = n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = 0.$$

Então, a Eq.(3.3) é suprimida com os termos lineares em S sendo cancelados, logo,

$$\frac{1}{2} L_1 \partial_k Q_{ij} \partial_k Q_{ij} = \frac{1}{2} L_1 \left[\frac{2}{3} (\partial_k S)^2 + S^2 (n_{j,k} n_{j,k} + n_{i,k} n_{i,k}) \right], \quad (3.5)$$

como $n_{j,k} n_{j,k} = n_{i,k} n_{i,k}$. O segundo termo da Eq.(3.5) possui duas vezes a mesma contribuição

¹Para melhores informações acerca da variação espacial de Q , consulte [25].

e esta, por sua vez, é definida por

$$n_{j,k}n_{j,k} = (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 - \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n}\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) + (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2. \quad (3.6)$$

A prova da Eq.(3.6) pode ser encontrada nas referências [26, 27]. Sendo assim, a Eq.(3.5) em conjunto à Eq.(3.6) pode ser reescrita na seguinte forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}L_1\partial_k Q_{ij}\partial_k Q_{ij} = & \frac{1}{3}L_1(\vec{\nabla}S)^2 + L_1S^2(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 - L_1S^2\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n}\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) \\ & + L_1S^2(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + L_1S^2(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Por ora, o segundo termo da Eq.(3.1) pode ser calculado seguindo o mesmo raciocínio: utiliza-se a Eq.(3.2) (trocando-se apenas os índices) e em seguida, substitui-se os termos associados ao coeficiente L_2 . Logo, o resultado obtido para o termo associado a L_2 na Eq.(3.1) é aquele seguido por Ping Sheng [30], e é dado por

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}L_2\partial_k Q_{ki}\partial_j Q_{ji} = & \frac{1}{18}L_2(\vec{\nabla}S)^2 + \frac{1}{6}L_2(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla}S)^2 + \frac{4}{3}L_2S(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla}S) + 2L_2S^2(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 \\ & + \frac{4}{3}L_2S(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) \cdot (\vec{\nabla}S) + 2L_2S^2(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2. \end{aligned} \quad (3.8)$$

A Eq.(3.7) e a Eq.(3.8) podem ser incluídas na Eq.(2.68) descrita no capítulo anterior, seção 2.3.3, e esta, sendo reescrita, rende

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_N = & \mathcal{F}_{iso} + \frac{1}{3}a(T - T_c^*)S^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 + \frac{1}{3} \left(L_1 + \frac{1}{6}L_2 \right) (\vec{\nabla}S)^2 \\ & + S^2 \left[(L_1 + 2L_2)(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + L_1(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + (L_1 + 2L_2)(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 \right. \\ & \left. - L_1\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n}\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) \right] + \frac{4}{3}L_2S(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) \cdot (\vec{\nabla}S) \\ & + \frac{1}{6}L_2(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla}S)^2 + \frac{4}{3}L_2S(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla}S). \end{aligned} \quad (3.9)$$

É importante notar que, na Eq.(3.9) os termos associados ao parâmetro de ordem S^2 , exceto a expressão $a(T - T_c^*)/3$, são análogos aos termos descritos pela densidade de energia elástica de Frank [31]. A energia elástica de Frank é representada por:

$$f_{Frank} = \frac{1}{2}(K_{11})(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}(K_{22})(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}(K_{33})(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}[K_{22} + K_{24}][\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n}\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})], \quad (3.10)$$

em que, K_{11} é a constante elástica associada ao termo de *splay* (divergência), K_{22} é a constante elástica associada ao termo de *twist* (torção) e K_{33} é a constante elástica associada ao termo de *bend* (flexão) [28]. O resultado da soma das constantes elásticas K_{22} e K_{24} está associada a um termo de superfície, e esta, por sua vez, é chamada de constante elástica de *saddle-splay*. Comparando-se a Eq.(3.9) com a Eq.(3.10), obtém-se as relações entre as constantes associadas aos parâmetros materiais L_i e as constantes elásticas K_{ii} , dadas por

$$\begin{aligned} K_{11} &= L_1 + 2L_2, \\ K_{22} &= L_1, \end{aligned}$$

com $K_{11} = K_{33}$ e $K_{24} = 0$.

Portanto, conclui-se que a teoria de Landau-de Gennes é um tanto geral para a descrição das contribuições das energias livres de uma amostra nemática, pois além de levar em conta as variações espaciais do diretor \mathbf{n} e do parâmetro de ordem S , também leva em conta a variação da temperatura da amostra de CLN. A densidade de energia elástica de Frank descrita na Eq.(3.10), assim como outras densidades de energia elástica, como a de Nehring-Saupe, obtida em 1972 a partir dos trabalhos de Frank [4, 31], podem ser consideradas como casos particulares da energia elástica descrita na teoria de Landau-de Gennes. Nesses casos, o parâmetro de ordem microscópico S é uniforme e a temperatura T é fixa e bem menor que T_c e T_c^\dagger .

Contudo, para os problemas propostos nas seções seguintes, além da equação da energia livre de Landau-de Gennes descrita na Eq.(2.68) infere-se que apenas a variação espacial do parâmetro de ordem S deve ser considerada. Ou seja, os termos na Eq.(3.9) contendo a variação espacial do vetor diretor \mathbf{n} são cancelados. Além do mais, a complexidade em permitir a variação de S quanto de \mathbf{n} , simultaneamente, na equação de Landau-de Gennes, torna-se mais alta [30], não sendo adequada para os propósitos deste trabalho. Mas a aproximação é razoável, desde que seja considerada uma amostra uniforme sem a presença de campos externos. O termo na Eq.(3.9), em que \mathbf{n} se mantém fixo e está associado ao parâmetro de ordem que varia espacialmente (penúltimo termo na mesma equação), dado por

$$\frac{1}{6}L_2(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} S)^2,$$

pode contribuir de duas maneiras, a saber, uma em que $\mathbf{n} \perp \vec{\nabla} S$ e outra em que $\mathbf{n} \parallel \vec{\nabla} S$. Mais especificamente, caso a variação do parâmetro de ordem for perpendicular a direção de \mathbf{n} , a sua

contribuição na energia livre descrita na Eq.(3.9) será nula e o termo associado $(\vec{\nabla}S)^2$ continua sendo descrito por

$$\frac{1}{3} \left(L_1 + \frac{1}{6}L_2 \right) (\vec{\nabla}S)^2.$$

Por outro lado, se a variação do parâmetro de ordem for paralela a direção de \mathbf{n} , a sua contribuição na energia livre descrita na Eq.(3.9) é dada na seguinte forma

$$\frac{1}{3} \left(L_1 + \frac{2}{3}L_2 \right) (\vec{\nabla}S)^2.$$

Rearranjando-se as constantes L_1 e L_2 nas duas situações a pouco descritas, de tal forma que

$$L \equiv \begin{cases} \frac{1}{3} (L_1 + \frac{1}{6}L_2) & \text{se } \mathbf{n} \perp \vec{\nabla}S \\ \frac{1}{3} (L_1 + \frac{2}{3}L_2) & \text{se } \mathbf{n} \parallel \vec{\nabla}S, \end{cases}$$

finalmente a Eq.(3.9) pode ser reescrita, resultando em

$$\mathcal{F}_N = \mathcal{F}_{iso} + \frac{1}{3}a(T - T_c^*)S^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 + L(\vec{\nabla}S)^2, \quad (3.11)$$

e considerando o parâmetro de ordem uniforme nas direções \hat{x} e \hat{y} , apenas uma coordenada cartesiana é levada em consideração, a coordenada z , logo, descreve-se a Eq.(3.11) por

$$\mathcal{F}_N = \mathcal{F}_{iso} + \frac{1}{3}a(T - T_c^*)S^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 + L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2. \quad (3.12)$$

A Eq.(3.12) pode ser utilizada para uma melhor descrição do parâmetro de ordem S conforme a temperatura próxima ao ponto de transição de fase N-I em uma amostra líquido-cristalina. Em inúmeros contextos em que uma amostra de CLN contenha contornos, a densidade de energia livre descrita pela Eq.(3.12) pode estar inserida em funcionais caracterizando a energia livre total da amostra considerada. No entanto, as contribuições dos próprios contornos, às vezes chamado de ancoramento, devem estar contidas ao descrever a energia livre total. Portanto, em sistemas confinados, os efeitos de superfície em meios líquido-cristalinos na mesofase nemática se fazem presentes e é de extrema importância a abordagem do cálculo variacional para a caracterização do estado de equilíbrio do sistema e também para uma possível caracterização do parâmetro de ordem. Por essa razão, a seção seguinte é dedicada ao entendimento do método variacional aplicado aos nemáticos em amostras confinadas.

3.2 Método variacional aplicado aos CLN

Desenvolvido a partir do ano de 1696 pelo matemático suíço Johann Bernoulli (1667-1748), o cálculo variacional iniciou-se a partir de um problema conhecido como Braquistócrona (a curva que uma partícula percorre no menor tempo possível) que posteriormente foi estudado e

aperfeiçoado também por um matemático suíço chamado Leonhard Paul Euler (1707-1783). A partir de uma integral definida no próprio problema da Braquistócrona, Euler pôde obter uma equação diferencial que auxiliou na obtenção da solução do mesmo problema. Entre os anos de 1762 e 1770, o matemático italiano Joseph-Louis Lagrange (1736-1813) revolucionou os problemas variacionais ao publicar um novo método analítico de obtenção das equações diferenciais a partir de integrais de problemas mais complexos. Neste método, Lagrange era capaz de trocar uma função qualquer $f(x)$ por uma função na qual continha uma certa variação $\delta f(x)$ e assim, esta nova função era substituída nas integrais definidas dos problemas formulados. Então, por essa troca de funções variáveis deu-se a razão do nome ser cálculo variacional, que também passou a ter uma própria equação diferencial característica, chamada de equação de Euler-Lagrange, após Euler ter adotado o método proposto por Lagrange.

A definição do cálculo variacional está pautada na investigação de máximos e mínimos de funcionais. Funcionais são números que dependem de outras funções que os extremizem. Estas funções podem depender de variáveis dependentes e independentes. A investigação realizada em funcionais se assemelha à investigação de pontos de extremos do cálculo ordinário. Nos problemas de extremização, determinam-se funções extremas dos funcionais e podem estar divididos em: problemas de mínimo, e.g., menor caminho possível entre dois pontos fixos em um plano (reta), menor curva sobre uma superfície esférica (geodésica); e também em problemas de máximo, e.g., maior volume alcançado dado uma certa quantidade de material, maior área obtida com um certo comprimento fixo de corda (problema de Dido) [32].

Como nos cristais líquidos o método variacional é imprescindível para a determinação de equilíbrio do sistema, seu uso se faz presente neste trabalho. O cálculo variacional é caracterizado por fornecer automaticamente um número de condições de contorno apropriado para solucionar equações diferenciais, obtidas a partir de funcionais dos sistemas em estudo. No entanto, uma breve introdução das contribuições das energias de superfícies dos nemáticos em amostras confinadas é apresentada.

3.2.1 Contribuições de superfície: ancoramento

Nos cristais líquidos nemáticos, as contribuições das energias de superfície são obtidas ao analisar-se as interações molécula-superfície em uma amostra confinada. As moléculas mais próximas à superfície do meio líquido-cristalino considerado podem interagir com as bordas da amostra, afetando o comportamento das moléculas pertencentes ao volume da mesma e, portanto, no estudo da teoria da elasticidade, denomina-se ancoramento este tipo de interação.

Entretanto, as influências dos contornos das amostras sobre as moléculas próximas da superfície podem ser grandes ou moderadas dependendo da real origem de ancoramento. As prováveis origens reais para a contribuição da energia de ancoramento provém, a saber, das interações químicas das moléculas com a superfície da amostra de CLN e das interações de van der Waals que são de caráter geométrico [10]. É denominada subsuperfície a região na qual as

moléculas sofrem influências da superfície da amostra líquido-cristalina [10, 31].

No entanto, nesta região, alguns procedimentos fenomenológicos podem ser apontados como candidatos para a descrição da energia de ancoramento. Um desses procedimentos, levado a cabo neste trabalho, e que também foi levado em conta em um dos trabalhos de Sheng [5], é uma extensão do modelo de descrição da influência das superfícies de amostras líquido-cristalinas nas transições de fase de primeira ordem [33]. Nesse modelo de Sheng, consta-se a interação direta entre volume e superfície das amostras de CLN, cujo potencial de superfície que representa esta interação é de curto alcance, e expresso na forma

$$\nu(z, \theta) = -G\delta(z) [P_2(\cos \theta) + bP_4(\cos \theta) + cP_6(\cos \theta) + \dots], \quad (3.13)$$

e este, é descrito como um potencial de alinhamento uniaxial ao longo da direção do diretor \mathbf{n} (mantido fixo na amostra). A magnitude do potencial de interação entre superfície e volume da amostra nemática em consideração é descrito por G . A função delta de Dirac na coordenada z reforça o caráter de curto alcance da interação, pois tem validade próxima à interface da amostra. A expansão em polinômios de Legendre contribui para a descrição angular do potencial. O ângulo θ está entre o eixo das moléculas próximas à superfície e a direção do vetor diretor \mathbf{n} [5]. Ao truncar a Eq.(3.13) em $P_2(\cos \theta)$ e calcular a média sobre as moléculas da amostra, determina-se o seguinte potencial macroscópico:

$$V = \langle \nu(z, \theta) \rangle = -G\delta(z) \langle P_2(\cos \theta) \rangle = -G\delta(z)S, \quad (3.14)$$

com o parâmetro de ordem escalar S sendo a média do segundo polinômio de Legendre.

Uma outra abordagem proposta por G. Barbero e L. R. Evangelista [33], consiste em considerar o potencial de interação nas subsuperfícies das amostras líquido-cristalinas na seguinte forma:

$$V_S(z) = -H(z)P_2(\theta) = -\frac{h}{z^3}P_2(\theta), \quad (3.15)$$

em que $P_2(\theta)$ denota novamente o segundo polinômio de Legendre, θ é o ângulo entre o eixo molecular e a direção z do diretor \mathbf{n} e h sendo uma constante de acoplamento. O potencial descrito na Eq.(3.15) possui uma característica de interação similar à amostras de CLN submetidas a um campo externo, a qual a magnitude deste campo pode ser dado por uma função $H(z)$. Além disso, consta-se uma interação mínima descrita pelo potencial $V_S(z)$ quando o alinhamento das moléculas à superfície é classificado como homeotrópico, i.e., quando $\theta = 0$. O potencial de interação de superfície proposto por Barbero e Evangelista, também leva em conta a interação do tipo van der Waals das moléculas nemáticas com a superfície, quando esta é abordada em uma amostra líquido cristalina semi-infinita. No entanto, neste modelo, constitui-se um termo de interação que leva em conta a parte incompleta do volume de interação da molécula devida a presença da superfície (veja Fig. 3.1). A princípio, o potencial tem suporte necessário para descrever as influências das superfícies nas transições de fase nemática-isotrópica.

Contudo, a determinação da dependência da temperatura nas intermediações da superfície da amostra se faz importante, pois permite que haja a descrição qualitativa dos diagramas correspondentes a transição de fase de primeira ordem, mesmo com uma abordagem de um potencial relativamente mais rigoroso [33].

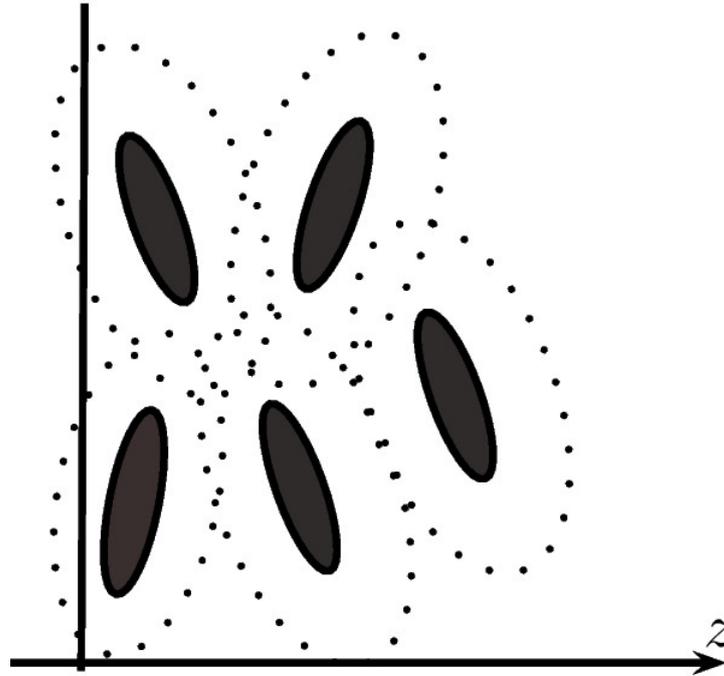


Figura 3.1: Ilustração das moléculas de CLN limitadas pelo volume de interação (linhas pontilhadas) próximas à uma superfície. O potencial de interação de Barbero e Evangelista descreve a parte incompleta do volume de interação das moléculas causada pela presença da superfície.

Todavia, há distinção entre os ancoramentos que podem ser observados em amostras líquido-cristalinas. Esta distinção se dá em como está descrita a proporcionalidade entre a energia de volume e a energia de superfície. As próximas seções são dedicadas à este tipo de discussão.

3.2.2 Ancoramento forte

Se uma amostra líquido-cristalina nemática possui placas lisas e paralelas, e distam entre si uma distância d , de tal modo que $z_1 = -d/2$ e $z_2 = d/2$, a energia livre elástica total por unidade de área pode ser escrita na forma

$$F[g(z)] = \int_{z_1}^{z_2} f[g(z), g'(z); z] dz + \gamma_1(z_1) + \gamma_2(z_2), \quad (3.16)$$

em que $F[g(z)]$ é um funcional, ou seja, um valor que depende da função $g(z)$. A derivada da função $g(z)$ pode representar alguma deformação no meio líquido-cristalino e f é representada como uma função dependente dessas possíveis deformações, conhecida como a densidade de energia elástica de volume [31]. As contribuições na densidade de energia de superfície, pro-

venientes de ambas as placas z_1 e z_2 , são indicadas pelas funções $\gamma_1(z_1)$ e $\gamma_2(z_2)$ na Eq.(3.16), respectivamente.

Como a situação posta é aquela em que o diretor \mathbf{n} está fixo em toda a amostra (não variando espacialmente), as contribuições tanto de volume quanto de superfície não são descritas por funções que dependam de um ângulo θ e sua variação, como comumente descritas em outras abordagens (por exemplo [1, 10, 31]). No entanto, caso as funções que contribuam com a parte superficial na densidade de energia elástica se sobressaíam às contribuições de volume

$$\gamma \gg \int_{z_1}^{z_2} f[g(z), g'(z); z] dz,$$

a situação em que se encontra o presente problema é conhecida como ancoramento forte.

Pelo método variacional, é possível determinar uma função $g(z) \in C_1$ — com derivada de primeira ordem contínua — que extremiza o funcional descrito na Eq.(3.16), assumindo nos contornos, as seguintes condições

$$\mathcal{G}_1 = g\left(z = -\frac{d}{2}\right) \quad \text{e} \quad \mathcal{G}_2 = g\left(z = \frac{d}{2}\right). \quad (3.17)$$

Variando-se a função $g(z)$ por pequenos deslocamentos, obtém-se uma função $\tilde{g}(z)$, também pertencente a classe C_1 , e que satisfaz as condições de contorno dadas na Eq.(3.17) e esta, por sua vez, está muita próxima à função $g(z)$ como representado na Fig. 3.2.

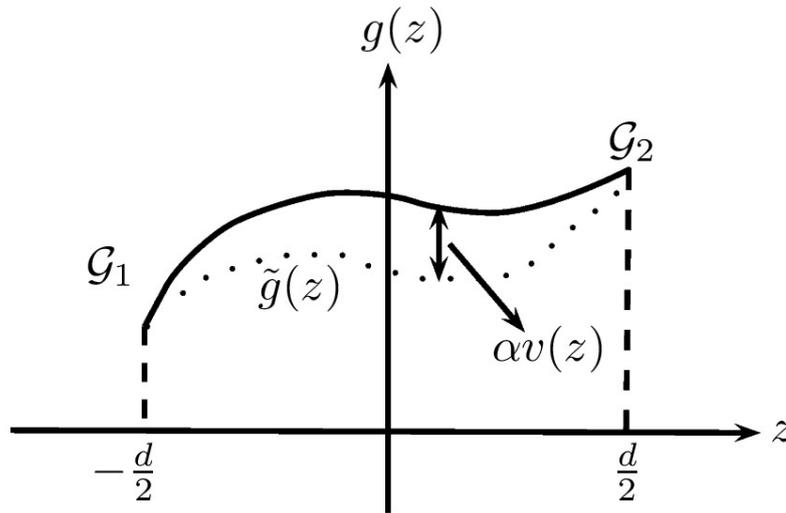


Figura 3.2: Ilustração gráfica da situação de ancoramento forte com uma pequena variação na função $g(z)$ e com condições de contorno fixas.

A função $g(z)$ pode ser escrita de acordo com esta técnica variacional, resultando em

$$g(z) = \tilde{g}(z) + \alpha v(z), \quad (3.18)$$

em que α é um parâmetro muito pequeno, proposto para a variação da curva pertencente à $g(z)$,

e $v(z)$ é uma função arbitrária, tal que $v(z) \in C_1$. Por hipótese, a função $\tilde{g}(z)$ deve minimizar o funcional $F[g(z)]$, mas para isso, há condições impostas, a saber, uma em que garante que $F[g(z)]$ tenha um extremo

$$\frac{dF[g(z)]}{dz} = 0, \quad (3.19)$$

e uma segunda que garante que este extremo seja um mínimo [10], dada por

$$\frac{d^2F[g(z)]}{dz^2} > 0. \quad (3.20)$$

Portanto, substituindo a Eq.(3.18) na Eq.(3.16), o funcional reescrito é dado por

$$F[g(z)] = \int_{z_1}^{z_2} f[\tilde{g}(z) + \alpha v(z), \tilde{g}'(z) + \alpha v'(z); z] dz, \quad (3.21)$$

em que, pelo fato das condições de ancoramento forte estarem presentes, a função $\tilde{g}(z)$ também assume as condições de contorno descritas pela Eq.(3.17). A Eq.(3.21) é interpretada como uma função ordinária do parâmetro α e obedece a condição de mínimo somente se, primeiramente, seguir a condição de extremo dada pela Eq.(3.19), em $\alpha = 0$, logo,

$$\begin{aligned} \left. \frac{dF[g(z)]}{dz} \right|_{\alpha=0} &= \left. \frac{d}{d\alpha} \int_{z_1}^{z_2} f[\tilde{g}(z) + \alpha v(z), \tilde{g}'(z) + \alpha v'(z); z] dz \right|_{\alpha=0} = 0 \\ &= \int_{z_1}^{z_2} \left[\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}} v(z) + \frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} v'(z) \right] dz \Big|_{\alpha=0} = 0, \end{aligned} \quad (3.22)$$

e a segunda integral na Eq.(3.22) pode ser resolvida integrando-se por partes, sendo assim

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} v'(z) dz = \left. \frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} v(z) \right|_{z_1}^{z_2} - \int_{z_1}^{z_2} v(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} \right) dz, \quad (3.23)$$

mas, como $v(z_1 = -d/2) = v(z_2 = d/2) = 0$, o primeiro termo na Eq.(3.23) é cancelado, logo o segundo termo na mesma equação é substituído na Eq.(3.22), resultando em

$$\int_{z_1}^{z_2} \left[\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} \right) \right] v(z) dz = 0. \quad (3.24)$$

Dessa forma, é obtida a equação de Euler-Lagrange para o caso de ancoramento forte, representada por

$$\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} \right) = 0, \quad (3.25)$$

uma equação diferencial ordinária de segunda ordem que, em conjunto às condições de contorno dadas pela Eq.(3.17), pode ser solucionada garantindo o perfil da função $g(z)$ no caso em que a amostra líquido-cristalina nemática encontra-se na situação de ancoramento forte. Uma outra

situação de contribuição de superfície é chamada de ancoramento fraco e esta, é discutida logo em seguida.

3.2.3 Ancoramento fraco

A situação de ancoramento fraco é descrita quando as contribuições de superfície da amostra líquido-cristalina são da mesma ordem que as contribuições de volume [31]. Logo, por não terem valores fixos nos contornos da amostra, as funções $\gamma_1(z_1)$ e $\gamma_2(z_2)$ descritas na Eq.(3.16) podem ser afetadas por possíveis distorções que possam ocorrer no volume da amostra nemática. Novamente, o problema variacional deve ser utilizado e persiste em determinar uma função $g(z) \in C_1$ que extremiza o funcional $F[g(z)]$ e, pela condição dada na Eq.(3.20), há uma garantia que $g(z)$ seja a função que o minimiza.

Nesse caso, além de uma função $g(z)$ com pequena variação a ser considerada, como representada na Eq.(3.18), as funções nos contornos da amostra podem assumir valores arbitrários, indicando que

$$\tilde{g}_1 = \tilde{g} \left(z = -\frac{d}{2} \right) \quad \text{e} \quad \tilde{g}_2 = \tilde{g} \left(z = \frac{d}{2} \right), \quad (3.26)$$

e, portanto

$$\gamma_1(z_1) = \gamma_1 \left[\tilde{g}_1 + \alpha v \left(-\frac{d}{2} \right) \right] \quad \text{e} \quad \gamma_2(z_2) = \gamma_2 \left[\tilde{g}_2 + \alpha v \left(\frac{d}{2} \right) \right]. \quad (3.27)$$

Ou seja, as funções representadas na Eq.(3.27) se encontram não fixas nos contornos (veja Fig. 3.3).

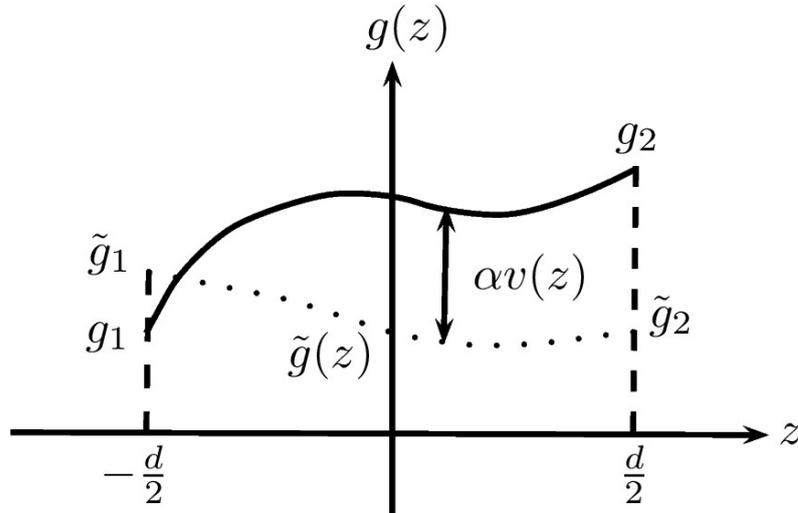


Figura 3.3: Ilustração gráfica da situação de ancoramento fraco com variação na função $g(z)$ e com condições de contorno não fixas (veja Eq.(3.27)).

Para a obtenção do valor estacionário da Eq.(3.16), novamente a condição de extremo dada

pela Eq.(3.19) é evocada em $\alpha = 0$, logo

$$\left. \frac{dF[g(z)]}{dz} \right|_{\alpha=0} = \frac{d}{d\alpha} \int_{z_1}^{z_2} f[g(z), g'(z); z] dz + \left. \frac{d\gamma_1(z_1)}{d\alpha} + \frac{d\gamma_2(z_2)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = 0, \quad (3.28)$$

e com o auxílio da Eq.(3.18) e sua derivada, calcula-se na Eq.(3.28), a seguinte integral

$$\left. \frac{dF[g(z)]}{dz} \right|_{\alpha=0} = \int_{z_1}^{z_2} \left[\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}} v(z) + \frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} v'(z) \right] dz + \left. \frac{d\gamma_1(z_1)}{d\alpha} + \frac{d\gamma_2(z_2)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = 0, \quad (3.29)$$

que mais uma vez, tem o segundo termo no integrando calculado pelo método de integração por partes (veja Eq.(3.23)). Feito isso, a equação diferencial de Euler-Lagrange descrita pela Eq.(3.25) é obtida novamente. Como desta vez, os pontos $v(z) = v(\pm d/2)$ não se encontram fixos, as contribuições de superfície não se anulam e, com o uso das Eqs.(3.27), as seguintes condições de contorno são obtidas

$$-\frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} + \frac{d\gamma_1}{d\tilde{g}'_1} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial \tilde{g}'} + \frac{d\gamma_2}{d\tilde{g}'_2} = 0. \quad (3.30)$$

A Eq.(3.25), equação de Euler-Lagrange, pode ser solucionada no caso de ancoramento fraco quando utilizadas as condições de contorno descritas pela Eq.(3.30).

Com o auxílio do método variacional aplicado aos cristais líquidos nemáticos, alguns problemas abordados, utilizando a teoria de Landau-de Gennes inserida em funcionais, podem ser demonstrados. Assim, algumas propriedades do parâmetro de ordem nas transições de fase nemática-isotrópica (N-I) podem ser descritas dependendo do tipo da amostra e de como varia a temperatura. A seção seguinte é dedicada a alguns exemplos com este tipo de abordagem.

3.3 Problemas de transições de fase nemática-isotrópica

Após a elaboração da equação de Landau-de Gennes e da demonstração do cálculo variacional aplicado aos CLN, alguns problemas com estas abordagens podem ser descritos. Nesta seção, alguns problemas em diferentes tipos de amostras nemáticas são demonstrados a fim de descrever o perfil do parâmetro de ordem próximo às transições de fase N-I.

3.3.1 Amostra nemática planar de espessura semi-infinita

Com intuito de estudar as propriedades da transição de fase N-I com a teoria de Landau-de Gennes, Ping Sheng demonstrou em um problema de amostra planar semi-infinita o perfil do parâmetro de ordem microscópico S em função da temperatura e também em função da espessura da amostra [5, 34].

A princípio, com uma descrição de um potencial de superfície de curto alcance, Sheng levou em conta neste problema o alinhamento das moléculas nemáticas na interface próximas à superfície da amostra (na subsuperfície). O ordenamento considerado na subsuperfície pode se estender por toda amostra líquido-cristalina dependendo da interação das moléculas da interface com as moléculas do volume da amostra. Isto só pode ocorrer, pois o ordenamento na superfície é transmitido para o volume da amostra por meio de forças elásticas [34].

Como a amostra líquido-cristalina é semi-infinita, a superfície dessa película nemática se encontra ao longo da direção z e deve estar em $z = 0$. O parâmetro de ordem é considerado uma função que varia continuamente a partir da superfície em $z = 0$ ao longo da direção em que está localizada a amostra. Como a configuração do diretor no sistema é uniforme, a densidade de energia livre na teoria de Landau-de Gennes, em conjunto com a proposta da descrição de ancoramento realizada por meio de um potencial de interação de superfície (descrita na Eq.(3.14)), pode ser escrita na seguinte forma:

$$\varphi = \varphi_0 + f(S) + L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 - \frac{G}{A} \delta(z) S(z), \quad (3.31)$$

uma equação análoga à Eq.(3.12) descrita na seção 3.1, pois

$$f(S) = a(T - T^*)S^2 + BS^3 + CS^4, \quad (3.32)$$

com φ_0 sendo a parte da densidade de energia livre independente do parâmetro de ordem; a , B , C e L são os parâmetros materiais que podem ser determinados conforme o tipo de CLN (MBBA, 5CB, PCB, etc.) e conforme suas respectivas propriedades termodinâmicas. O termo A na Eq.(3.31), nada mais é que a área da amostra líquido-cristalina. A função delta de Dirac indica a natureza de curto alcance do potencial, e é representada por

$$\delta(z) = \begin{cases} 1 & \text{em } z = 0 \\ 0 & \text{para } z \neq 0. \end{cases} \quad (3.33)$$

O valor entre as temperaturas $(T - T^*)$ na Eq.(3.32), caracteriza o comportamento da pré-transição de fase [34].

Dada a densidade de energia livre descrita na Eq.(3.31), a energia livre total por unidade de área é obtida pela seguinte integral:

$$\frac{\Phi}{A} = \int_0^\infty [\varphi - \varphi_0] dz = \int_0^\infty \left[f(S) + L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 \right] dz - \frac{G}{A} \int_0^\infty \delta(z) S(z) dz, \quad (3.34)$$

e utilizando a condição para a função delta dada pela Eq.(3.33), a Eq.(3.34) pode ser reescrita como

$$\frac{\Phi}{A} = \int_0^D \left[f(S) + L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 \right] dz - \frac{G}{A} S_0, \quad (3.35)$$

em que, S_0 denota o valor do parâmetro de ordem na interface localizada em $z = 0$ [5]. Com a minimização da Eq.(3.35), o valor de equilíbrio do parâmetro de ordem $S(z)$ pode ser obtido pela equação de Euler-Lagrange, dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial S} - \frac{d}{dz} \frac{\partial \varphi}{\partial S'} &= 0, \\ f'(S) - \frac{d}{dz} \left[2L \left(\frac{dS}{dz} \right) \right] &= 0, \\ f'(S) &= 2L \frac{d^2 S}{dz^2}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

em que, S_0 deve ser mantido fixo neste procedimento. Multiplicando-se por dS/dz a Eq.(3.36) e integrando-a em relação à coordenada z , o resultado obtido é, portanto

$$f(S) + K = L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2, \quad (3.37)$$

com a constante K sendo determinada pela seguinte condição:

$$\left. \frac{dS}{dz} \right|_{z \rightarrow \infty} = 0. \quad (3.38)$$

Combinando a Eq.(3.38) com a Eq.(3.37), implica em

$$K = -f(S_b), \quad (3.39)$$

com S_b conhecido como o parâmetro de ordem no volume da amostra.

Após a determinação da constante K , a Eq.(3.37) pode ser reescrita utilizando a Eq.(3.39), e tem como resultado

$$\begin{aligned} L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 &= f(S) - f(S_b), \\ \xi_0^2 \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 &= F(S) - F(S_b), \end{aligned} \quad (3.40)$$

com $\xi_0 \equiv (L/aT_k^0)^{\frac{1}{2}}$, conhecido como o comprimento de correlação para as pequenas variações de $S(z)$ e T_k^0 é a temperatura de transição de fase de primeira ordem no volume da amostra [34]. As densidades de energia livre, lado direito da Eq.(3.40) [5], são rearranjadas como

$$F(S) \equiv \frac{f(S)}{aT_k^0} \quad \text{e} \quad F(S_b) \equiv \frac{f(S_b)}{aT_k^0}.$$

O procedimento deste ponto em diante, é fazer com que a Eq.(3.40) seja substituída no funcional dado pela Eq.(3.35), resultando em

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{A} &= \int_0^D \left\{ f(S) + \frac{L}{\xi_0^2} [F(S) - F(S_b)] \right\} dz - \frac{G}{A} S_0 \\ \frac{\Phi}{aT_k^0 A \xi_0} &= \int_0^D \frac{f(S)}{aT_k^0 A \xi_0} dz + \int_0^D \frac{L}{aT_k^0 A \xi_0^3} F(S) dz - \int_0^D \frac{L}{aT_k^0 A \xi_0^3} F(S_b) dz - \frac{G}{aT_k^0 A \xi_0} S_0 \\ &= \frac{2}{\xi_0} \int_0^D F(S) dz - \frac{1}{\xi_0} \int_0^D F(S_b) dz - g S_0, \end{aligned} \quad (3.41)$$

pois $\xi_0 \equiv (L/aT_k^0)^{\frac{1}{2}}$ e também $g = G/aT_k^0 A \xi_0$, conhecido como o parâmetro adimensional, que está estritamente ligado à magnitude do potencial de interação da interface com o volume da amostra. Com a adição e subtração do seguinte termo na Eq.(3.41):

$$\frac{1}{\xi_0} \int_0^D F(S_b) dz,$$

obtem-se

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{aT_k^0 A \xi_0} &= \frac{2}{\xi_0} \int_0^D F(S) dz - \frac{1}{\xi_0} \int_0^D F(S_b) dz + \frac{1}{\xi_0} \int_0^D F(S_b) dz - \frac{1}{\xi_0} \int_0^D F(S_b) dz - g S_0 \\ &= \frac{1}{\xi_0} \int_0^D F(S_b) dz + \frac{2}{\xi_0} \int_0^D [F(S) - F(S_b)] dz - g S_0 \\ &= \frac{D}{\xi_0} F(S_b) + \frac{2}{\xi_0} \int_0^D [F(S) - F(S_b)] dz - g S_0, \end{aligned} \quad (3.42)$$

e substituindo

$$dz = \frac{\xi_0}{[F(S) - F(S_b)]^{\frac{1}{2}}} dS,$$

adquirido a partir da Eq.(3.40), na integral da Eq.(3.42), permite reescrevê-la na forma

$$\frac{\Phi}{aT_k^0 A \xi_0} = \frac{D}{\xi_0} F(S_b) + 2 \int_{S_b}^{S_0} [F(S) - F(S_b)]^{\frac{1}{2}} dS - g S_0. \quad (3.43)$$

A Eq.(3.43) é expressa em duas partes, pois o primeiro termo consiste na parte da energia livre de volume proporcional a D e o segundo e terceiro termos são as contribuições das interfaces da amostra. Além do mais, a mesma equação deve ser resolvida numericamente. Os termos de superfície na Eq.(3.43), podem ser representados pelo funcional escrito da seguinte maneira:

$$\frac{\Phi_S}{aT_k^0 A \xi_0} = 2 \int_{S_b}^{S_0} [F(S) - F(S_b)]^{\frac{1}{2}} dS - gS_0. \quad (3.44)$$

Logo, determina-se o parâmetro de ordem na interface localizada em $z = 0$, com a condição

$$\frac{d\Phi_S}{dS_0} = 0, \quad (3.45)$$

aplicada à Eq.(3.44), resultando em

$$F(S_0) = F(S_b) + \frac{g^2}{4}, \quad (3.46)$$

e independentemente do parâmetro de ordem S_b , o valor de S_0 que minimiza a Eq.(3.44) pode ser encontrado. Se o perfil de S_0 é traçado, $S(z)$ pode ser estipulado por meio do cálculo numérico da integral

$$\frac{z}{\xi_0} = \int_{S(z)}^{S_0} \frac{dS}{[F(S) - F(S_b)]^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.47)$$

Levando-se em conta os valores dos parâmetros materiais do CLN PCB², tal que, $a = 0,065[\text{J}/\text{cm}^3\text{K}]$, $B = -0,53[\text{J}/\text{cm}^3]$, $C = 0,98[\text{J}/\text{cm}^3]$, $L = 4,5 \times 10^{-14}[\text{J}/\text{cm}]$ e $T^* = 307,14[\text{K}]$, nos cálculos numéricos, Sheng representou as curvas de transição de fase na interface da amostra em $z = 0$, dado o parâmetro de ordem S_0 em função da temperatura $T - T_k^0$ (veja Fig. 3.4).

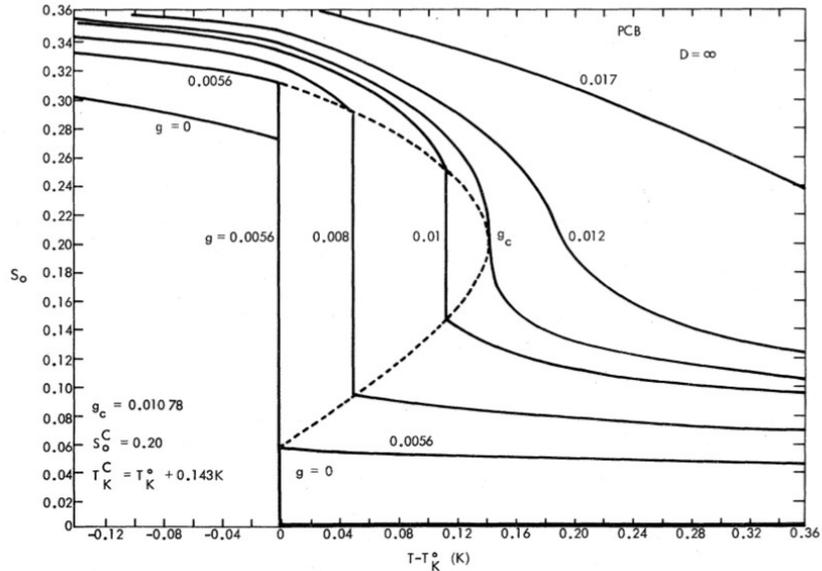


Figura 3.4: Parâmetro de ordem de superfície S_0 em função da temperatura $T - T_k^0$ para vários valores de g em uma amostra planar semi-infinita contendo CLN PCB³.

²Segundo Sheng, os valores dos parâmetros do CLN PCB são estimados a partir dos valores dos parâmetros do CLN MBBA (veja referências de [5]).

³Figura adaptada de *Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals*, P. Sheng, Physical Review A, v. 26, 1982, p. 1612.

Como a amostra considerada é semi-infinita, para o limite de espessura $D \rightarrow \infty$, o valor adimensional g ligado à magnitude do potencial de interação superfície-volume da amostra representa as curvas na Fig. 3.4. Portanto, S_0 transita descontinuamente com $g < 0,0056$ à temperatura de transição de volume T_k^0 [5]. Para a transição de S_0 em uma temperatura maior do que T_k^0 , o seguinte intervalo de g deve ser considerado:

$$g_0 = 0,0056 < g < g_c = 0,012.$$

A variação de S_0 em função da temperatura torna-se contínua somente quando $g > g_c$, pois quando $g < g_c$, mas ainda $g > g_0$, o potencial associado à interface é suficientemente forte para aumentar o valor da parte elástica da energia livre e diminuir o valor do parâmetro de ordem no volume S_b .

Neste processo, a temperatura T_k^0 não deve influenciar no potencial de interação de superfície, a qual alinha as moléculas na interface da amostra. No entanto, com o acréscimo de T_k^0 ocorre uma transição de fase de primeira ordem próximo à superfície da amostra, acarretando no decréscimo do parâmetro de ordem na superfície S_0 de maneira abrupta [5].

Assim, o ganho de energia potencial de superfície é compensado pela perda da energia livre elástica. Contudo, uma possível explicação para os efeitos ocorridos nas energias livres é a existência de duas forças que atuam nas interfaces da amostra de CLN, a saber, uma força elástica responsável pela interação das moléculas da superfície com as moléculas do volume da amostra e, também, a força responsável pelo alinhamento das moléculas nas interfaces da amostra [5].

Em seguida, todo o contexto utilizado até aqui para tratar da amostra de CLN planar semi-infinita com contribuição de um potencial de superfície de curto alcance é reaproveitado para uma breve discussão acerca da amostra de CLN planar de espessura finita.

3.3.2 Amostra nemática planar com espessura finita

No caso particular de uma amostra nemática planar de espessura finita, $z = 2D$ por exemplo, a condição de contorno dada pela Eq.(3.38) deve mudar para

$$\left. \frac{dS}{dz} \right|_{z=D} = 0, \quad (3.48)$$

i.e., uma condição no meio da amostra planar, caracterizando outro tipo de simetria no problema, diferente daquela mencionada na seção anterior sobre a amostra planar semi-infinita. Novamente, o parâmetro de ordem denotado no volume da amostra, em $z = D$, é representado por S_b e o parâmetro de ordem nas interfaces da amostra é representado por S_0 .

Mesmo com espessura finita, a amostra líquido-cristalina pode ser descrita pela mesma energia livre total dada pela Eq.(3.43), pois com S_b em $z = D$, significa que ainda sim há a separação da energia livre de volume (proporcional a D) da energia livre de superfície dada pela Eq.(3.44).

Entretanto, neste caso, devido ao confinamento da amostra, os valores dos parâmetros de ordem S_0 e S_b não devem ser encontrados de forma independente como no caso anterior (veja seção 3.3.1). Logo, a Eq.(3.46), resultado da imposição da condição dada pela Eq.(3.45) na Eq.(3.44), utilizada para a determinação de S_0 na interface localizada em $z = 0$ de forma independente do parâmetro de ordem S_b , no presente caso, deve ser resolvida de forma acoplada à seguinte condição:

$$F'(S_b) \left[1 - \frac{\xi_0}{D} \int_{S_b}^{S_0} \frac{dS}{[F(S) - F(S_b)]^{\frac{1}{2}}} \right] = 0, \quad (3.49)$$

$$\frac{d}{dS_b} \left[\frac{\Phi}{aT_k^0 A \xi_0} \right] = 0,$$

obtida a partir da Eq.(3.43). Além do mais, para $\xi_0/D \rightarrow \infty$, a Eq.(3.49) se reduz à condição $F'(S_b) = 0$, pertencente ao caso da amostra planar semi-infinita.

Portanto, a minimização da Eq.(3.43) pode ser obtida após o teste de vários pares de soluções dos parâmetros de ordem S_0 e S_b . O par (S_0, S_b) correto deve minimizar o funcional dado pela Eq.(3.43) e assim, pelo método numérico para os valores do CLN PCB, as variações de S_0 e S_b podem ser representadas em função da temperatura $T - T_k^0$ [5]. Na Fig. 3.5, para várias espessuras D/ξ_0 , o comportamento de S_0 e S_b na amostra planar com o parâmetro ligado a magnitude do potencial de interação da interface igual a $g = 0,008$ deve ser ilustrado⁴.

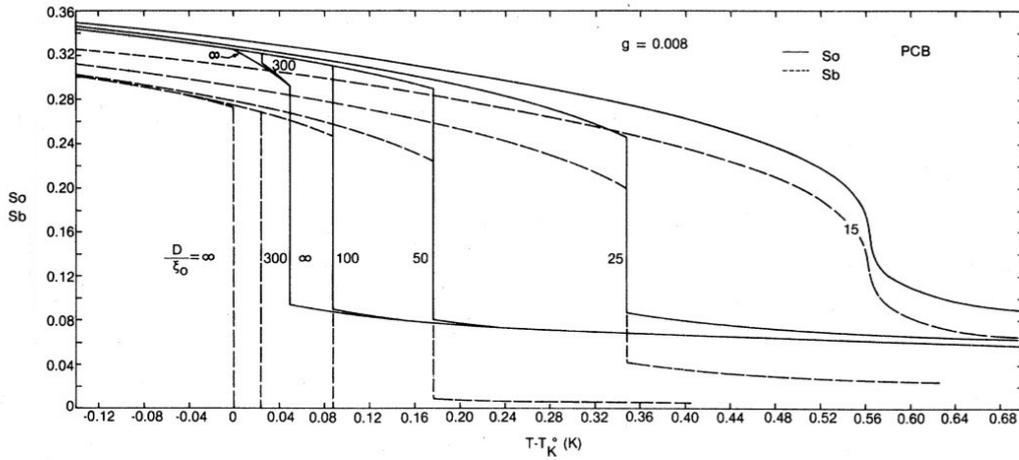


Figura 3.5: Parâmetros de ordem S_0 e S_b em função da temperatura com $g = 0,008$. As curvas de transição de fase são ilustradas para várias espessuras da amostra. A partir de $D/\xi_0 = 15$, as transições tanto de S_0 quanto para S_b passam a ser de segunda ordem [5].

Neste caso, para $g = 0,008$ representado na Fig. 3.5, S_b tem seu comportamento de transição de fase de primeira ordem, para transição de fase de segunda ordem, conforme o decréscimo da espessura e o aumento da temperatura. Com o parâmetro de ordem S_0 também é

⁴Figura adaptada de *Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals*, P. Sheng, Physical Review A, v. 26, 1982, p. 1614.

possível notar este tipo de comportamento, mas de uma maneira mais peculiar. Para a espessura $D/\xi_0 = 300$, na Fig. 3.5 são demonstrados dois tipos de efeitos que influenciam na transição de fase de S_0 , a saber, a influência da transição de S_b e as influências providas das interfaces da amostra, como descritas no caso da amostra planar semi-infinita. A transição de volume, rotulada pelas descontinuidades em S_0 e S_b , está de acordo com o limite de espessura da amostra dado por $D/\xi_0 \rightarrow \infty$ [5]. Neste limite, a temperatura de transição de fase na interface da amostra planar finita deve ser invariante em relação à espessura D e com o aumento desta temperatura, a partir de $D/\xi_0 = 160$ até $D/\xi_0 = 25$, nota-se que a transição de fase na interface da amostra coincide com a transição de fase no volume.

Além do mais, as transições de fase de segunda ordem tanto para S_0 quanto para S_b só são notadas a partir da espessura $D/\xi_0 = 15$ (espessura crítica), ou seja, conforme o decréscimo de D — e o aumento da temperatura — há o desaparecimento das transições de fase de primeira ordem (veja Fig. 3.5).

De forma similar ao caso do parâmetro ligado a magnitude do potencial de interação superfície - volume da amostra $g = 0,008$, para $g = 0,012$, as variações dos parâmetros de ordem S_0 e S_b são ilustradas⁵ na Fig. 3.6. A espessura crítica neste caso, i.e., a espessura na qual as transições de fase de primeira ordem se tornam transições de fase de segunda ordem, ocorre em $D/\xi_0 \sim 25$ [5]. Nota-se também, de forma análoga ao caso $g = 0,008$ para as espessuras $D/\xi_0 < 160$, que o parâmetro de ordem na interface da amostra S_0 demonstra sua descontinuidade coincidentemente com a transição de primeira ordem do parâmetro de ordem no volume S_b . Retornando ao caso da amostra planar semi-infinita na Fig. 3.4, é importante notar que S_0 não possui uma transição abrupta para o mesmo parâmetro ligado a magnitude do potencial de interação da interface da amostra com valor $g = 0,012$, em contraste ao caso da espessura da amostra com tamanho bem definido (veja Fig. 3.6).

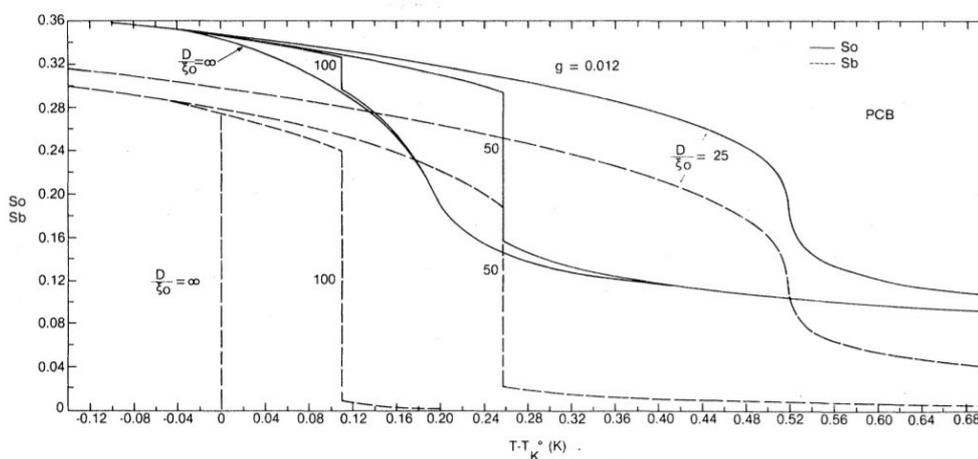


Figura 3.6: Parâmetros de ordem S_0 e S_b em função da temperatura com $g = 0,012$. As curvas de transição de fase também são ilustradas para várias espessuras da amostra. A partir de $D/\xi_0 = 25$, as transições tanto de S_0 quanto para S_b passam a ser de segunda ordem [5].

⁵Figura adaptada de *Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals*, P. Sheng, Physical Review A, v. 26, 1982, p. 1615.

Outros tipos de amostras podem ser utilizadas para descrever o perfil do parâmetro de ordem próximo a transição N-I. Em seguida, o caso de uma amostra de CLN confinada em um cilindro, também abordado com a teoria de Landau-de Gennes é discutido. Assim como no caso da amostra planar finita, um potencial de interação de curto alcance das moléculas da interface com as moléculas do volume da amostra é considerado.

3.3.3 Amostra de CLN cilíndrica

Empregando-se o formalismo de Landau-de Gennes em uma amostra cilíndrica contendo material líquido-cristalino nemático [36], a densidade de energia livre que descreve o sistema pode ser expressa na seguinte forma:

$$f = f_0 + f_1[S(r)] + \frac{L}{2}[\vec{\nabla}S(r)]^2 - GS(r)\delta(r), \quad (3.50)$$

a qual, contém a expansão em termos do parâmetro de ordem microscópico, dada por

$$f_1[S(r)] = \frac{a}{2}(T - T^*)S^2(r) - \frac{B}{3}S^3(r) + \frac{C}{4}S^4(r). \quad (3.51)$$

Na Eq.(3.50), a parte da densidade de energia livre independente do parâmetro de ordem é representada por f_0 e a função delta, novamente, caracteriza a interação de curto alcance do potencial descrito pelo alinhamento uniaxial das moléculas na subsuperfície da amostra. Como mencionado anteriormente, o parâmetro G é a magnitude do potencial de interação entre a superfície e volume da amostra líquido-cristalina.

A Eq.(3.51), contida na Eq.(3.50) possui os parâmetros materiais a , B , C , L e T^* comumente utilizados na teoria de Landau-de Gennes, descritos nas seções anteriores para os problemas de amostras planares. A razão para que o parâmetro de ordem microscópico dependa apenas da coordenada r — uma distância do eixo cilíndrico até as bordas da amostra —, provém da consideração da simetria rotacional e translacional do parâmetro de ordem no volume ao longo do eixo cilíndrico posicionado em z (veja Fig. 3.7). Ou seja, as coordenadas ϕ e z não contribuem para a descrição do parâmetro de ordem microscópico do problema.

Para a obtenção da energia livre total, deve-se integrar a Eq.(3.50) sobre todo o volume da amostra, logo, o funcional para o presente problema tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} F &= \int_0^l \int_0^{2\pi} \int_0^R \left\{ f_0 + f_1[S(r)] + \frac{L}{2} \left[\frac{dS(r)}{dr} \right]^2 \right\} r dr d\phi dz \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_0^l \int_0^{2\pi} \int_0^R GS(r)\delta(r)r dr d\phi dz, \\ F &= \int_{\text{vol}} \left\{ f_0 + f_1[S(r)] + \frac{L}{2} \left[\frac{dS(r)}{dr} \right]^2 \right\} dV - \frac{1}{2} GAS_0, \end{aligned} \quad (3.52)$$

em que $A = 2\pi lR$, é definida como a área da superfície do cilindro e S_0 é o parâmetro de ordem na interface da amostra [36]. O perfil do parâmetro de ordem $S(r)$ pode ser obtido minimizando o funcional descrito na Eq.(3.52), mas para isso $S(r)$ deve satisfazer a equação de Euler-Lagrange do caso cilíndrico. Portanto, pelo método variacional, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial S} - \frac{d}{dr} \frac{\partial f}{\partial S'} &= 0 \\ f'_1[S(r)] &= L \frac{d^2 S(r)}{dr^2}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

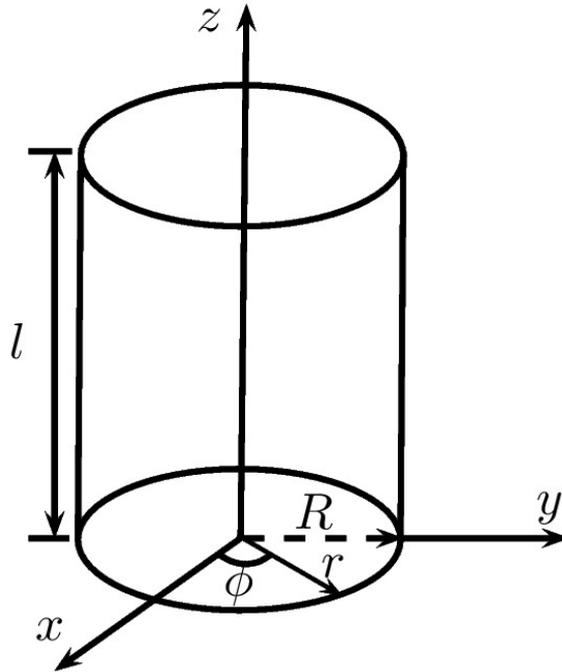


Figura 3.7: Ilustração da amostra líquido-cristalina cilíndrica de raio R e comprimento l . O parâmetro de ordem é descrito como uma função da coordenada r , $S(r)$, pois devido a sua simetria rotacional e translacional, não há dependência em relação às respectivas coordenadas ϕ e z .

Como pode-se negligenciar em uma primeira aproximação próxima à transição de fase, os termos com $S^3(r)$ e $S^4(r)$ na expansão de Landau-de Gennes expressa na Eq.(3.51), com intuito de descrever a densidade de energia livre da amostra bem próximo à fase isotrópica, uma possível solução para o parâmetro de ordem no volume, que leva em conta a orientação das moléculas induzidas pela superfície, pode ser representada por

$$S(r) = S_0 \frac{\cosh(r/\xi)}{\cosh(R/\xi)}, \quad (3.54)$$

em que, é obtida por meio de uma readequação da Eq.(3.53), dada por

$$\begin{aligned}\frac{d^2 S(r)}{dr^2} - \frac{a}{L}(T - T^*)S(r) &= 0 \\ \frac{d^2 S(r)}{dr^2} - \frac{1}{\xi^2}S(r) &= 0.\end{aligned}\quad (3.55)$$

Na Eq.(3.54), o raio da cavidade total da amostra é descrito por R e além do mais, o parâmetro ξ é conhecido como o comprimento de correlação para as pequenas variações de $S(r)$, dado por

$$\xi = \sqrt{\frac{L}{a(T - T^*)}} = \xi_0 \sqrt{\frac{T^*}{T - T^*}}, \quad (3.56)$$

em que $\xi_0^2 = L/aT^*$, conhecido como comprimento de correlação dependente da temperatura de transição.

A partir da Eq.(3.54), obtém-se o parâmetro de ordem no meio da amostra, ou seja, um parâmetro localizado no eixo do cilindro ($S(r = 0) = S_m$) [36], logo

$$S(r = 0) = S_m = \frac{S_0}{\cosh(R/\xi)}. \quad (3.57)$$

Outro caso que pode ser explorado a partir da Eq.(3.54) é a redução da solução $S(r)$ em sua forma exponencial, quando considerado um efeito mais provável na amostra líquido-cristalina, a condição do raio da cavidade da amostra R ser muito maior que o comprimento de correlação dado pela Eq.(3.56). Portanto, com $\xi \ll R$ na Eq.(3.54), resulta em

$$S(r) = S_0 e^{-\frac{(R-r)}{\xi}}, \quad (3.58)$$

pois, utiliza-se a seguinte relação hiperbólica

$$\cosh(x) = \frac{1}{2} (e^x + e^{-x}).$$

E caso a mesma condição $\xi \ll R$ for aplicada à Eq.(3.57), tem-se que $S_m \sim 0$ [36]. Logo, o perfil completo do parâmetro de ordem no volume da amostra em função da coordenada r pode ser estabelecido após utilizar o método variacional no problema da amostra cilíndrica. Ou seja, pelo processo de minimização do funcional dado pela Eq.(3.52), uma descrição qualitativa de $S(r)$ pode ser obtida.

Por outro lado, o processo de minimização pode ser novamente utilizado para obter o perfil do parâmetro de ordem na superfície da amostra. Portanto, o valor de equilíbrio de S_0 , que torna mínimo o funcional expresso na Eq.(3.52), pode ser encontrado quando a seguinte condição for satisfeita:

$$\left. \frac{dF}{dS_0} \right|_{r=R} = 0, \quad (3.59)$$

e no mesmo limite, em que $\xi \ll R$, uma possível solução para S_0 pode ser dada por

$$S_0 = \frac{G}{\sqrt{4aL(T - T^*)}} = S_{00} \frac{1}{\sqrt{4\left(\frac{T}{T^*} - 1\right)}}, \quad (3.60)$$

com $S_{00} = G/(aLT^*)^{\frac{1}{2}}$. A Eq.(3.60) indica que o valor de equilíbrio para o parâmetro de ordem na interface da amostra depende diretamente da magnitude do potencial de interação superfície-volume, dado por G . Assim, para uma certa magnitude do potencial de superfície, é esperada a transição de S_0 devido a forma do alinhamento das moléculas na interface, bem como a mesma transição também é devido as interações entre as moléculas da superfície e do volume da amostra e na mudança de temperatura que está sujeita a amostra cilíndrica.

No próximo capítulo, a principal discussão é acerca de uma amostra de CLN confinada entre cilindros concêntricos. Todos os problemas vistos nas seções prévias são utilizados como motivação para a abordagem da teoria de Landau-de Gennes neste tipo de amostra que possui geometria cilíndrica. Para a análise, além de recursos analíticos para a solução do problema proposto, a importância dos métodos computacionais e numéricos se faz presente.

CAPÍTULO 4

TRANSIÇÕES DE FASE N-I EM UMA AMOSTRA DE CLN CONFINADA ENTRE CILINDROS CONCÊNTRICOS

A análise do perfil do parâmetro de ordem microscópico no volume e na superfície em uma amostra de CLN confinada entre cilindros concêntricos é realizada no presente capítulo. Contudo, a abordagem da teoria de Landau-de Gennes e o uso do método variacional apresentados nos capítulos anteriores são indispensáveis nesse problema, que envolve geometria cilíndrica. Além do mais, com posse da equação de Euler-Lagrange e suas condições de contorno do problema, a inviabilidade em obter-se a solução por vias analíticas faz com que outros recursos sejam requisitados, logo, o uso do método computacional e do cálculo numérico pode auxiliar na obtenção de uma solução para o presente problema.

4.1 Métodos computacionais

Quando cálculos sofisticados se encontram incapacitados de serem resolvidos de forma analítica, os métodos de simulação computacionais podem ser ferramentas imprescindíveis à procura de uma solução. Entre vários métodos computacionais, as abordagens de dinâmica molecular e o método de Monte Carlo são os tipos de simulações computacionais mais utilizadas, mas como se mostra mais eficiente no tempo de programação e mais simples de construir o programa, o método de Monte Carlo possui um grande destaque [2]. Em seguida, é discutido acerca do método de Monte Carlo e sua versão particular, chamado algoritmo de Metropolis, aplicado aos CLN utilizando um potencial de interação entre as moléculas provindo do modelo de Lebwohl-Lasher.

4.1.1 Método de Monte Carlo

Baseado em conceitos e princípios do estudo da mecânica estatística de equilíbrio, o método de Monte Carlo utiliza de processos estocásticos gerados a partir de um certo critério para que o sistema físico abordado atinja o estado de equilíbrio termodinâmico [2, 39]. Para que isso ocorra, um sorteio de uma grande quantidade de números aleatórios deve ser realizada e em seguida, os cálculos das médias dos observáveis devem ser realizados de acordo com cada estado do sistema físico em questão. Ou seja, a constituição do presente método está embasada no cálculo da função de partição de um sistema físico, em que, ao decorrer todos os estados, a simulação é feita aleatoriamente para a flutuação térmica deste sistema [40]. No entanto, como cada estado possui uma distribuição de probabilidade (peso), ao calcular a média dos seus respectivos observáveis — realizada a medida em que há as mudanças de estado —, cada peso pode variar conforme os parâmetros ao qual o sistema físico está relacionado. Entretanto, a distribuição de probabilidade comumente utilizada nas simulações para os CLN é a distribuição de Boltzmann [2].

O algoritmo constituído para a simulação deve regir às passagens de um estado para outro de acordo com a dinâmica por de trás do sistema físico [40]. Como é clara a dependência da simulação de Monte Carlo no que diz respeito a sequência de números aleatórios gerados durante a simulação, os resultados obtidos a cada processo de geração de números aleatórios não serão idênticos, porém em um intervalo de erro estatístico, os resultados de várias dessas sequências de números aleatórios podem estar em pleno acordo [39, 40].

Além dos cristais líquidos, outros sistemas físicos podem ser explorados com o método de simulação de Monte Carlo, por exemplo, a visualização dos orbitais atômicos no átomo de Hidrogênio [41], sistemas baseados em caminhada aleatória ou no movimento Browniano, transporte de cargas em materiais semicondutores, entre outros [40].

4.1.2 Distribuição de Boltzmann

Considerando um sistema físico qualquer ω suficientemente pequeno, a ponto de suas variáveis termodinâmicas apresentarem flutuações (como considerado em sistemas microscópicos ou mesoscópicos), o procedimento chamado “banho térmico” pode ser definido quando ω estiver em equilíbrio termodinâmico com um outro sistema $\Omega \gg \omega$ à temperatura T [42].

Uma distribuição de probabilidade de energia entre os estados pode ser definida a partir de um certo microestado $m \in \omega$ em qualquer instante de tempo, pois m é considerado uma variável aleatória [39]. Logo, esta distribuição pode ser escrita como

$$P_B(m) = \frac{e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_{m'} e^{-\frac{E_{m'}}{k_B T}}}, \quad (4.1)$$

e é conhecida como a distribuição de Boltzmann, ou distribuição canônica, em que E_m é a

energia do microestado m , T é a temperatura na qual se encontra o sistema, k_B é a constante de Boltzmann e $E_{m'}$ são os estados com energia entre E_m e $E_m + dE_m$. Em mecânica estatística, estuda-se esta distribuição de Boltzmann baseada nos princípios de conservação de energia e maximização da entropia nos sistemas físicos e, assim, o “banho térmico” é um grande exemplo para se estudar sistemas que se encontram isolados e em equilíbrio [39, 42].

O denominador da Eq.(4.1) nada mais é que a função de partição do sistema Ω , dada por

$$Z = \sum_{m'} e^{-\frac{E_{m'}}{k_B T}}, \quad (4.2)$$

definida como uma condição de normalização imposta à distribuição de probabilidade, resultando na soma de probabilidades igual a um. Além do mais, descreve as propriedades estatísticas do sistema em equilíbrio termodinâmico à temperatura T e em termos de suas variáveis macroscópicas [39].

Calculando-se a média de ensemble das energias sobre os microestados do sistema, a energia interna pode ser obtida na seguinte forma:

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{\sum_m E_m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_{m'} e^{-\frac{E_{m'}}{k_B T}}}, \quad (4.3)$$

e a partir desta, uma outra forma em obtê-la é dada pela derivada logarítmica da Eq.(4.2), ou seja, pode ser representada por

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (4.4)$$

Por fim, a variância da energia, dada por

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (4.5)$$

pode ser conectada a capacidade térmica do sistema por meio de

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \sigma_E^2. \quad (4.6)$$

Outro cálculo realizado após a definição da distribuição de Boltzmann é a média de ensemble por amostragem modificada para média temporal, pois a abordagem ao sistema físico envolve sua evolução [39, 40]. Como no ensemble pode ser considerado um número grande de sistemas e estes, por sua vez, podem ser caracterizados e encontrados cada um em um microestado m , um cálculo da média de um observável característico de cada sistema físico pode ser realizado da seguinte forma:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N M(\alpha), \quad (4.7)$$

mas com uma pequena modificação. A soma sobre α é substituída pela soma sobre os microestados do sistema, i.e., em vez de somar sobre todos os sistemas, sorteia-se vários microestados ($m = m_1, m_2, \dots, m_j, \dots, m_N$) com probabilidade $P(m_j)$ conforme a distribuição de probabilidade descrita na Eq.(4.1). Logo, a Eq.(4.7) pode ser reescrita como

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N} \sum_{m=m_1}^{m_N} M(m), \quad (4.8)$$

em que N são todos os sistemas do ensemble e a Eq.(4.8) é conhecida como o cálculo da média por Monte Carlo.

Na próxima seção, o algoritmo de Metropolis baseado nos cálculos de processos estocásticos e na distribuição de Boltzmann é brevemente discutido.

4.1.3 Algoritmo de Metropolis

Proposto para a busca do macroestado de equilíbrio de um sistema físico a uma certa temperatura T , o algoritmo de Metropolis é considerado como uma versão particular do método de Monte Carlo [39]. Construído por Nicolas Metropolis *et al.* em 1953 [40], o presente algoritmo é um dos mais utilizados na tarefa de atingir o estado de equilíbrio em sistemas físicos diversos, apesar de existirem outros algoritmos mais eficientes em relação ao tempo de convergência [2].

Em modelos ou sistemas físicos simples, em que não há um número grande de microestados, os valores de equilíbrio das variáveis macroscópicas podem ser determinados pelo cálculo de suas respectivas médias utilizando como peso a distribuição de Boltzmann [42]. A tarefa a ser realizada pelo algoritmo de Metropolis inicia-se a partir de um microestado arbitrário, no qual transições aleatórias em sequência são realizadas até atingir o macroestado de equilíbrio, onde os valores das variáveis macroscópicas são obtidos por meio de médias sobre os microestados percorridos e assim, estes valores obtidos tornam-se constantes [40].

Para que isto ocorra, a condição de ergodicidade deve ser satisfeita pelo sistema físico, pois no algoritmo de Metropolis são efetuadas médias temporais em vez de médias de ensemble. A condição de ergodicidade requer que qualquer um dos microestados acessíveis de um sistema pode ser alcançado a partir de um microestado arbitrário após uma sequência finita de transições aleatórias [39, 40]. Logo, para um intervalo de tempo suficientemente longo, a ergodicidade torna-se uma média temporal equivalente a uma média de ensemble (“definição de ergodicidade”) [39].

Uma outra condição imposta ao sistema físico, é a de não levar em conta qual “percurso” que o sistema deve utilizar para que seja encontrado em equilíbrio a partir de um microestado qualquer. Qualquer que seja a sequência aleatória de transição, esta deve ser responsável por

levar o sistema ao macroestado de equilíbrio. Ou seja, fica a critério do algoritmo selecionar qualquer sequência de transição de estados para que a distribuição final de microestados seja aquela caracterizada como a de equilíbrio, i.e., seja caracterizada pela distribuição de Boltzmann [39].

Com isso em mente, uma breve descrição dos passos do algoritmo de Metropolis deve ser realizada. A princípio, é necessário o sorteio das transições entre os microestados, em que se um microestado m_1 for sorteado, este deve ocorrer no tempo t_1 . Em um segundo sorteio de um microestado m_2 , este deve ocorrer no tempo t_2 e assim por diante. Portanto, para um sistema que se encontra em um microestado m sorteado no tempo qualquer, os seguintes passos são realizados:

1. Tendo em vista que o sistema atinge o equilíbrio a partir de qualquer configuração, após ter sorteado um microestado m , um outro microestado m' deve ser sorteado;
2. Compara-se as energias entre os dois microestados m e m' . Caso $E_{m'} \leq E_m$, m' é aceito como um novo microestado, pois o sistema foi levado a uma configuração de menor energia $\Delta E = E_{m'} - E_m \leq 0$, mas caso $E_{m'} > E_m$, o próximo item possui uma descrição mais apropriada;
3. Se $\Delta E > 0$, a configuração do sistema deve ser limitada por uma distribuição de probabilidade que, neste caso, é a distribuição de Boltzmann. Sorteia-se um novo número x entre 0 e 1 (distribuído uniformemente). Caso $x \leq e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$, aceita-se a transição, mas se $x > e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ é rejeitado, a transição e os passos no algoritmo de Metropolis são iniciados novamente a partir do item 1;
4. Neste presente passo, os valores das macro-variáveis são calculados e arquivados. Geralmente, o cálculo das macro-variáveis é dado como a soma sobre todas as respectivas variáveis microscópicas [39];
5. Os itens 1– 4 podem ser repetidos após o sorteio de outros microestados. Diz-se um passo de Monte Carlo do sistema quando todos os microestados possíveis do mesmo forem sorteados em média ao menos uma vez. O número de passos de Monte Carlo é particular para cada sistema físico em estudo, pois é dado de acordo com a relaxação do problema [40]. Os passos devem ser realizados quantas vezes forem necessários, para que o macroestado de equilíbrio seja alcançado;
6. Com um número grande de sorteios, calcula-se as médias das macro-variáveis que foram arquivadas e descritas no item 4.

Em seguida, uma breve discussão acerca de um modelo de interação entre as moléculas líquido-cristalinas, baseado no estudo de orientação do sistema e suas possíveis transições de fase é realizada. A interação a ser descrita é conhecida como o modelo de Lebwohl-Lasher.

4.1.4 Modelo de Lebwohl-Lasher

Em uma rede cúbica contendo sítios com moléculas uniaxiais, o potencial de interação entre moléculas vizinhas em pequenos domínios com orientação média bem definida [2,40], pode ser representado por

$$U = - \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_{i,j} P_2(\cos \beta_{i,j}), \quad (4.9)$$

em que $\epsilon_{i,j}$ é conhecido como a intensidade de interação entre as moléculas, na qual $\epsilon_{i,j} = \epsilon$ no caso de i e j forem os primeiros vizinhos e $\epsilon_{i,j} = 0$ para as outras situações. O ângulo entre as moléculas i e j é descrito por $\beta_{i,j}$ e P_2 é o segundo polinômio de Legendre (veja Apêndice A).

O modelo de Lebwohl-Lasher é caracterizado pela liberdade dos domínios moleculares poderem estar apontados em qualquer direção do espaço, ou seja, pelo alto grau de liberdade no sistema que os domínios moleculares possuem [40]. Mesmo em geometrias complexas, o potencial estabelecido por Lebwohl-Lasher é utilizado para analisar as propriedades térmicas dos CLN [2]. Além do mais, o potencial é bem implementado, tanto no ramo da teoria, quanto no ramo dos métodos computacionais, no que diz respeito das possíveis transições de fase dos sistemas líquido-cristalinos, especialmente para a transição N-I [40].

A dúvida acerca do potencial descrito na Eq.(4.9) paira sobre como obter o comportamento do parâmetro de ordem. A seguir, com todo o escopo previamente apresentado a respeito dos métodos computacionais, uma descrição dos detalhes da simulação computacional em uma amostra de CLN cilíndrica concêntrica deve ser realizada.

4.2 Métodos computacionais aplicados à amostra cilíndrica concêntrica

O estudo dos CLN por meio de simulações computacionais tornou-se uma das ferramentas mais poderosas para tratar das possíveis transições de fase que podem ocorrer em sistemas líquido-cristalinos. Considerando apenas a simulação para a mesofase nemática uniaxial, uma breve descrição de como o algoritmo de Metropolis é aplicado à amostra de CLN cilíndrica concêntrica e a obtenção do comportamento do parâmetro de ordem na mesma amostra se faz presente.

Considerando que as superfícies do cilindro são localizadas em r_1 e r_2 , uma rede plana xy reproduzida para todos os planos na direção z pode ser construída para poder descrever a amostra a ser simulada. Esta mesma rede plana em xy pode dispor de vetores representantes dos eixos longos de cada molécula situadas na rede, ou ainda, representantes de um pequeno domínio em que as moléculas se encontram. Esses vetores na literatura são tratados como spins sem cabeça (*headless spins*), pois não há necessidade em distinguir para qual o sentido eles devam apontar [2]. Os spins são localizados em toda a região $r_2 - r_1$ da amostra cilíndrica

concêntrica e nas superfícies eles devem ser fixados para que possam simular as condições de ancoramento. Porém, no intervalo a qual a amostra de CLN se encontra confinada, os spins têm a liberdade de assumir uma configuração em uma direção qualquer, ou seja, não importa a direção no espaço em que os spins são permitidos rotacionar.

Nesta rede cúbica, em ambas as superfícies, as condições de ancoramento são iguais. Na Fig. 4.1, as duas situações de ancoramento, radial e longitudinal, estão ilustradas em uma amostra nemática confinada entre cilindros concêntricos utilizadas na simulação.

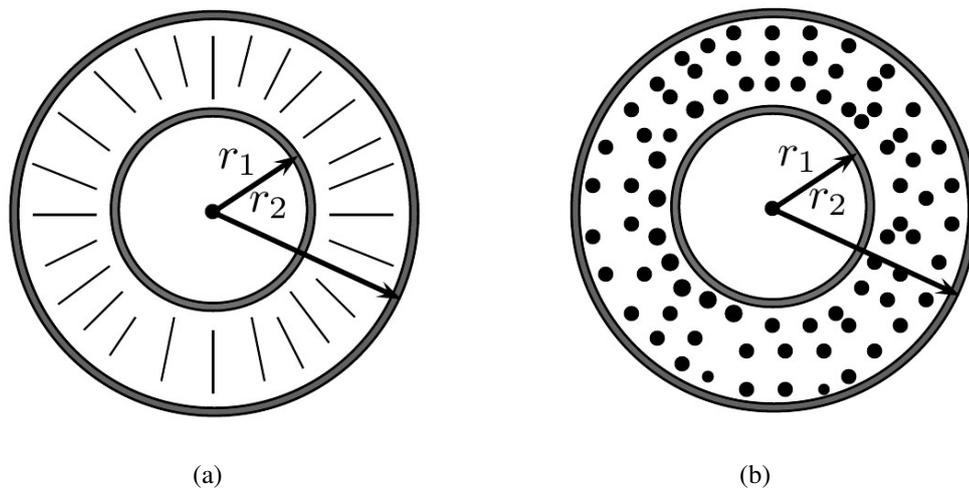


Figura 4.1: Amostra cilíndrica concêntrica a ser simulada com raios dos cilindros interno e externo iguais a r_1 e r_2 , respectivamente. Na figura (a) está representada a situação de ancoramento radial, no entanto, na figura (b) a situação representada é a de ancoramento longitudinal.

Como demonstrado na seção 4.1.4, a interação entre os spins é estabelecida via o modelo de Lebwohl-Lasher (veja Eq.(4.9)). Logo, a configuração inicial imposta aos spins do volume deve seguir o alinhamento que primeiramente lhes fora atribuído nas superfícies da amostra. No entanto, o procedimento de atualização dos spins é descrito com o algoritmo de Metropolis aplicado à simulação da amostra cilíndrica concêntrica.

A energia de interação de um spin (com uma certa orientação na rede), escolhido aleatoriamente na simulação, deve ser calculada em relação a seus vizinhos e esta, por sua vez, deve ser denotada por E_a . Em seguida, pode ser sorteada uma nova orientação qualquer que seja a direção \hat{x} , \hat{y} ou \hat{z} , de tal maneira que, o spin rotaciona um ângulo α radianos a partir da antiga configuração, ao redor da direção sorteada.

No entanto, uma taxa de aceitação para as novas configurações está estritamente ligada ao intervalo em que o ângulo α é sorteado. O valor da taxa de aceite no intervalo na qual α pode ser ajustado é de aproximadamente 50%, pois dependendo da temperatura, caso o sistema esteja livre para escolher qualquer configuração sem ser regida pela taxa de aceite imposta, uma porcentagem pequena dos microestados pode ser aceita, invalidando — do ponto de vista da mecânica estatística — os resultados da simulação [2].

Assumindo a nova posição, a energia de interação do spin rotacionado em relação a seus vizinhos é calculada novamente e é dada por E_b . A quantidade $\Delta E = E_b - E_a$, variação de energia é avaliada (segundo o algoritmo de Metropolis, consulte seção 4.1.3), e o algoritmo decide se a nova configuração é ou não aceita, a saber: se $\Delta E < 0$, $E_b < E_a$, logo, a configuração sorteada é aceita e o spin tende a permanecer nesta nova configuração [40]; mas se $\Delta E > 0$, então $E_b > E_a$. Portanto, a distribuição de Boltzmann deve ser calculada com o peso $p = \exp[(E_a - E_b)/k_B T]$, em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. Para isso, sorteia-se um número com distribuição uniforme entre 0 e 1; se este for menor que o peso p , a nova configuração do spin deve ser aceita, caso for menor que p , a configuração é rejeitada e então, a direção do spin volta a ser aquela em que estava antes de ser rotacionado [40].

Como mencionado, o sistema evolui um passo de Monte Carlo quando em média todos os spins da rede forem sorteados pelo menos uma vez. Outro importante detalhe na simulação é a variação de temperatura, iniciando-se em uma dada temperatura inicial T_i e finalizando em uma temperatura final T_f , após incrementos de intervalos dT . Em cada incremento de temperatura, o sistema evolui uma certa quantidade de passos até que atinja o equilíbrio e, em seguida, a média das variáveis é calculada com outros N_f passos, totalizando N_{MC} passos em cada temperatura.

A análise do parâmetro de ordem do sistema, a princípio, pode ser feita para a direção radial da amostra cilíndrica concêntrica. Na simulação, o valor médio do segundo polinômio de Legendre em relação à direção preferencial \mathbf{n} do sistema pode ser obtido calculando-se os autovalores da seguinte matriz:

$$Q_{kl}^R = \frac{1}{N} \sum_N u_{ik} u_{il} - \delta_{kl} = \left\langle \left(u_{ik} u_{il} - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) \right\rangle, \quad (4.10)$$

em que, u_{ik} é a orientação do i -ésimo spin na k -ésima coordenada cilíndrica na rede cúbica considerada. A delta de Kronecker é denotada por δ_{kl} , em que tem valor igual a 1 se $k = l$ e 0 para $k \neq l$. A Eq.(4.10) pode descrever a média do parâmetro de ordem em uma amostra que possua sua configuração do tipo radial, azimutal ou longitudinal, em que, $P_{2R} \rightarrow 1$. Para a configuração completamente aleatória na amostra o parâmetro de ordem segue a relação $P_{2R} \rightarrow 0$ [2]. Outra característica da Eq.(4.10) é o fato dela ser uma matriz construída a partir de elementos que representam as somas dos seus respectivos parâmetros sobre todos os spins, em que apenas os autovalores são obtidos após a Eq.(4.10) ser dividida pelo número total de spins [2]. No entanto, destes autovalores obtidos, apenas o de maior valor representa o parâmetro de ordem P_{2R} da matriz Q_{kl}^R em coordenadas cilíndricas.

Porém, os menores autovalores correspondem a ordem nas direções perpendiculares ao vetor diretor \mathbf{n} . Caso o sistema for uniaxial, os dois menores autovalores da matriz dada pela Eq.(4.10) são iguais. Entretanto, pode haver diferença entre os dois menores autovalores dessa mesma matriz, quando o sistema exibe biaxialidade.

Ainda na simulação da amostra cilíndrica concêntrica, nos últimos passos de Monte Carlo

(N_f), o parâmetro de ordem P_{2R} é calculado para todos os spins que se encontram a uma certa distância r (inteiro) a partir do centro da amostra, bem como sua média também é avaliada nesses últimos passos N_f , constituindo-se assim, o perfil do parâmetro de ordem na direção \hat{r} denotado por $P_{2R}(r)$, conhecido também como o parâmetro de ordem radial da amostra em estudo.

Na seção seguinte, alguns resultados de simulações computacionais são discutidos para amostras cilíndricas concêntricas com diferentes raios do cilindro interno. O perfil do parâmetro de ordem em relação a temperatura indicando as possíveis transições de fase N-I também é reportado.

4.2.1 Resultados da simulação computacional

Com diferentes valores para o raio do cilindro interno r_1 , mas mantendo fixo o raio do cilindro externo r_2 , a simulação computacional da amostra de CLN cilíndrica concêntrica pôde ser realizada. Os valores que r_1 assume são os seguintes: $r_1 = 4, 12, 20, 32$ e 38 , enquanto o raio externo é mantido com $r_2 = 48$.

O ancoramento na simulação é considerado em duas situações, uma em que é considerada o ancoramento radial nos limites da amostra, ou da rede de spins, e outra com a situação de ancoramento longitudinal. Nos casos estudados aqui, o perfil em que se encontra os spins da rede próxima às superfícies pode ser estendido ao longo de toda a direção r da amostra. As energias internas próximas às superfícies, assim como no volume, também devem ser calculadas.

Os dados obtidos a partir das simulações são guardados em arquivos de dados e depois compilados por meio do *software* chamado *Gnuplot*, executado em sistemas operacionais Linux. O perfil do parâmetro de ordem P_{2R} em relação a r é ilustrado na Fig. 4.2. Nesta mesma figura, $P_{2R}(r)$ é delineado próximo às temperaturas de transição de fase N-I que ocorre no volume da amostra. É possível notar a dependência das temperaturas críticas de transição de fase de volume, no que diz respeito às possíveis espessuras da amostra cilíndrica. Conforme o crescimento da temperatura reduzida T_R , dado por $T_R = k_B T / \epsilon$ (com ϵ sendo a intensidade de interação entre as moléculas descrita na Eq.(4.9)), não é difícil perceber que $P_{2R}(r)$ decresce. Isto é bem ilustrado no caso $r_1 = 32$ e $r_1 = 38$ para as temperaturas $T_R = 1,05, 1,15, 1,20$ e $1,50$ na Fig. 4.2.

Contudo, bem como demonstrado na Fig. 4.3, próximo a interface do cilindro externo, não há uma variação relevante na ordem do sistema líquido-cristalino em relação a variação da temperatura T_R para as espessuras estudadas. Assim como, próximo a interface r_1 , também não há grande variação na ordem do sistema, mesmo com o aumento gradativo da distância considerada a partir do centro da amostra r . No entanto, o valor do parâmetro de ordem próximo a interface externa se mostra maior que o parâmetro de ordem próximo a interface interna da amostra cilíndrica concêntrica. Esta diferença se atenua com o crescimento da temperatura, porém diminui conforme o decrescimento da espessura da amostra (veja Fig. 4.3). A razão na

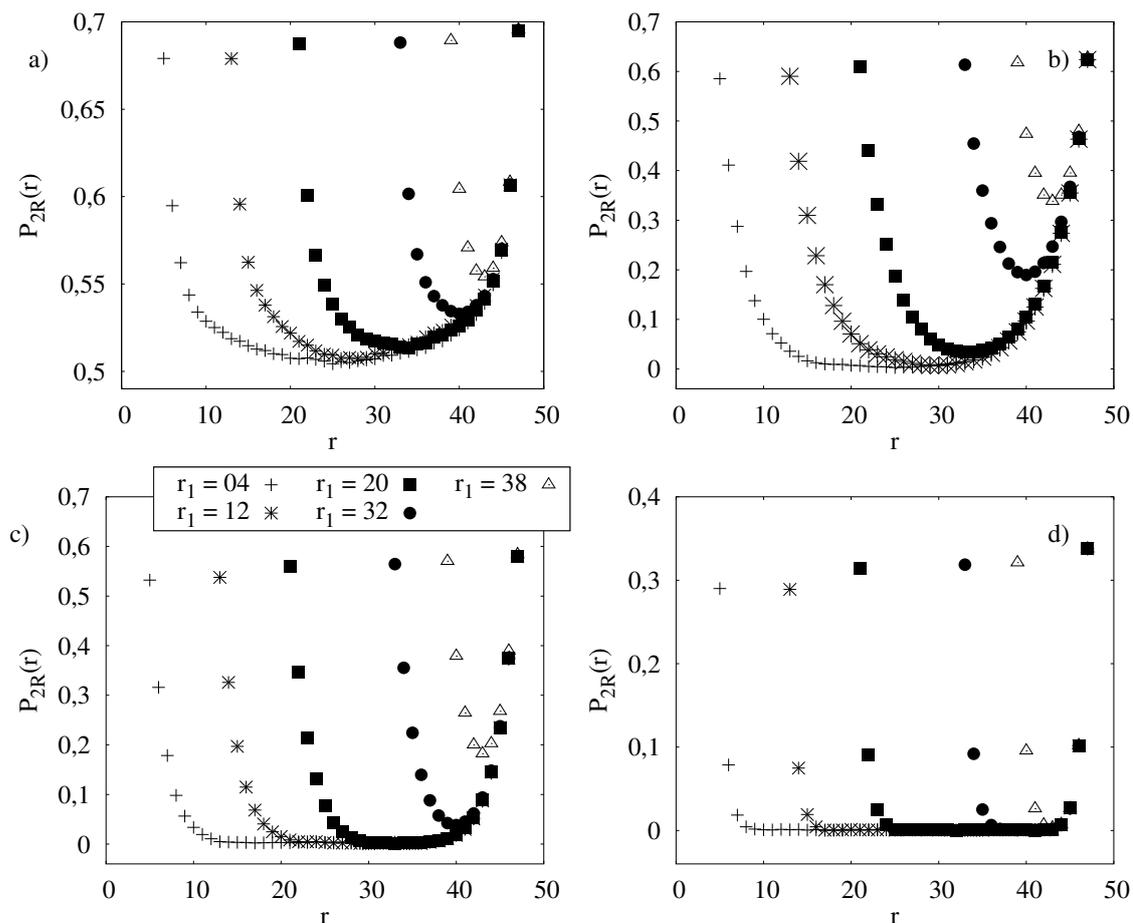


Figura 4.2: Comportamento do parâmetro de ordem em relação às diferentes espessuras da amostra cilíndrica concêntrica com temperaturas distintas dadas por: (a) $T_R = 1,05$, (b) $T_R = 1,15$, (c) $T_R = 1,20$ e (d) $T_R = 1,50$. O ancoramento radial é considerado para os presentes resultados.

qual ocorre esta diferença entre os parâmetros de ordem analisados está ligada ao tamanho da área de contato que as moléculas de cristal líquido estão submetidas. Ou seja, a área de contato da superfície do cilindro interno é menor que área de contato da superfície do cilindro externo. As curvas que indicam as transições de fase próximas às interfaces da amostra se mostram contínuas (transição de fase de segunda ordem), enquanto que em um certo ponto no volume da amostra, a transição N-I, se apresenta de maneira descontínua (transição de fase de primeira ordem). Para o gráfico (a) da Fig. 4.3 esta descontinuidade é observada em $r = 24$ e $r = 28$, no gráfico (b) é percebida em $r = 28$ e $r = 32$, no gráfico (c) da mesma figura a descontinuidade se faz presente nas distâncias $r = 34$ e $r = 36$. No gráfico (d) da Fig. 4.3, apenas o comportamento de transição de fase contínua pode ser observado.

A energia interna do sistema também pode ser outro fator calculado na simulação da amostra. Logo, as energias internas U em função da temperatura T_R podem ser ilustradas por meio dos gráficos (a), (b) e (c) da Fig. 4.4, levando em conta os diferentes valores do raio do cilindro interno r_1 . Na Fig. 4.4(a), está ilustrada a energia interna para valores de r próxima a superfície interna da amostra. Por outro lado, na Fig. 4.4(b), próximo a superfície externa em r_2 estão

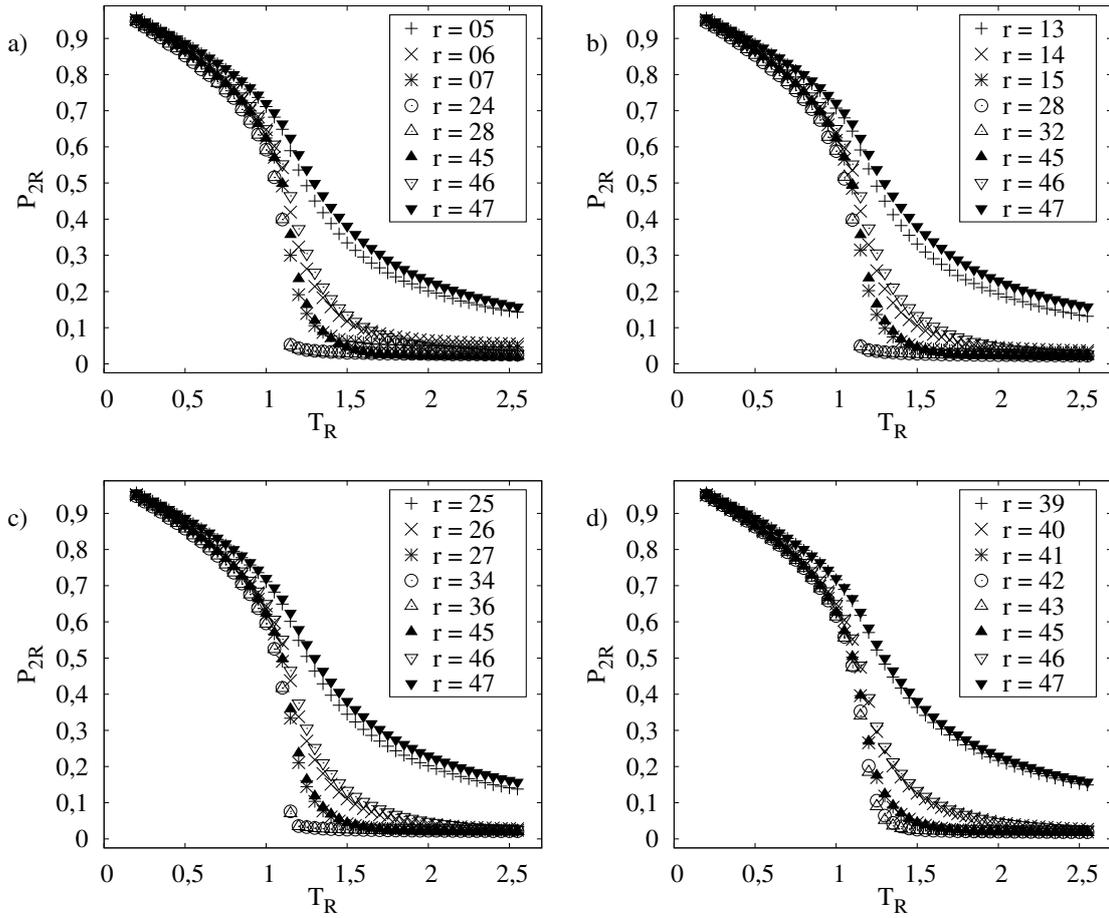


Figura 4.3: Perfil do parâmetro de ordem P_{2R} conforme a temperatura T_R ilustrada para vários valores da distância r , a partir do centro do cilindro. Em (a) o raio do cilindro interno é dado por $r_1 = 4$, em (b) $r_1 = 12$, em (c) $r_1 = 24$ e em (d) $r_1 = 38$. Note que, próximo às superfícies onde é considerado o ancoramento radial, as curvas das transições de fase são mais suaves e de características contínuas.

demonstrados os valores da energia interna. Na Fig. 4.4(c), os valores da energia interna estão plotados considerando apenas o volume da amostra, em que, o parâmetro de ordem demonstra ser menor.

Com auxílio da Eq.(4.6), a capacidade térmica C_V pode ser calculada para os valores de $r = 5, 29$ e 47 na amostra com $r_1 = 4$ e esta, por sua vez, deve ser ilustrada no gráfico (d) da Fig. 4.4, a fim de evidenciar a ocorrência das transições de fase nas superfícies interna e externa da amostra. As curvas se assemelham com a letra grega λ (consulte [16]). No entanto, os picos para as curvas das capacidades térmicas são observados em torno da temperatura $T_R = 1,05$ para $r = 5$, $T_R = 1,10$ para $r = 29$ e $T_R = 1,15$ para $r = 47$. Contudo, o valor da capacidade térmica é maior para a distância a partir do centro da amostra $r = 29$ (veja Fig. 4.4(d)).

Na situação de ancoramento na direção longitudinal (direção z) para as moléculas de CLN próxima às bordas da amostra cilíndrica concêntrica considerada na simulação computacional, formada por uma rede cúbica de spins, os perfis dos parâmetros de ordem em relação a espessura e temperatura da amostra podem ser determinados.

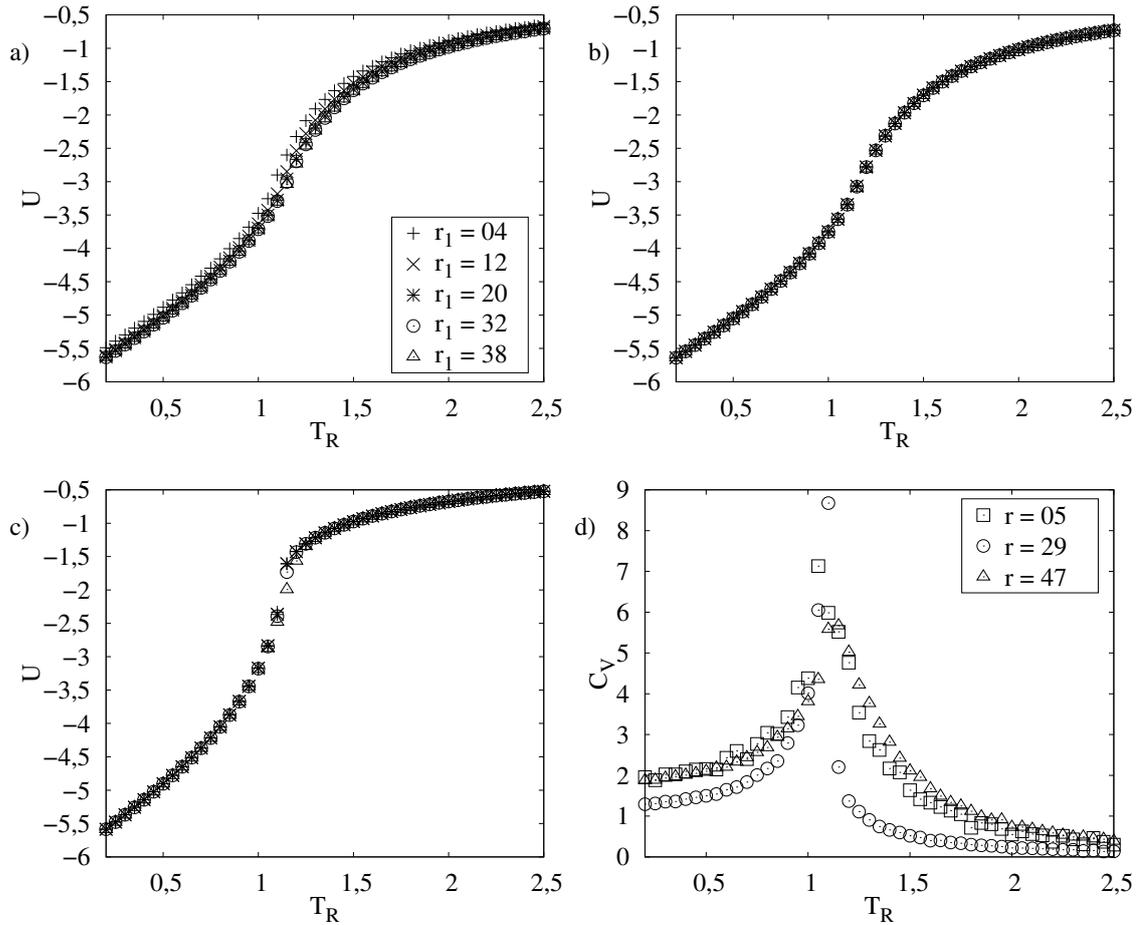


Figura 4.4: Os gráficos (a), (b) e (c) representam o comportamento da energia U em função da temperatura T_R para diferentes valores r_1 . Na figura (d), em que $r_1 = 4$, está demonstrada a capacidade térmica a volume constante C_V para as distâncias $r = 5, 29$ e 47 , a partir do centro da amostra.

A princípio, o comportamento de P_{2R} em relação a r , utilizando os mesmos valores para o raio do cilindro interno abordados no caso do ancoramento radial (veja Fig. 4.2), pode ser ilustrado na Fig. 4.5. No presente caso de ancoramento longitudinal, assim como no caso de ancoramento radial, nota-se a dependência das temperaturas críticas de transição com as espessuras da amostra cilíndrica.

O parâmetro de ordem $P_{2R}(r)$ é apresentado próximo às temperaturas de transição de fase, dadas por $T_R = 1, 05, 1, 10, 1, 15$ e $1, 20$, que também ocorrem no volume da amostra. O aumento no valor de T_R faz com que os valores de $P_{2R}(r)$ decresçam, e é possível notar este fato comparando os gráficos (b) e (c) da Fig. 4.5 em que há uma brusca queda no ordenamento do sistema. Constata-se a exigência de uma temperatura maior para causar uma possível desordem no sistema quando os valores do raio do cilindro interno são maiores, ou seja, quando a espessura da amostra é menor, pois o raio do cilindro externo está fixo em $r_2 = 48$. Isto é mais facilmente notado na Fig. 4.5(d), para $r_1 = 32$ e $r_1 = 38$ à temperatura $T_R = 1, 20$ (a maior considerada na presente situação).

A análise do parâmetro de ordem em relação a variação da temperatura T_R é realizada para

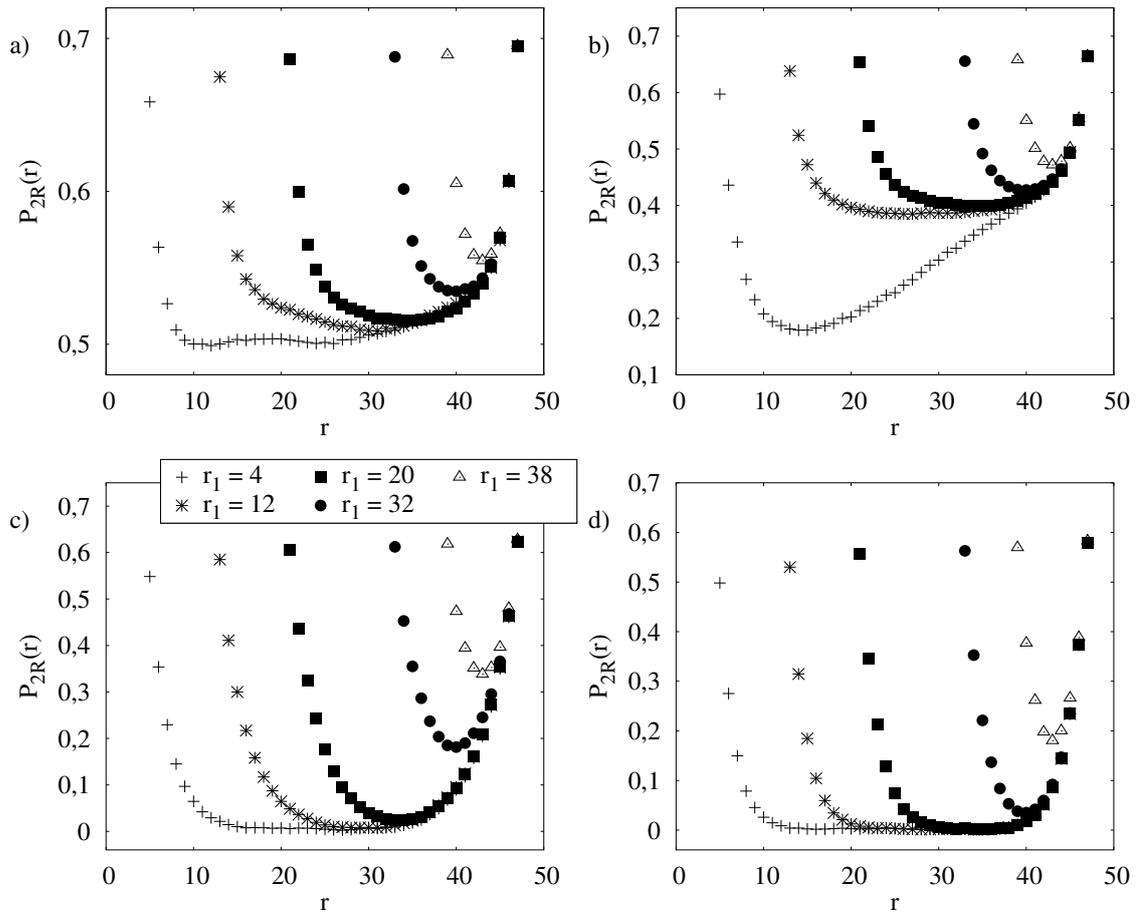


Figura 4.5: Perfil do parâmetro de ordem em relação às diferentes espessuras da amostra cilíndrica concêntrica com temperaturas distintas dadas por: (a) $T_R = 1,05$, (b) $T_R = 1,10$, (c) $T_R = 1,15$ e (d) $T_R = 1,20$. O ancoramento considerado está ao longo da direção z para os presentes resultados.

as amostras cilíndricas concêntricas e ilustrada na Fig. 4.6. Nos gráficos (b), (c) e (d) ilustrados na Fig. 4.6, para as mesmas distâncias, a partir do centro da amostra utilizada no caso do ancoramento radial, o comportamento dos parâmetros de ordem próximos às superfícies da amostra cilíndrica diferenciam-se mais se comparados ao caso de ancoramento radial, a medida em que T_R aumenta e a espessura da amostra decresce (veja Fig. 4.3). Assim como na situação de ancoramento radial, no caso do ancoramento ser longitudinal há também um maior valor constatado para o parâmetro de ordem próximo à interface do cilindro externo.

Ainda observando a Fig. 4.6, é válido mencionar as curvas que representam as transições de fase que podem ocorrer na amostra. Novamente, as curvas próximas às interfaces dos cilindros interno e externo são contínuas, como reportado na situação de ancoramento radial (veja Fig. 4.3). Contudo, nos gráficos (a), (b) e (c) da Fig. 4.6, são notados que em uma certa distância r a partir do centro da amostra, há curvas que são caracterizadas como descontínuas, denotando uma transição de fase de primeira ordem. As transições N-I descontínuas de volume são reportadas para amostras de espessuras mais grossas e estas estão bem representadas na Fig. 4.6(a), na Fig. 4.6(b) e também na Fig. 4.6(c). Entretanto, constata-se que na Fig. 4.6(d), há apenas

curvas que representam as transições de fase de forma contínua.

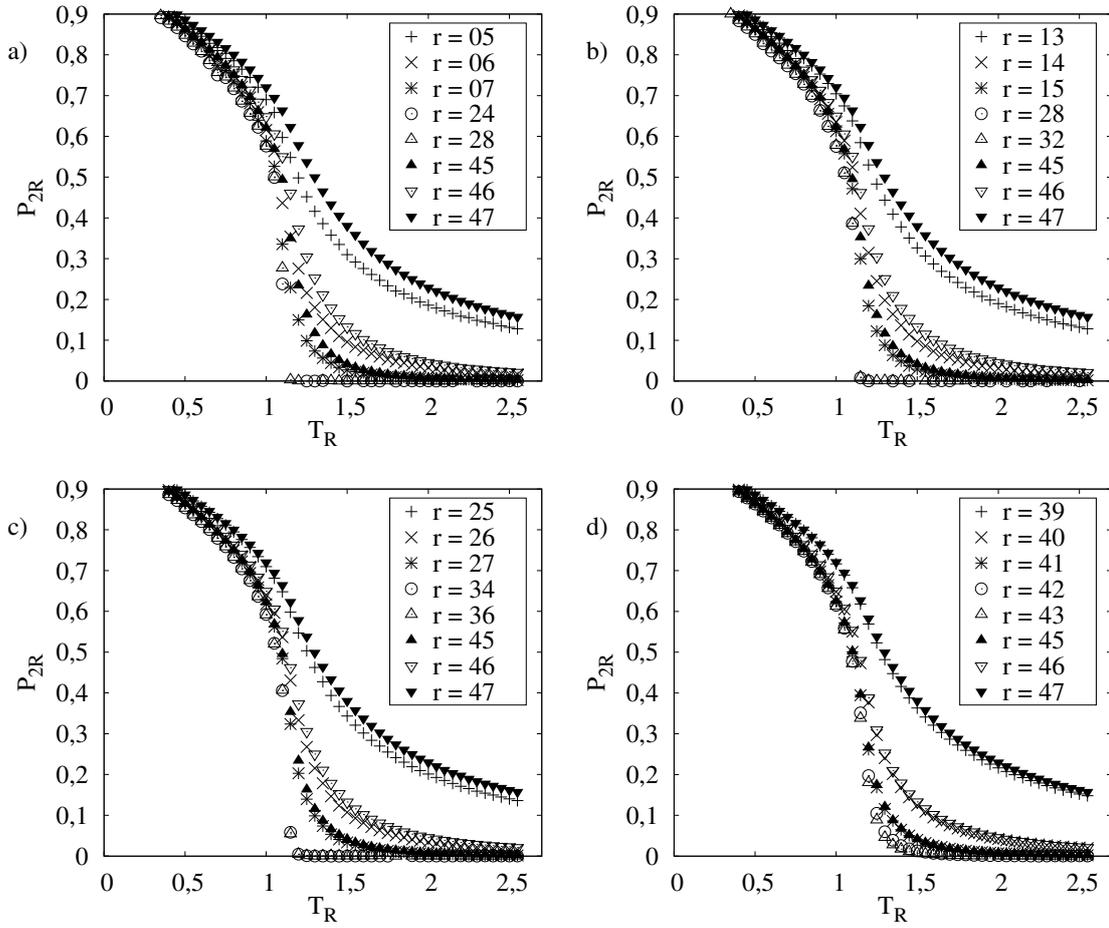


Figura 4.6: Comportamento do parâmetro de ordem P_{2R} em relação a temperatura T_R para vários valores de r . Novamente em (a) o raio do cilindro interno é dado por $r_1 = 4$, em (b) $r_1 = 12$, em (c) $r_1 = 24$ e em (d) $r_1 = 38$. Próximo às superfícies, onde é considerado o ancoramento longitudinal, as curvas das transições de fase são mais suaves e, em algumas situações no volume da amostra, há transições de fase descontínuas.

A partir das simulações computacionais, como mencionado na seção sobre o algoritmo de Metropolis 4.1.3, as energias internas do sistema em função da temperatura podem ser obtidas. Bem como, as capacidades térmicas do sistema, por meio da Eq.(4.6), podem ser também delineadas.

A Fig. 4.7 contém os gráficos do comportamento da energia interna U em relação a temperatura T_R (gráficos (a), (b) e (c)) para diferentes valores de r_1 e também, o gráfico (d) representando a capacidade térmica C_V para as distâncias $r = 5, 29$ e 47 para a amostra com $r_1 = 4$. Na Fig. 4.7(a), a energia interna está representada para valores de r mais próximos da superfície interna da amostra. Contudo, na Fig. 4.4(b), próximo à superfície externa em r_2 estão demonstrados os valores da energia interna. Na Fig. 4.4(c), os valores da energia interna estão representados para o volume da amostra (parâmetro de ordem menor).

Novamente se assemelhando a forma da letra grega λ , as curvas de C_V por T_R têm seus picos denotados a temperaturas $T_R = 1, 10$ para $r = 5$ e $r = 29$ e $T_R = 1, 15$ para $r = 47$

e as transições de fase nas superfícies interna e externa da amostra são demonstradas na Fig. 4.4(d). Comparando-se os valores das capacidades térmicas calculadas nas mesmas distâncias do centro da amostra $r = 5, 29$ e 47 na situação de ancoramento longitudinal ao caso anterior de ancoramento radial, os valores das mesmas se mostram um pouco menores, em que em $r = 5$, o valor de C_V é encontrado possuindo seu maior valor (consulte Fig. 4.7(d)).

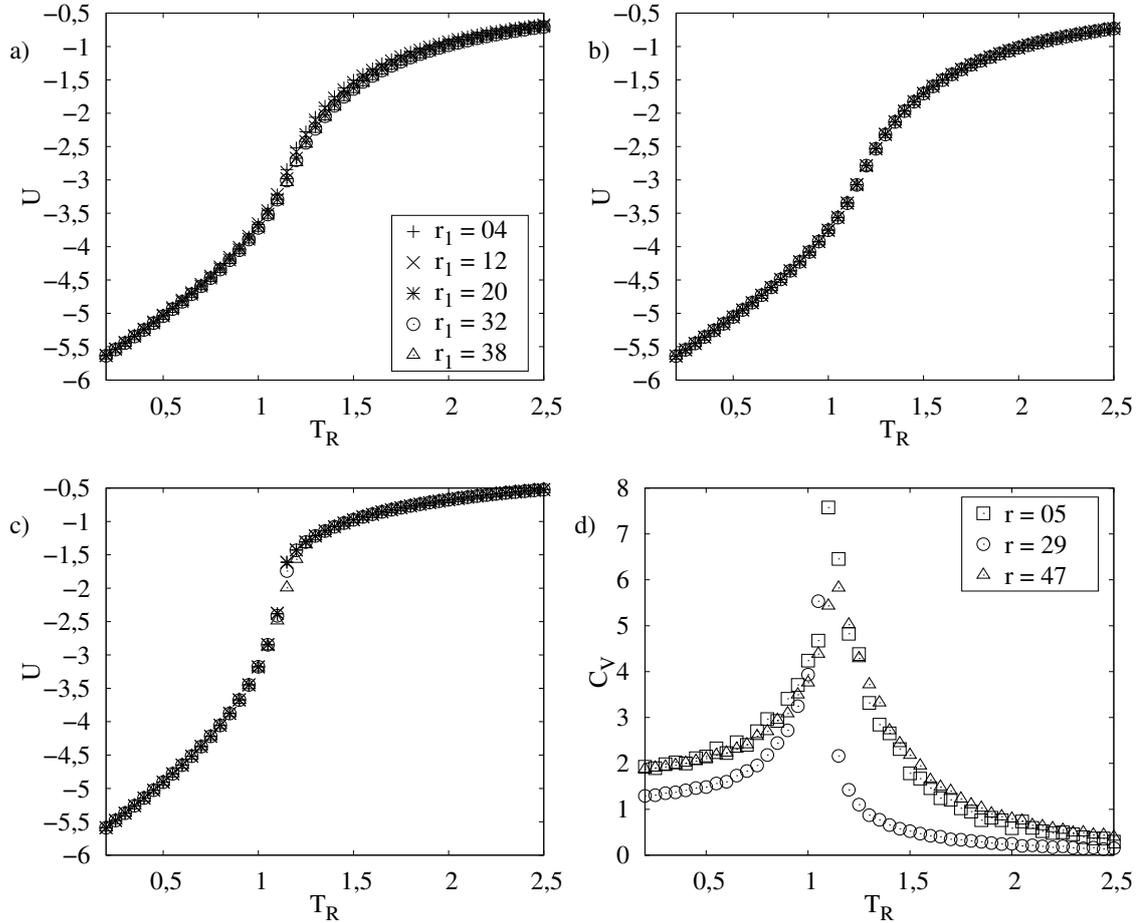


Figura 4.7: Os gráficos (a), (b) e (c) representam o comportamento da energia U em função da temperatura T_R para diferentes valores r_1 . Na figura (d), em que $r_1 = 4$, também está demonstrada a capacidade térmica a volume constante C_V para as distâncias $r = 5, 29$ e 47 .

Nas próximas seções, o foco em tentar obter o perfil do parâmetro de ordem na amostra de CLN cilíndrica concêntrica é mantido, mas por meio de outro método aplicado à mesma. Com o auxílio do método variacional e do método numérico, a busca em tentar descrever, por meio da teoria de Landau-de Gennes, as possíveis transições de fase N-I, tanto no volume quanto nas superfícies da amostra entre cilindros concêntricos, continua na próxima seção.

4.3 Método variacional aplicado à amostra cilíndrica concêntrica

Na Fig. 4.8, a amostra formada por dois cilindros concêntricos de raio r e comprimento l é ilustrada. Como o cilindro externo possui raio r_2 e o cilindro interno possui raio r_1 , as superfícies da amostra cilíndrica devem distar entre si uma espessura dada por $r_2 - r_1$. Assim como na seção 3.3.3, no exemplo da amostra cilíndrica, considera-se também a simetria rotacional e translacional do parâmetro de ordem no volume da amostra em torno da direção z , tornando-o dependente apenas da coordenada r . Portanto, um funcional geral que descreve a energia total da amostra pode ser dado por

$$I = \int \int \int \Phi[S(r), S'(r), r] d\tau + \oint_{\Sigma} f_s(S) d\Sigma, \quad (4.11)$$

em que, o primeiro termo na Eq.(4.11) descreve as contribuições de volume da amostra e o segundo as contribuições de superfície da mesma. Além disso, o parâmetro $f_s(S)$ deve depender dos parâmetros de ordem nas interfaces da amostra.

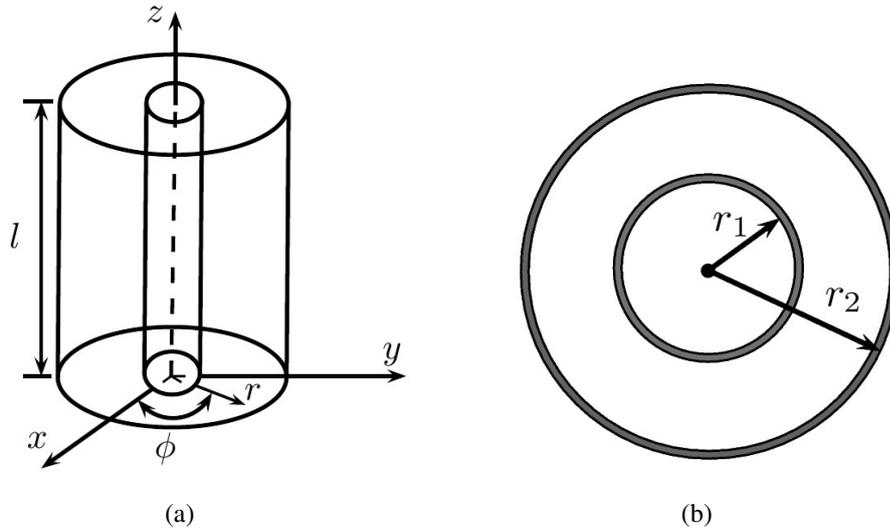


Figura 4.8: (a) Ilustração da amostra de CLN cilíndrica concêntrica. (b) A vista de topo da amostra demonstra os raios dos cilindros interno e externo os quais são dados por r_1 e r_2 , respectivamente.

Como o parâmetro de ordem microscópico não depende das coordenadas ϕ e z , a integração sobre as mesmas coordenadas pode ser realizada, obtendo-se um funcional que descreve a energia total por unidade de comprimento, e este é representado na seguinte forma:

$$F[S(r)] = \frac{I}{2\pi l} = \int_{r_1}^{r_2} \Phi[S(r), S'(r), r] r dr + f_{s_1}(S_1) + f_{s_2}(S_2). \quad (4.12)$$

Logo, pelo método variacional, deve-se obter uma função que permite extremizar o funcional descrito na Eq.(4.12). Com base nos cálculos apresentados na seções 3.2.2 e 3.2.3, indica-se

uma função $S(r) \in C_1$ que extremiza o funcional e esta, por sua vez, pode ser variada por um pequeno parâmetro ϵ associado a uma função arbitrária $v(r) \in C_1$.

Considerando o funcional dado pela Eq.(4.12) como uma função ordinária do parâmetro ϵ , sua minimização pode ser obtida quando $\epsilon = 0$, i.e., pelo método variacional a seguinte operação deve ser efetuada:

$$\begin{aligned} \delta F = \left[\frac{dF}{d\epsilon} \right]_{\epsilon=0} &= \left\{ \frac{d}{d\epsilon} \int_{r_1}^{r_2} \Phi[S(r), S'(r), r] r dr + f_{s_1}(S_1) + f_{s_2}(S_2) \right\}_{\epsilon=0} = 0, \\ &= \left\{ \int_{r_1}^{r_2} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \epsilon} + \frac{\partial \Phi}{\partial S'} \frac{\partial S'}{\partial \epsilon} \right] r dr + \frac{df_{s_1}(S_1)}{d\epsilon} + \frac{df_{s_2}(S_2)}{d\epsilon} \right\}_{\epsilon=0} = 0, \end{aligned} \quad (4.13)$$

portanto, no integrando da Eq.(4.13), em conjunto às derivadas em relação a ϵ das contribuições de superfície f_{s_1} e f_{s_2} , representadas por

$$\frac{df_{s_1}}{d\epsilon} = \frac{\partial f_{s_1}}{\partial S_1} \frac{\partial S_1}{\partial \epsilon} = \frac{\partial f_{s_1}}{\partial S_1} v(r_1) \quad \text{e} \quad \frac{df_{s_2}}{d\epsilon} = \frac{\partial f_{s_2}}{\partial S_2} \frac{\partial S_2}{\partial \epsilon} = \frac{\partial f_{s_2}}{\partial S_2} v(r_2), \quad (4.14)$$

reescreve-se a Eq.(4.13) na seguinte forma:

$$\left[\frac{dF}{d\epsilon} \right]_{\epsilon=0} = \left\{ \int_{r_1}^{r_2} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial S} v(r) + \frac{\partial \Phi}{\partial S'} v'(r) \right] r dr + \frac{\partial f_{s_1}}{\partial S_1} v(r_1) + \frac{\partial f_{s_2}}{\partial S_2} v(r_2) \right\}_{\epsilon=0}. \quad (4.15)$$

O segundo termo do integrando na Eq.(4.15) deve ser integrado por partes, logo, a variação do funcional descrita na mesma equação pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \left[\frac{dF}{d\epsilon} \right]_{\epsilon=0} &= \left\{ \int_{r_1}^{r_2} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial S} - \frac{d}{dr} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial S'} \right] \right] v(r) r dr \right\}_{\epsilon=0} \\ &+ \left\{ \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial S'} \right)_{r_2} + \frac{\partial f_{s_2}}{\partial S_2} \right] v(r_2) \right\}_{\epsilon=0} \\ &+ \left\{ \left[- \left(\frac{\partial \Phi}{\partial S'} \right)_{r_1} + \frac{\partial f_{s_1}}{\partial S_1} \right] v(r_1) \right\}_{\epsilon=0}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

portanto, a equação diferencial de Euler-Lagrange pode ser obtida a partir da Eq.(4.16), representada por

$$\frac{\partial \Phi}{\partial S} - \frac{d}{dr} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial S'} \right] = 0, \quad (4.17)$$

e esta, por sua vez, deve ser solucionada com as seguintes condições de contorno:

$$-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial S'}\right) + \frac{\partial f_{s_1}}{\partial S_1} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial S'}\right) + \frac{\partial f_{s_2}}{\partial S_2} = 0, \quad (4.18)$$

para r_1 e r_2 , respectivamente, com as funções arbitrárias $v(r_1) \neq v(r_2)$ nas superfícies da amostra cilíndrica concêntrica.

Em seguida, o formalismo de Landau-de Gennes deve ser empregado na energia total da amostra, na qual utiliza-se o método variacional previamente descrito nesta seção como ferramenta para a obtenção da equação diferencial do problema em conjunto às suas respectivas condições de contorno.

4.3.1 Abordagem da teoria de Landau-de Gennes

O problema da amostra de CLN cilíndrica concêntrica em torno do formalismo de Landau-de Gennes leva o funcional, dado pela Eq.(4.11), a ser escrito da seguinte maneira

$$\begin{aligned} I = & \int_0^l \int_0^{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} \left\{ r f_1[S(r)] + \frac{L}{2} \left(\frac{dS}{dr} \right)^2 r \right\} dr d\phi dz \\ & - \int_0^l \int_0^{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} GS(r)\delta(r - r_1) r dr d\phi dz - \int_0^l \int_0^{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} GS(r)\delta(r - r_2) r dr d\phi dz, \end{aligned} \quad (4.19)$$

definido como a energia total da amostra em estudo. De forma análoga ao problema apresentado na seção 3.3.3, o termo $f_1[S(r)]$, i.e., a densidade de energia livre na teoria de Landau-de Gennes sem a variação espacial do parâmetro de ordem pode ser dada pela Eq.(3.51), escrita como

$$f_1[S(r)] = \frac{a}{2}(T - T^*)S^2(r) - \frac{B}{3}S^3(r) + \frac{C}{4}S^4(r). \quad (4.20)$$

Novamente, os parâmetros materiais, a , B , C , L e T^* , comumente utilizados na expansão de Landau-de Gennes estão contidos em $f_1[S(r)]$. As duas últimas integrais triplas na Eq.(4.19) referem-se às contribuições superficiais da amostra, na qual analogamente ao caso cilíndrico da seção 3.3.3, os potenciais de interação entre as moléculas líquido-cristalinas e as superfícies são caracterizados como de curto alcance. Assim, se faz presente as funções delta de Dirac nas duas superfícies r_1 e r_2 da amostra cilíndrica (veja Eq.(4.19)). Considera-se o parâmetro G como a magnitude do potencial de interação com o mesmo valor próximo as duas superfícies do substrato.

Integrando o funcional dado pela Eq.(4.19) em relação as coordenadas ϕ e z , pois como mencionado, o parâmetro de ordem microscópico deve depender apenas da coordenada r , obtém-se como resultado a energia livre total da amostra por unidade de comprimento e com o auxílio da Eq.(4.12), tem-se o seguinte funcional:

$$F[S(r)] = \frac{I}{2\pi l} = \int_{r_1}^{r_2} \left\{ r f_1[S(r)] + \frac{L}{2} \left(\frac{dS}{dr} \right)^2 r \right\} dr - GS_1 r_1 - GS_2 r_2. \quad (4.21)$$

Portanto, utilizando-se a Eq.(4.17), a equação de Euler-Lagrange obtida no formalismo de Landau-de Gennes pode ser escrita como

$$f'_1[S(r)] = L \left[\frac{1}{r} \frac{dS}{dr} + \frac{d^2 S}{dr^2} \right], \quad (4.22)$$

ou ainda

$$a(T - T^*)S(r) - BS^2(r) + CS^3(r) = L \left[\frac{1}{r} \frac{dS}{dr} + \frac{d^2 S}{dr^2} \right], \quad (4.23)$$

ao considerar todos os termos na expansão de Landau-de Gennes. A definição que se tem acerca da equação de Euler-Lagrange obtida (Eq.(4.23)), é de uma equação diferencial ordinária de segunda ordem não linear e de grau três. Logo, uma equação diferencial deste tipo dificilmente é solucionada de forma analítica, no entanto, o uso de métodos numéricos são indispensáveis para poder contornar este problema. Como a Eq.(4.17) deve ser solucionada com as condições de contorno indicadas pela Eq.(4.18), a equação de Euler-Lagrange do presente problema dada pela Eq.(4.22) também deve ser solucionada pelas mesmas condições. Na Eq.(4.21), são considerados os seguintes termos

$$f_{s_1} = -GS_1 r_1 \quad \text{e} \quad f_{s_2} = -GS_2 r_2,$$

os quais são definidos como as contribuições superficiais provindas de cada borda da amostra, com o uso da Eq.(4.18), o seguinte resultado pode ser obtido:

$$\left(\frac{dS}{dr} \right) \Big|_{r=r_1} = -\frac{G}{L} \quad \text{e} \quad \left(\frac{dS}{dr} \right) \Big|_{r=r_2} = \frac{G}{L}. \quad (4.24)$$

O problema da amostra de CLN cilíndrica concêntrica, daqui em diante, se resume em poder determinar o perfil do parâmetro de ordem $S(r)$ utilizando a equação de Euler-Lagrange (veja Eq.(4.23)) com auxílio das suas condições de contorno descritas na Eq.(4.24). Em seguida, devida a complexidade em solucionar o problema proposto de forma analítica, o método numérico é aplicado à amostra cilíndrica.

4.4 Método numérico aplicado à amostra cilíndrica concêntrica

Após a obtenção da equação de Euler-Lagrange e suas condições de contorno no problema de tentar delinear o perfil do parâmetro de ordem microscópico na transição de fase N-I em uma amostra de CLN cilíndrica concêntrica, uma maneira alternativa em solucionar a Eq.(4.23) pode ser imposta numericamente.

O método numérico utilizado está embasado em um *software* de computador chamado *Mathematica*®, mas também pode ser empregado em outros *softwares*. Entretanto, para a inserção do método no *software* citado e, conseqüentemente, a realização da construção do algoritmo, é preciso que a equação diferencial do problema dada pela Eq.(4.23) seja rearranjada na seguinte forma:

$$\frac{r}{L} (atS - BS^2 + CS^3) = S' + rS'', \quad (4.25)$$

em que o termo de temperatura associado ao parâmetro material a na expansão de Landau-de Gennes é escrito como $t = T - T^*$ (temperatura reduzida). Os termos S' e S'' são, respectivamente, as derivadas de primeira e de segunda ordem em relação a r do parâmetro de ordem. Além disso, os valores dos parâmetros materiais na densidade de energia livre de Landau-de Gennes (veja Eq.(4.20)) devem ser definidos no cabeçalho do algoritmo. No entanto, estes parâmetros são os mesmos utilizados no trabalho de Sheng apresentado na seção 3.3.1 para o CLN PCB confinado em amostras planares [5], em que, $a = 0,065[\text{J}/\text{cm}^3\text{K}]$, $B = 0,53[\text{J}/\text{cm}^3]$, $C = 0,98[\text{J}/\text{cm}^3]$ e $L = 4,5 \times 10^{-14}[\text{J}/\text{cm}]$. Os valores de r devem ser dados em 10^{-7} centímetros ([cm]).

Com o cabeçalho do algoritmo pré-estabelecido, a busca para a solução da Eq.(4.25) e, conseqüentemente, o perfil do parâmetro de ordem microscópico, pode consistir em duas maneiras: a primeira em que o perfil de S dependa da espessura da amostra e a segunda sendo a dependência de S em relação a temperatura da amostra. Assim, há a necessidade da construção de um segundo algoritmo, mas com o mesmo cabeçalho anteriormente pré-estabelecido possuindo pequenas modificações, as quais são posteriormente discutidas.

4.4.1 Parâmetro de ordem dependente da espessura da amostra

Na primeira situação, além do cabeçalho mencionado na seção prévia, o algoritmo deve conter os valores dos raios dos cilindros interno e externo da amostra. Para resolver o problema numericamente se faz necessária uma condição inicial ($S(r_1)$) e a derivada ($S'(r_1)$). Porém, o que o problema oferece são apenas as derivadas nas bordas da amostra (veja Eq.(4.24)). Assim sendo, o algoritmo deve definir uma função cujo valor de entrada seja o valor do parâmetro de ordem S na superfície r_1 para resolver a equação de Euler-Lagrange, dada pela Eq.(4.25), e fornecer um valor de saída que seja dado por S' na superfície localizada em r_2 . Desse modo,

quando o valor de $S'(r_2)$ satisfizer a segunda condição da Eq.(4.24), então essa será a solução do problema para as condições fornecidas.

As duas condições de contorno descritas na Eq.(4.24), no presente algoritmo, assumem o valor $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas interfaces da amostra. O ajuste da solução da Eq.(4.25) deve percorrer pequenos intervalos — ajustados em 1000 intervalos entre r_1 e r_2 — ao longo da amostra, i.e., a partir da primeira condição dada pela Eq.(4.24) averiguada na superfície do cilindro interno, conforme o passo $(r_2 - r_1)/1000$, a construção do perfil do parâmetro de ordem é efetuada até que em $r = r_2$, a segunda condição descrita na Eq.(4.24) seja satisfeita. Em seguida, os valores obtidos a partir do algoritmo descrito são exportados para um arquivo de dados e, a partir deste, com o auxílio do *software Gnuplot* utilizado em computadores com sistemas operacionais Linux, os gráficos contendo informações acerca do parâmetro de ordem, em função da espessura da amostra, podem ser confeccionados (veja as Figs. 4.9 - 4.11).

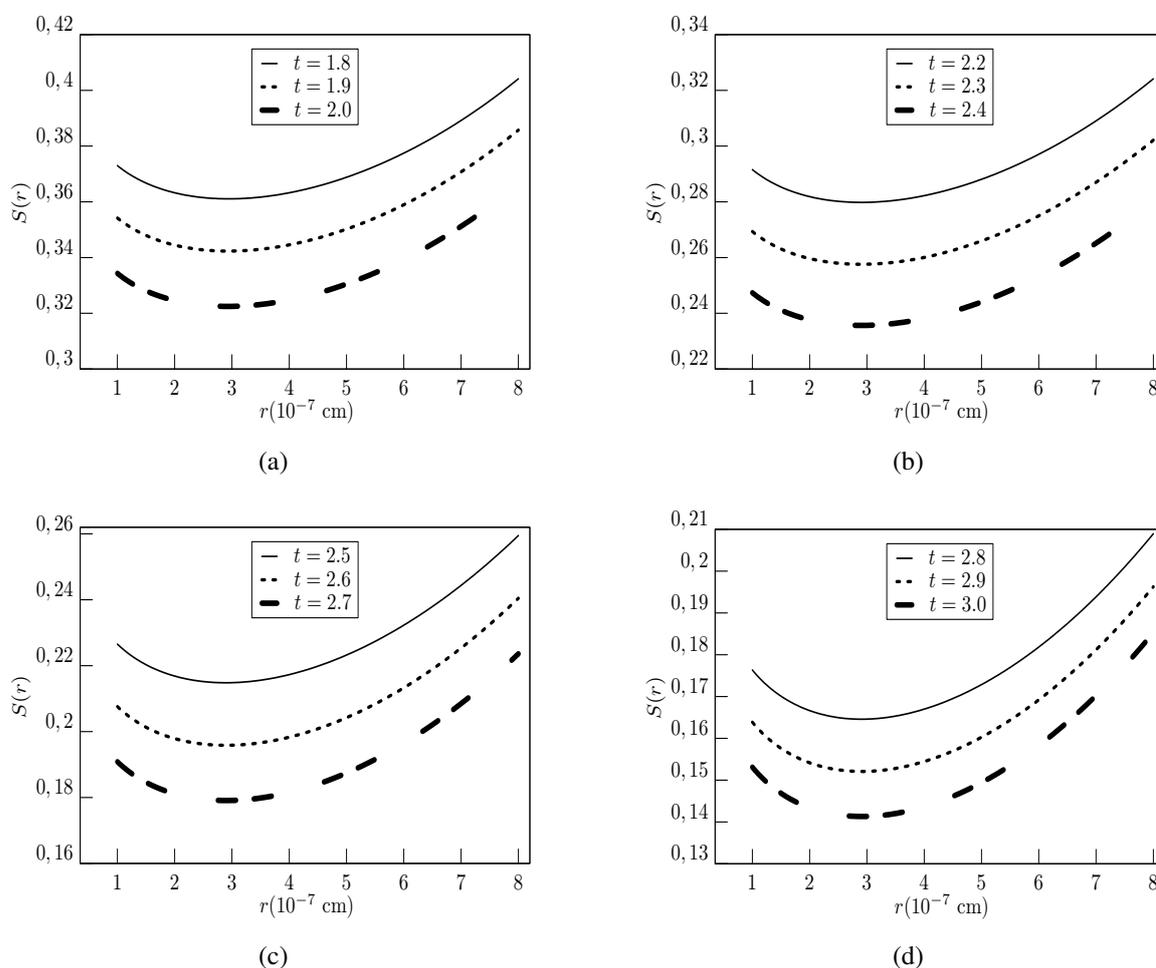


Figura 4.9: Parâmetro de ordem em função da espessura da amostra delineado a partir dos resultados numéricos. A amostra cilíndrica concêntrica está confinada entre cilindros de raios $r_1 = 1 \times 10^{-7}[\text{cm}]$ e $r_2 = 8 \times 10^{-7}[\text{cm}]$, com $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces da amostra à diferentes temperaturas t .

Fixado o valor do raio do cilindro interno, de tal maneira que $r_1 = 1 \times 10^{-7}[\text{cm}]$, a partir de alguns valores para o raio do cilindro externo dados por $r_2 = 8r_1$, $12r_1$ e $18r_1$ — compondo-

se assim, três amostras de espessuras diferentes — os perfis de $S(r)$ podem ser obtidos para diferentes valores de temperatura.

Na Fig. 4.9, estão ilustradas algumas soluções para $S(r)$ em uma amostra de CLN cilíndrica concêntrica com $r_2 = 8r_1$, em que é notado conforme o acréscimo de t há o decréscimo no valor do parâmetro de ordem em função da espessura da amostra. Assim como é notado para as amostras $r_2 = 12r_1$ e $r_2 = 18r_1$ o mesmo comportamento de $S(r)$ conforme o acréscimo de t e, portanto, as soluções numéricas para estas mesmas amostras cilíndricas estão ilustradas, nas Fig. 4.10 e Fig. 4.11, respectivamente.

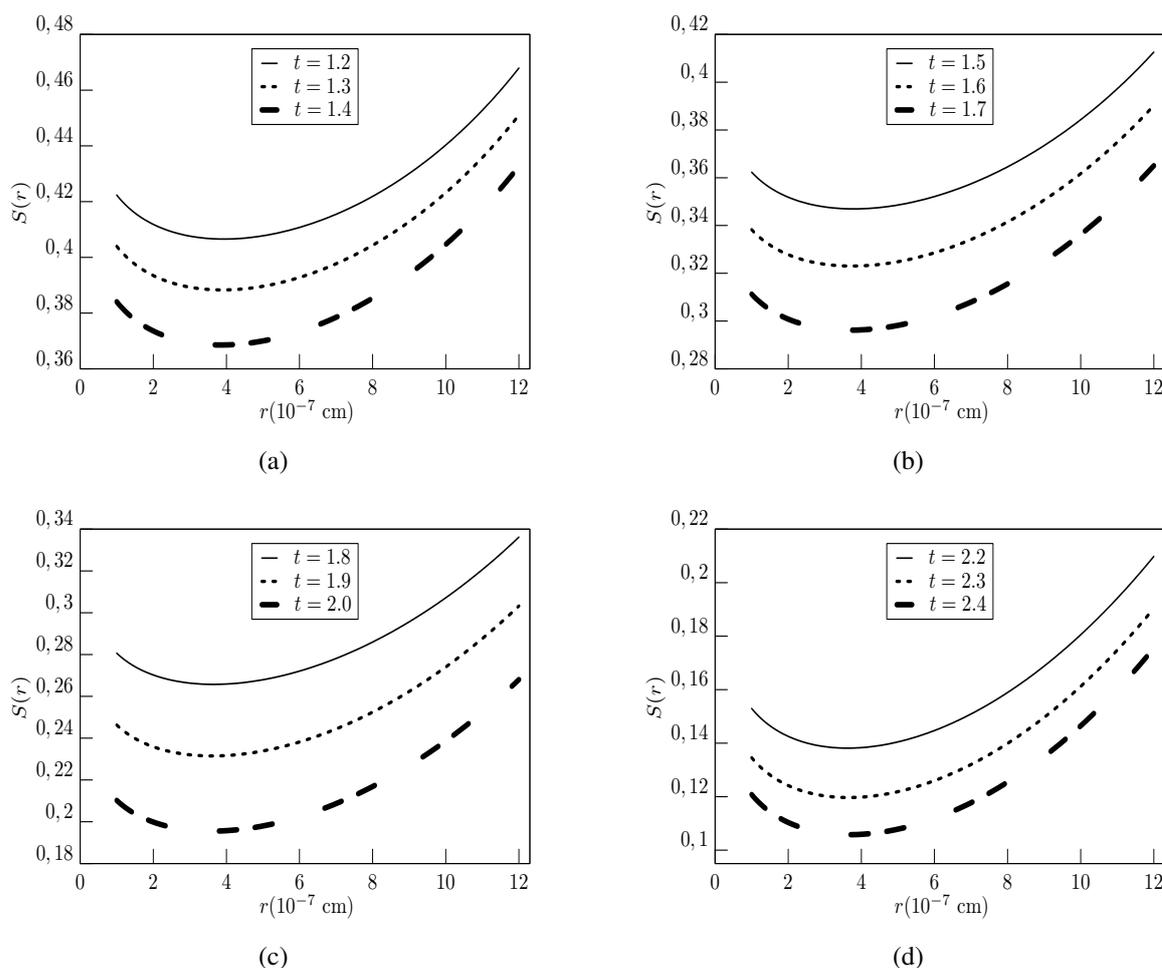


Figura 4.10: Soluções numéricas de $S(r)$ em função da espessura da amostra. A amostra cilíndrica concêntrica está confinada entre cilindros de raios $r_1 = 1 \times 10^{-7}$ [cm] e $r_2 = 12 \times 10^{-7}$ [cm], com $G = 75 \times 10^{-10}$ [J/cm²] nas duas interfaces da amostra seguindo diferentes temperaturas t .

É importante notar que em ambos resultados numéricos de $S(r)$ nas amostras $r_2 = 8r_1$, $12r_1$ e $18r_1$, representados nas Figs. 4.9 - 4.11, em um certo ponto nos volumes das amostras abordadas, o parâmetro de ordem $S(r)$ possui um valor mínimo. Ou seja, conforme a temperatura t é aplicada em toda a amostra cilíndrica concêntrica, o ordenamento das moléculas de CLN é maior próximo às interfaces da amostra, onde há a atuação da magnitude do potencial de interação G . Na Fig. 4.9, esta região no volume da amostra $r_2 = 8r_1$, onde é encontrado o valor de

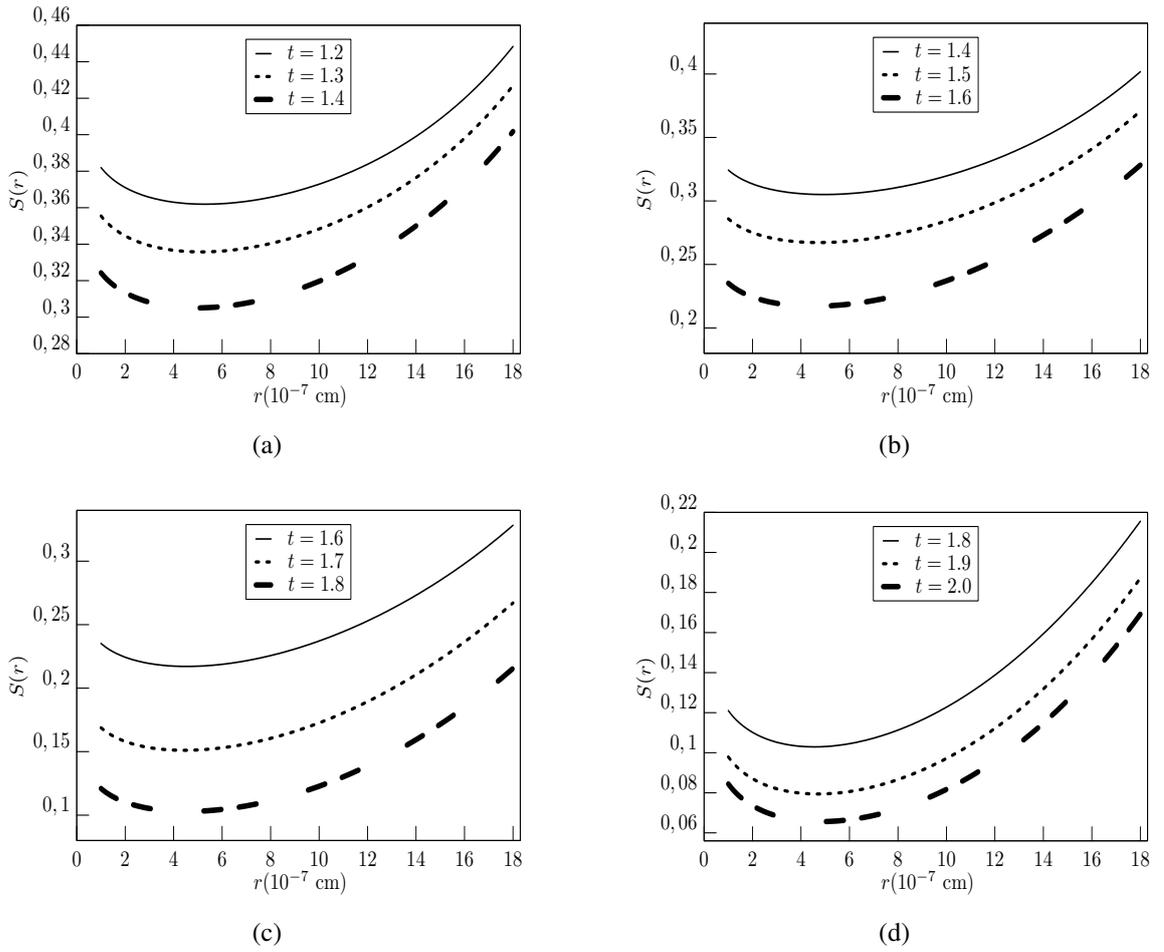


Figura 4.11: Parâmetro de ordem $S(r)$ obtido a partir dos resultados numéricos, em que a amostra cilíndrica concêntrica está confinada entre cilindros de raios $r_1 = 1 \times 10^{-7}$ [cm] e $r_2 = 18 \times 10^{-7}$ [cm], com $G = 75 \times 10^{-10}$ [J/cm²] nas duas interfaces da amostra para diferentes temperaturas t .

mínimo de $S(r)$ está denotada aproximadamente em torno de $r = 3 \times 10^{-7}$ [cm] para ambas as temperaturas. Na Fig. 4.10, para a amostra $r_2 = 12r_1$, o ponto em que se encontra o parâmetro de ordem assumindo seu valor mínimo, está aproximadamente em torno de $r = 4 \times 10^{-7}$ [cm] (também para as amostras contendo diferentes valores de t). Por outro lado, na Fig. 4.11, em torno de $r = 5 \times 10^{-7}$ [m] para a amostra $r_2 = 18r_1$ com diferentes valores de temperatura t , encontra-se o ponto em que $S(r)$ possui seu menor valor.

Esta característica notada nas amostras, $r_2 = 8r_1$, $12r_1$ e $18r_1$, possibilita a identificação da transição de fase N-I em algum ponto do volume da amostra, quando $S(r)$ assume seu valor mínimo para valores arbitrários de temperatura t . Nota-se que ao extrapolar a espessura da amostra, os valores de r são maiores para que $S(r)$ assumira seu valor de mínimo, mas ainda são valores que não estão centralizados na amostra.

Provavelmete, este fato ocorre devido a geometria cilíndrica abordada, pois como mencionado, as áreas de contato dos cilindros interno e externo que as moléculas de CLN estão submetidas são diferentes.

Um outro fator que influencia na configuração da solução numérica do parâmetro de ordem

$S(r)$, além da temperatura t e as condições de contorno descritas na Eq.(4.24), são as próprias espessuras das amostras cilíndricas concêntricas.

Este fato é notado comparando-se os gráficos (a), (b), (c) e (d) das Figs. 4.9 - 4.11, em que para as suas respectivas temperaturas reduzidas, os valores do parâmetro de ordem $S(r)$ vão diminuindo conforme o acréscimo da espessura e temperatura da amostra. Na Fig. 4.9(a), ou seja, para a amostra $r_2 = 8r_1$, os perfis de $S(r)$ são delineados em valores maiores se comparados às amostras $r_2 = 12r_1$ e $r_2 = 18r_1$, levando em conta as mesmas temperaturas (veja, respectivamente, a Fig.4.10(c) e a Fig.4.11(d)).

Em seguida, a discussão de um segundo algoritmo e de seus respectivos resultados obtidos é feita para a caracterização dos parâmetros de ordem de volume e superfície, em relação a temperatura da amostra de CLN cilíndrica concêntrica.

4.4.2 Parâmetros de ordem dependentes da temperatura da amostra

Em um segundo algoritmo, com mesmo cabeçalho descrito na seção anterior, contendo os parâmetros materiais do CLN PCB, os perfis dos parâmetros de ordem no volume e nas superfícies da amostra cilíndrica concêntrica, conforme a variação da temperatura, podem ser delineados.

Seguindo as mesmas espessuras da amostra descritas anteriormente, com $r_2 = 8r_1$, $12r_1$ e $18r_1$, a busca de $S(t)$ também consiste no ajuste da solução da Eq.(4.25) ao passo de $(r_2 - r_1)/1000$, diferenciando-se no simples fato do novo algoritmo ser executado entre um certo intervalo de temperatura $t_{\text{mín}}$ e $t_{\text{máx}}$. Logo, dado os valores numéricos de $t_{\text{mín}}$ e $t_{\text{máx}}$ no cabeçalho do algoritmo, um intervalo de variação de temperatura para a execução de tal algoritmo é adotado e este, por sua vez, é igual a $dt = 0,01$.

Assim, a partir da construção da solução que reflete o parâmetro de ordem, quando estabelecida a condição inicial $S(r_1)$ e a primeira condição da Eq.(4.24) em $r = r_1$ é fixada, a cada passo $(r_2 - r_1)/1000$ realizado no programa um passo dt também deve ser executado. Portanto, o algoritmo em questão fica encarregado de configurar a solução da Eq.(4.25) até que esta assuma novamente (assim como no caso do primeiro algoritmo da seção 4.4.1) a segunda condição de contorno da Eq.(4.24) em $r = r_2$ e o valor de $t_{\text{máx}}$ seja atingido.

No entanto, nas condições de contorno descritas na Eq.(4.24) também implementadas neste novo algoritmo, além de utilizar novamente o valor da magnitude do potencial de interação superfície-volume, $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$, outros dois valores de G (também assumidos nas duas interfaces da amostra) são empregados para a execução do algoritmo, a saber, $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ e $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Logo, no presente algoritmo, para cada espessura da amostra considerada, $r_2 = 8r_1$, $r_2 = 12r_1$ e $r_2 = 18r_1$ contendo seus respectivos intervalos particulares de temperatura ($t_{\text{mín}}$ e $t_{\text{máx}}$) e a cada valor de G mencionado, um arquivo de dados pode ser obtido com os valores dos parâmetros de ordem de volume e superfície gerados e, assim, como o primeiro algoritmo descrito na seção anterior (caso do perfil de $S(r)$), os gráfi-

cos dos mesmos parâmetros de ordem em função da temperatura t podem ser confeccionados. Denotando-se o parâmetro de ordem no volume como S_b , S_1 como o parâmetro de ordem na superfície localizada em $r = r_1$ e S_2 como o parâmetro de ordem na superfície $r = r_2$, em seguida, ilustra-se para as amostras citadas o comportamento de S_b , S_1 e S_2 diante de t .

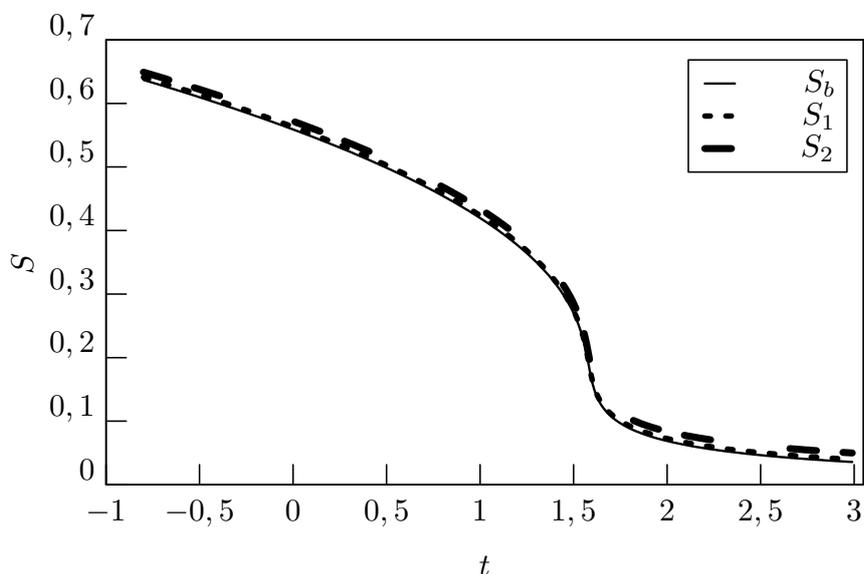


Figura 4.12: Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 8r_1$ em função de t . A magnitude do potencial é dada por $G = 25 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$.

Na Fig. 4.12 é demonstrado o gráfico de S_b , S_1 e S_2 em relação a t para a amostra $r_2 = 8r_1$ com a magnitude do potencial de interação superfície-volume igual a $G = 25 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces. O intervalo de temperatura nesta situação vai de $t = -0,8$ a $t = 3,0$, lembrando que $t = T - T^*$. Aproximadamente em $t = 1,7$, o ponto em que os parâmetros de ordem, tanto de volume, quanto os de superfície transitam continuamente é identificado. Ainda na Fig. 4.12, constata-se que S_b , S_1 e S_2 não possuem valores discrepantes, levando em conta que a amostra considerada é de menor espessura e também possui a menor magnitude do potencial de interação G .

Por outro lado, ainda com a abordagem na amostra $r_2 = 8r_1$, mas com $G = 75 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ (veja Fig. 4.13), os perfis de S_b , S_1 e S_2 mostram-se um pouco mais discrepantes. O parâmetro de ordem de superfície S_2 apresenta-se com valores um pouco maiores que S_1 , no entanto, S_1 e S_2 possuem valores maiores do que o parâmetro de ordem de volume S_b . O intervalo de temperatura para S_b , S_1 e S_2 também está entre $t = -0,8$ e $t = 3,0$.

Seguindo o mesmo raciocínio, na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 8r_1$ com $G = 150 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ também nas duas interfaces, os resultados obtidos para os parâmetros de ordem diferem-se ainda mais, como demonstrado na Fig. 4.14. Nota-se que, com o aumento gradativo da magnitude do potencial de interação superfície-volume denotado por G , contempla-se o aumento na temperatura de transição N-I dos parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 .

A partir das Figs. 4.12 - 4.14, em que os valores de G são dados, respectivamente, por $G = 25 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$, $G = 75 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ e $G = 150 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ na amostra de

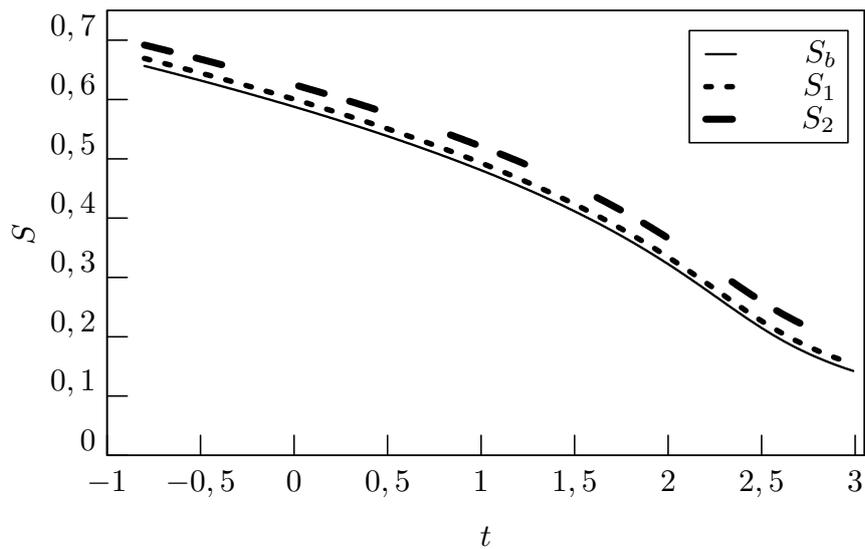


Figura 4.13: Comportamento dos parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 8r_1$, em função de t com $G = 75 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$.

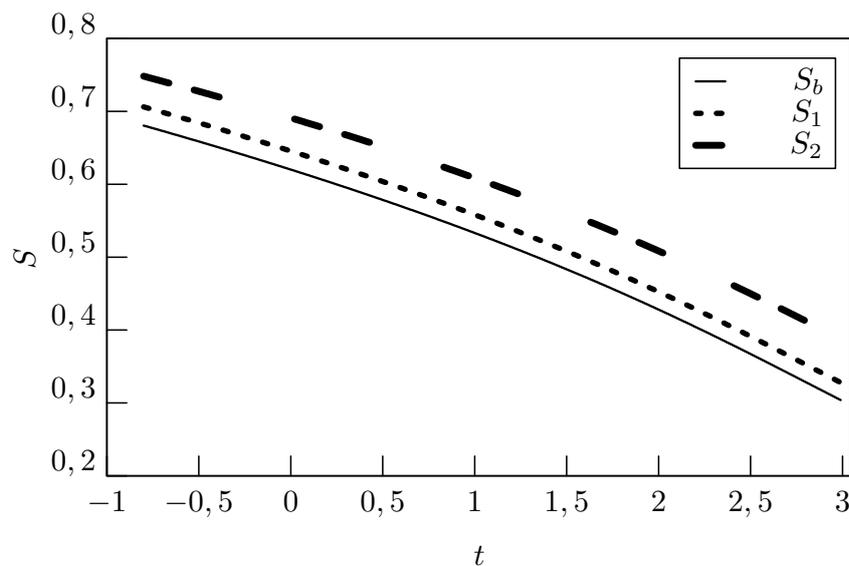


Figura 4.14: Comportamento do parâmetro de ordem de volume (S_b) e dos parâmetros de ordem de superfície (S_1 e S_2) em função de t na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 8r_1$, em que nas duas superfícies tem-se $G = 150 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$.

CLN cilíndrica concêntrica de espessura $r_2 = 8r_1$, a diferença entre os parâmetros de ordem de superfície, S_1 e S_2 , representada por

$$\delta S = S_2 - S_1, \quad (4.26)$$

pode ser ilustrada conforme a temperatura t (veja a Fig. 4.15). Como foi constatado que os parâmetros de ordem na amostra $r_2 = 8r_1$ pouco se diferenciam, na Fig. 4.15, para cada valor de G considerado, observa-se que pouco se acentuam as curvas das diferenças entre os parâmetros de ordem das superfícies.

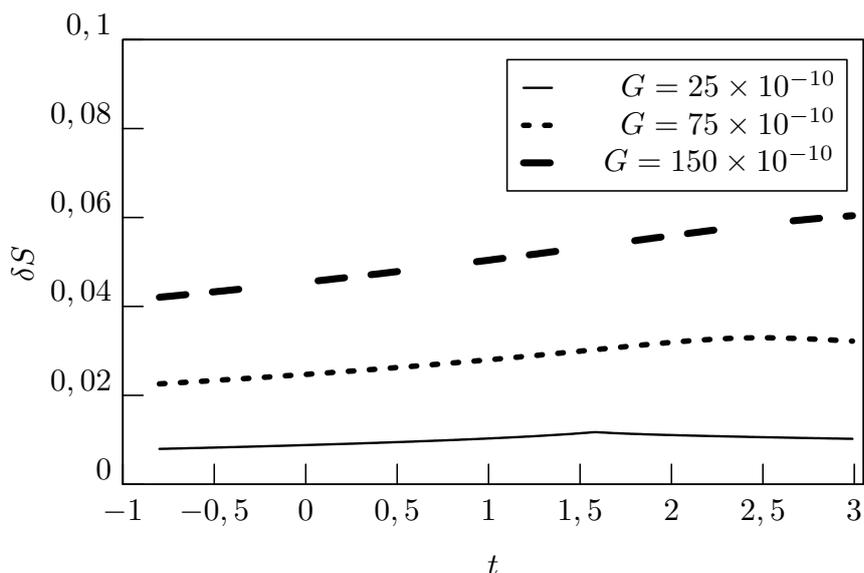


Figura 4.15: Diferença entre os parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 versus temperatura t na amostra $r_2 = 8r_1$ para diferentes valores de G (dado em $[\text{J}/\text{cm}^2]$).

Partindo para análise em outra amostra, $r_2 = 12r_1$, em que, $G = 25 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas superfícies, os perfis dos parâmetros de ordem no volume e na superfície também podem ser esboçados. De forma análoga ao caso demonstrado anteriormente da amostra $r_2 = 8r_1$ com o mesmo valor da magnitude do potencial de interação (ver Fig. 4.12), pouco se diferem S_b , S_1 e S_2 no gráfico representado na Fig. 4.16. Além do mais, no intervalo de temperatura $t = -0,8$ a $t = 3,0$ também se encontra um ponto em comum para a identificação da transição N-I, mas de forma descontínua (ou de primeira ordem), cujo valor está em torno de $t = 1,4$ na Fig. 4.16. Ou seja, com o baixo valor de G ainda permanece pouca a discrepância nos valores dos parâmetros de ordem de volume e de superfície, mesmo sendo uma amostra maior ($r_2 = 12r_1$).

O cenário na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 12r_1$, com $G = 75 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces não é muito diferente daquele constatado na Fig. 4.13 para a amostra $r_2 = 8r_1$. Com um valor de G um pouco maior, nota-se também que há uma diferença maior entre os valores dos parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 . Na Fig. 4.17, com intervalo de temperatura t também entre $t = -0,8$ e $t = 3,0$, a partir de $t = 2,2$ identifica-se o menor valor de temperatura para a transição N-I pertencente ao parâmetro de ordem no volume S_b . Gradativamente, os respectivos valores da temperatura de transição para S_1 e S_2 podem ser encontrados na Fig. 4.17, pois S_2 possui temperatura de transição maior que S_1 . Além do mais, diferentemente do caso em que $G = 25 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ para a amostra $r_2 = 12r_1$ (veja Fig. 4.16), a transição N-I de S_b , S_1 e S_2 torna-se contínua (ou de segunda ordem).

O último caso abordado na amostra $r_2 = 12r_1$ é tal que, $G = 150 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces. Assim, também de forma análoga ao mesmo valor da magnitude do potencial de interação superfície-volume aplicado a amostra $r_2 = 8r_1$ (veja Fig. 4.14), a discrepância entre os valores dos parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 torna-se ainda maior. Bem como, é preciso temperaturas maiores do que as consideradas anteriormente na Fig. 4.16 e na Fig. 4.17 para

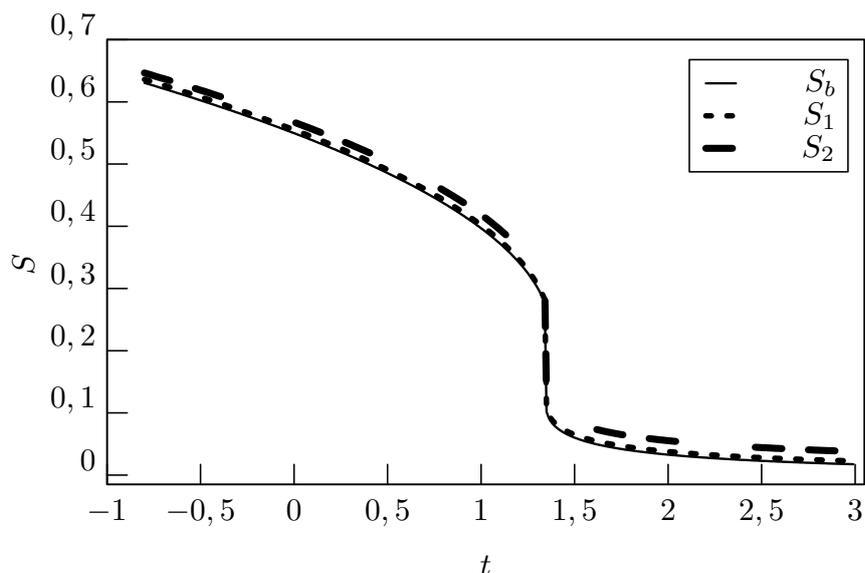


Figura 4.16: Comportamento dos parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 12r_1$, em função de t com $G = 25 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$. Há pouca discrepância entre S_b , S_1 e S_2 e também as transições de fase N-I são de primeira ordem.

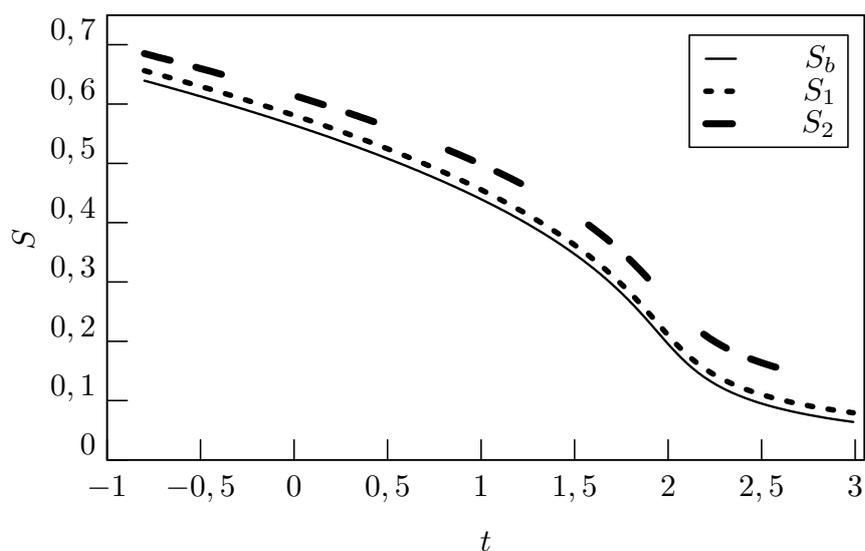


Figura 4.17: Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 12r_1$ em função de t . A magnitude do potencial é dada por $G = 75 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ e as transições de fase N-I são contínuas.

que S_b , S_1 e S_2 transitem após o aumento no valor de G . A Fig. 4.18 ilustra a situação de uma diferença ainda maior entre os valores dos parâmetros de ordem.

Utilizando novamente a Eq.(4.26), mas para o presente caso na amostra $r_2 = 12r_1$, as diferenças entre os parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 em função da temperatura t a cada valor de G podem ser ilustradas na Fig. 4.19. Na mesma figura, constata-se que conforme o aumento da magnitude do potencial de interação, os pontos de máximo das curvas vão se deslocando no sentido positivo do eixo da temperatura t . Além disso, com a discrepância gradativa

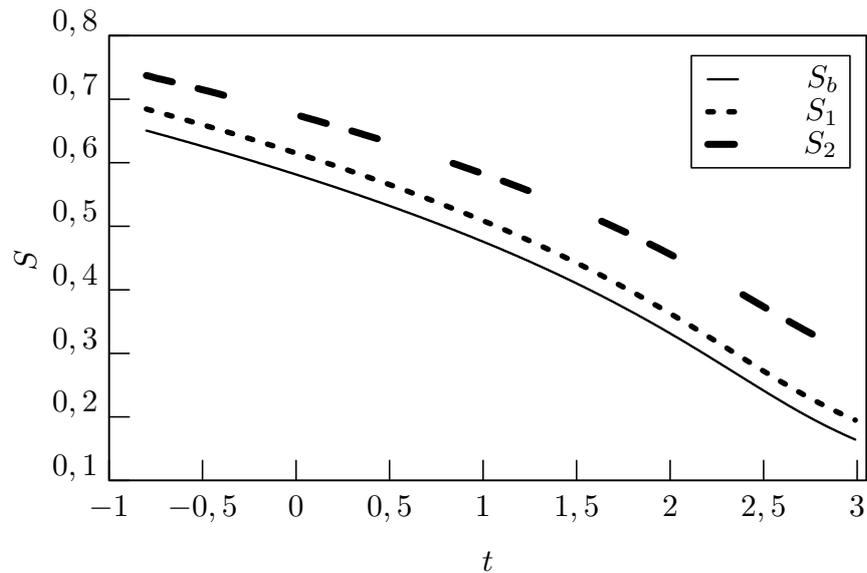


Figura 4.18: Comportamento do parâmetro de ordem de volume (S_b) e dos parâmetros de ordem de superfície (S_1 e S_2) em função de t na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 12r_1$, em que nas duas superfícies tem-se $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Uma maior diferença entre os valores de S_b , S_1 e S_2 é notada.

entre os valores de S_1 e S_2 conforme o aumento de G , i.e., na ordem $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$, $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ e $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$, nota-se que as curvas na Fig. 4.19 vão se acentuando cada vez mais, ligeiramente mais pronunciadas do que as curvas constatadas na Fig. 4.15 para a amostra $r_2 = 8r_1$.

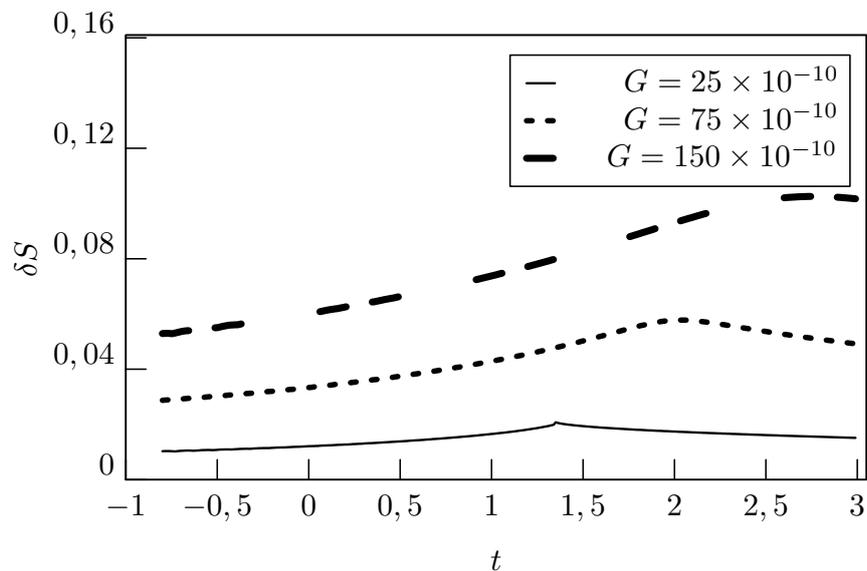


Figura 4.19: Diferença entre os parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 conforme a temperatura t na amostra $r_2 = 12r_1$ para diferentes valores de G (dado em $[\text{J}/\text{cm}^2]$).

Em uma última amostra de CLN cilíndrica concêntrica, $r_2 = 18r_1$, a análise dos perfis dos parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 perante a temperatura t também é realizada. Com o mesmo intervalo de temperatura estabelecido nas amostras $r_2 = 8r_1$ e $r_2 = 12r_1$, a Fig. 4.20 representa

as curvas de S_b , S_1 e S_2 no caso, em que a magnitude do potencial de interação superfície-volume é igual a $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas superfícies $r = r_1$ e $r = r_2$ da amostra em consideração. De forma análoga ao que ocorre nas amostras cilíndricas de espessuras $r_2 = 8r_1$ e, em especial, $r_2 = 12r_1$ com o mesmo valor de G , como demonstrado na Fig. 4.12 e na Fig. 4.16, no caso $r_2 = 18r_1$, as diferenças entre os parâmetros de ordem se destacam mais (veja a Fig. 4.20).

Portanto, com o aumento da espessura da amostra e mantendo-se o mesmo valor da magnitude do potencial de interação G , percebe-se uma ligeira discrepância entre S_b , S_1 e S_2 para temperaturas relativamente mais baixas. Contudo, com a diferença entre os valores dos parâmetros de ordem, nota-se também a distinção entre as temperaturas de transição N-I para S_b , S_1 e S_2 , como ilustrado na Fig. 4.20. Em torno do ponto $t = 1,2$, nota-se que a transição de fase N-I para os parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 é de primeira ordem, ou seja, caracteriza uma transição N-I descontínua.

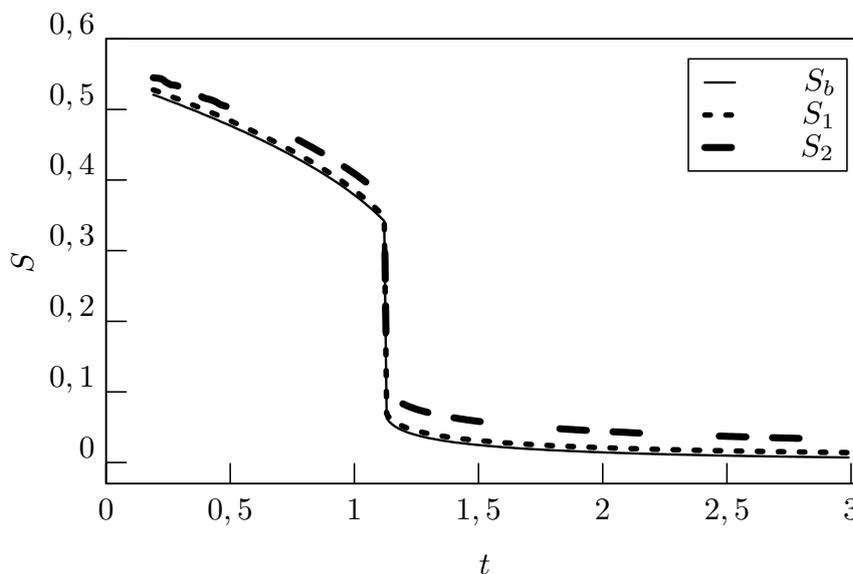


Figura 4.20: Comportamento do parâmetro de ordem de volume (S_b) e dos parâmetros de ordem de superfície (S_1 e S_2) em função de t na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$, em que nas duas superfícies tem-se $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Uma pequena diferença entre os parâmetros de ordem pode ser notada. A transição N-I é descontínua em torno da temperatura $t = 1,2$.

Uma diferença maior entre os parâmetros de ordem pode ser notada a partir da Fig. 4.21, pois o aumento no valor de G nas duas superfícies da amostra $r_2 = 18r_1$ é considerado, de tal maneira que, $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Em relação ao caso da amostra anterior $r_2 = 18r_1$ com $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ ilustrada na Fig. 4.20, as respectivas temperaturas de transição pertencentes a S_b , S_1 e S_2 são um pouco maiores (veja a Fig. 4.21). Entretanto, com o aumento no valor de G a transição N-I também passa a ser de segunda ordem (compare com a amostra $r_2 = 12r_1$, no caso $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$, Fig. 4.17).

Uma última situação abordada na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$ é analisada quando nas duas interfaces da amostra $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Na Fig. 4.22, estão ilustrados

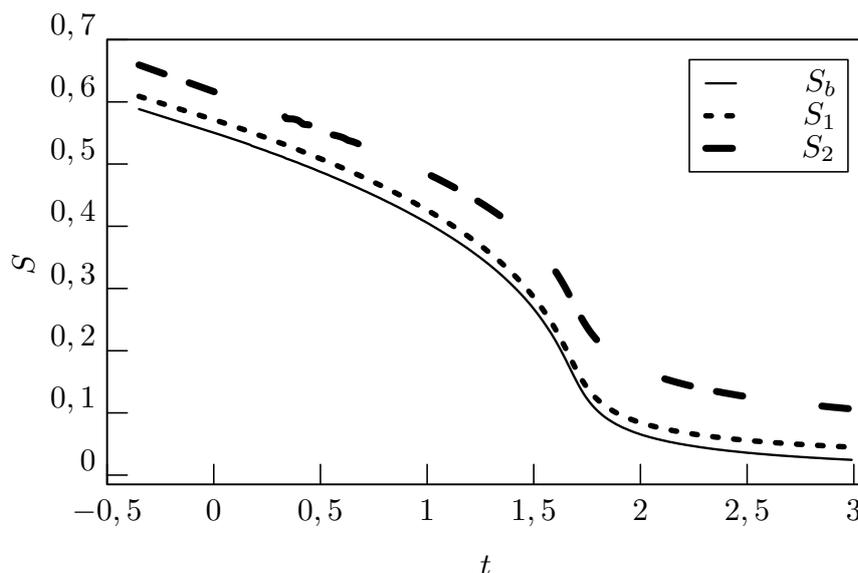


Figura 4.21: Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$ em função de t . A magnitude do potencial nas duas superfícies é dada por $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Há o aumento na discrepância entre os valores de S_b , S_1 e S_2 .

os perfis dos parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 em relação a temperatura t . Assim como nos casos das amostras $r_2 = 8r_1$ e $r_2 = 12r_1$ possuindo a magnitude do potencial de interação superfície-volume igual a $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces (consulte, respectivamente, a Fig. 4.14 e a Fig. 4.18), para a amostra $r_2 = 18r_1$ constata-se que a diferença entre os valores S_b , S_1 e S_2 é ainda maior quando comparados a situação em que $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ e $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ nas duas interfaces da amostra de mesma espessura. Isto pode ser analisado comparando-se a Fig. 4.22 com a Fig. 4.20 e a Fig. 4.21, respectivamente. Logo, seguindo este raciocínio, as temperaturas para as transições N-I dos parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 acabam sendo ainda maiores do que nos casos $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ e $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$ (veja Fig. 4.22 e compare com Fig. 4.20 e Fig. 4.21).

Na Fig. 4.23, a diferença entre os valores dos parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 em relação a temperatura t conforme o aumento gradativo de G é ilustrada para amostra cilíndrica concêntrica de espessura $r_2 = 18r_1$.

Como anteriormente mencionado na Eq.(4.26), o termo δS refere-se a diferença entre S_1 e S_2 . Novamente, assim como demonstrado na Fig. 4.19 para a amostra $r_2 = 12r_1$, nota-se que as curvas de δS se acentuam cada vez mais conforme o aumento das magnitudes dos potenciais de interação atuantes nas interfaces da amostra $r_2 = 18r_1$, na seguinte ordem $G = 25 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$, $G = 75 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$ e $G = 150 \times 10^{-10}[\text{J}/\text{cm}^2]$. Adicionalmente, os pontos de máximo das curvas δS estão deslocados se comparados ao sentido positivo do eixo da temperatura t na mesma ordem em que o valor de G aumenta (veja Fig. 4.23). Ou seja, há a necessidade de temperaturas mais altas, para que haja a transição de fase dos parâmetros de ordem de superfície quando os valores de G são maiores.

Os resultados obtidos por meio do método numérico são de grande serventia para a com-

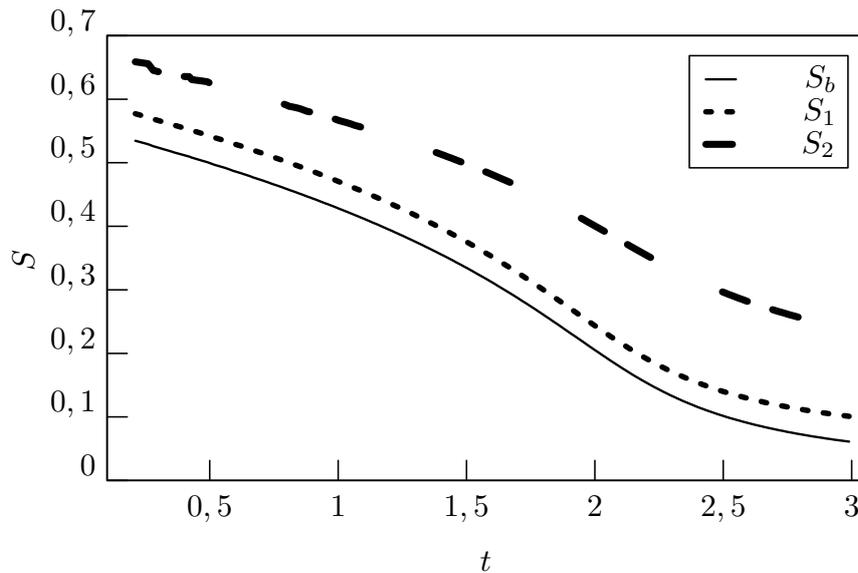


Figura 4.22: Parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) na amostra cilíndrica concêntrica $r_2 = 18r_1$ em função de t . A magnitude do potencial nas duas superfícies é dada por $G = 150 \times 10^{-10} [\text{J}/\text{cm}^2]$ e, neste caso, a diferença entre os valores de S_b , S_1 e S_2 é ainda maior.

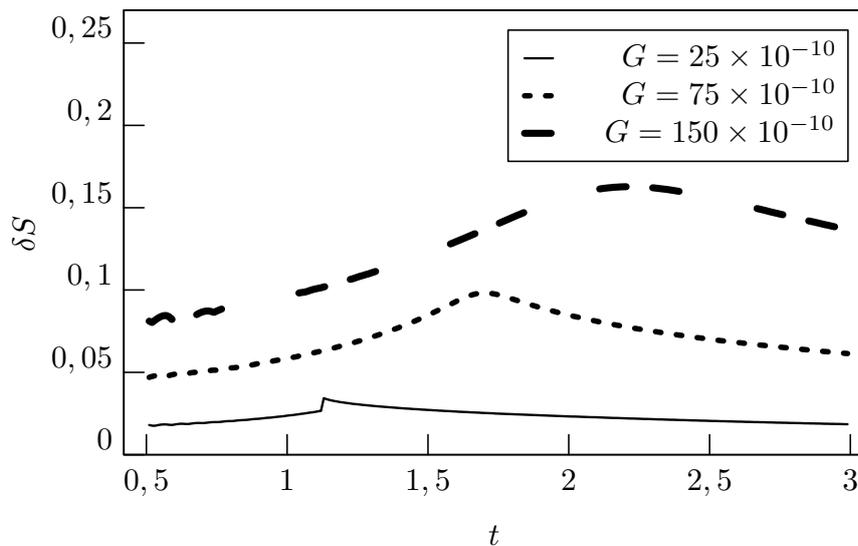


Figura 4.23: Diferença entre os parâmetros de ordem de superfície S_1 e S_2 em relação a temperatura t na amostra $r_2 = 18r_1$. As curvas de δS são plotadas para diferentes valores de G (dado em $[\text{J}/\text{cm}^2]$).

paração e constatação dos resultados obtidos pelo método computacional. Porém, as principais características acerca dos parâmetros de ordem de volume (S_b) e de superfície (S_1 e S_2) em relação a temperatura t são o aumento da diferença entre seus valores, conforme o aumento da espessura da amostra considerada e o aumento da diferença entre seus valores, conforme o aumento da magnitude do potencial de interação superfície-volume G . Consequentemente, em cada amostra de espessura diferente $r_2 = 8r_1$, $r_2 = 12r_1$ e $r_2 = 18r_1$, constata-se o aumento da temperatura de transição N-I dos parâmetros de ordem S_b , S_1 e S_2 conforme o crescimento do valor de G . Particularmente, a discrepância entre os valores dos parâmetros de ordem na super-

fície $r = r_1 (S_1)$ e na superfície $r = r_2 (S_2)$ pode ser apurada de acordo com a temperatura t em todas as amostras cilíndricas concêntricas anteriormente citadas.

De maneira geral, os gráficos dos parâmetros de ordem obtidos na simulação apontam para uma diferente temperatura de transição nas duas interfaces e, essas são diferentes da temperatura de transição do volume, diferentemente dos gráficos dos parâmetros de ordem obtidos pelo método numérico, em que a transição de fase N-I ocorre na amostra inteira. Isso provavelmente se deve à área de contato da amostra com a superfície, que é diferente nas duas paredes. A medida que os raios aumentam, mas a espessura se mantém pequena, deve-se esperar que os resultados se assemelhem àqueles obtidos por Sheng [5].

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, diversos problemas envolvendo a determinação dos perfis do parâmetro de ordem microscópico em relação a espessura e temperatura da amostra foram investigados. Para isso, um entendimento melhor acerca das transições de fase que podem ocorrer em sistemas líquido-cristalinos se fez necessário, como abordado no capítulo 2 desta dissertação. Logo, uma descrição termodinâmica da teoria de Landau-de Gennes no caso dos nemáticos uniaxiais foi realizada, na qual mostrou-se possível determinar a temperatura crítica para uma transição nemática-isotrópica (N-I) $T_c \simeq T_{N-I}$. Em seguida, no capítulo 3, a fim de caracterizar de forma mais realística a densidade de energia livre de Landau-de Gennes, levou-se em conta a variação espacial do parâmetro de ordem. No entanto, nos cálculos para a obtenção da variação espacial de S , as variações espaciais do vetor diretor \mathbf{n} também são obtidas, mas estas não foram consideradas para o presente propósito. A contribuição de \mathbf{n} na densidade de energia livre esteve presente somente quando este, por sua vez, se manteve fixo e associado a um termo da variação espacial do parâmetro de ordem ($\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} S$).

Seguindo os trabalhos de Ping Sheng, na qual os cristais líquidos nemáticos (CLN) eram confinados em amostras planares, se fez necessário conceber um potencial de interação entre as moléculas e superfície da amostra. Este mesmo potencial é caracterizado pelo parâmetro de ordem, uma magnitude de interação superfície-volume (G ou ainda g) e pela função delta de Dirac reforçando sua validade apenas próximo às interfaces da amostra. De posse da densidade de energia livre de Landau-de Gennes contendo a variação espacial do parâmetro de ordem e o potencial de curto alcance, o primeiro exemplo estudado foi o problema da amostra planar semi-infinita. Após descrever a energia total da amostra e obter uma equação diferencial do problema por meio do método variacional, o método de Sheng é empregado e essa equação diferencial é resolvida integrando-a numericamente. Neste problema, levou-se em conta os valores dos parâmetros materiais do CLN PCB, e o perfil do parâmetro de ordem de superfície pôde ser esboçado em função da temperatura para valores diferentes de g . Constata-se que, o comportamento da transição de fase N-I próxima à interface, a princípio, é de primeira ordem, mas conforme o aumento da temperatura, para um certo valor de g crítico, a transição de fase se torna contínua (ou de segunda ordem).

No exemplo seguinte, a amostra planar finita também foi analisada. Neste problema, além da determinação do parâmetro de ordem de superfície como no caso anterior, o comportamento do parâmetro de ordem no volume da amostra também pôde ser delineado em função da tem-

peratura. Analisados ambos os parâmetros de ordem tanto de volume quanto de superfície para apenas dois valores distintos de g , notou-se que conforme o acréscimo da temperatura e o decréscimo da espessura da amostra, as curvas que representam as transições de fase passaram de descontínuas para curvas contínuas à uma certa espessura crítica da amostra. Mais uma vez, os valores dos parâmetros materiais do CLN PCB foram levados em conta. Observou-se que com a variação de g houve a mudança no valor da espessura crítica em que ocorria a mudança das transições de fase de primeira para segunda ordem.

Finalizando o capítulo 3, a densidade de energia livre no formalismo de Landau-de Gennes discutida anteriormente foi empregada em uma amostra cilíndrica. Levando-se em conta a simetria rotacional e longitudinal do parâmetro de ordem e , também, o potencial de interação de superfície de curto alcance, uma descrição da energia total da amostra foi realizada e com sua minimização, uma equação de Euler-Lagrange do problema foi obtida. No entanto, neste caso, desconsiderando os termos S^3 e S^4 na expansão de Landau-de Gennes, obtém-se como solução da equação diferencial o perfil do parâmetro de ordem do volume da amostra em função do raio da mesma e do comprimento de correlação ξ . A minimização do funcional em termos do parâmetro de ordem de superfície no caso cilíndrico leva esse mesmo parâmetro a ser descrito em termos da temperatura e dos valores de G .

O último capítulo desta dissertação foi destinado ao estudo das transições de fase N-I em uma amostra de CLN confinada entre dois cilindros concêntricos. Para isso, foram fundamentais as descrições dos parâmetros de ordem de volume e de superfície em termos da espessura e temperatura da amostra. No entanto, a princípio, este problema foi tratado pelo método de Monte Carlo via algoritmo de Metropolis, em que as interações entre as moléculas eram regidas pelo potencial de interação de Lebwohl-Lasher. Amostras de diferentes espessuras, com raio do cilindro externo mantido fixo, à diferentes temperaturas foram simuladas. Duas situações na simulação permearam sobre a amostra em questão. Uma em que o ancoramento era considerado radial e outra em que o ancoramento era axial nas duas superfícies da amostra, porém, de maneira geral, não houve muitas discrepâncias observadas nas duas situações. Conclui-se que, o parâmetro de ordem delineado à temperaturas próximas a transição de fase N-I tem seu valor diminuído não apenas com o aumento na temperatura, mas também pelo decréscimo da espessura da amostra.

Se tratando dos perfis dos parâmetros de ordem das superfícies e do volume da amostra em relação a temperatura, uma maior diferenciação entre os seus respectivos valores é observada. Nas duas situações de ancoramento, constatou-se que os parâmetros de ordem de superfície transitam continuamente conforme o aumento da temperatura, no entanto, o parâmetro de ordem próximo a interface externa possui valores maiores do que o parâmetro de ordem próximo a interface do cilindro interno. O parâmetro de ordem de volume em função da temperatura sempre manteve um valor menor em relação aos parâmetros de ordem nas duas superfícies, além disso, para amostras de espessura maior, o parâmetro de ordem de volume transita descontinuamente, correspondendo a uma transição de fase N-I de primeira ordem no volume. Porém,

para espessuras mais finas esta transição se torna contínua, como esperado se comparada aos resultados de Sheng acerca da amostra planar.

Outro fator levado em conta a partir da obtenção dos dados da simulação, em ambos os casos de ancoramento, é a energia interna da amostra. Ilustrada em termos da temperatura reduzida, a energia interna pôde ser analisada próxima às superfícies interna e externa da amostra, bem como, no volume da mesma onde o parâmetro de ordem demonstrou ter valores menores. A capacidade térmica da amostra também foi calculada e ilustrada, porém para uma amostra de espessura mais grossa, evidenciando que próximo às superfícies também ocorrem transições de fase a certos valores críticos de temperatura.

O capítulo 4 é finalizado com a descrição variacional do problema da amostra de CLN cilíndrica concêntrica. Utilizando o formalismo de Landau-de Gennes descrito nos trabalhos de Sheng, uma energia total da amostra com contribuições de volume e superfície foi esboçada. Com sua minimização obteve-se a equação de Euler-Lagrange e suas respectivas condições de contorno, considerando o mesmo valor de G nas duas superfícies. Trata-se de uma equação diferencial inviável para ser solucionada de forma analítica, logo, o método numérico foi empregado por meio de algoritmos em um *software* de computador apropriado. Com os dados obtidos, os perfis dos parâmetros de ordem de volume e superfície em relação a espessura e temperatura da amostra também foram analisados utilizando os mesmos valores dos parâmetros materiais do CLN PCB.

No contexto em que os perfis dos parâmetros de ordem foram esboçados em termos da espessura da amostra, a conclusão observada foi a mesma analisada pelo método computacional, em que conforme o acréscimo na temperatura e o decréscimo na espessura da amostra, os valores dos parâmetros de ordem no volume decresciam. No entanto, no caso dos parâmetros de ordem de volume e superfície serem concebidos em termos da temperatura, alguns valores de G foram levados em conta. Constatou-se que, além do aumento da temperatura, o acréscimo gradativo de G nas interfaces da amostra levou os valores dos parâmetros de ordem se diferenciarem ainda mais. A diferença entre os parâmetros de ordem nas superfícies foi ilustrada em relação a temperatura para os diferentes valores de G com o intuito de demonstrar que as transições de fase N-I ocorrem próximas às interfaces da amostra.

De forma geral, o trabalho viabilizou a concordância entre a maioria das conclusões obtidas a partir dos resultados da simulação computacional. Entretanto, teoria e simulação não concordam quando se trata dos valores das temperaturas para as transições de fase que ocorrem próximas às interfaces da amostra cilíndrica concêntrica, mas concordam que as mesmas devem ter valores de temperaturas de transição diferentes daquelas observadas no volume. Logo, deve-se levar em conta que as áreas de contato das duas superfícies da amostra são diferentes. Para o caso numérico, é esperado uma semelhança com os resultados obtidos por Sheng para os perfis dos parâmetros de ordem quando há uma espessura menor considerada na amostra cilíndrica concêntrica.

APÊNDICE A

POLINÔMIOS DE LEGENDRE

Neste apêndice, para uma melhor compreensão da aparição do imprescindível segundo polinômio de Legendre na descrição do parâmetro de ordem dos cristais líquidos nemáticos, inicia-se a proposta dada a equação diferencial de Legendre

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dy}{dx} \right] - \lambda y = 0. \quad (\text{A.1})$$

Impondo-se a condição de limitação entre $x = \pm 1$ para a solução $y(x)$, a Eq.(A.1) torna-se uma equação característica. Assim, as possíveis soluções podem ser representadas por séries de Maclaurin em torno de $x = 0$, no entanto, em geral, elas divergem em $|x| = 1$.

Logo, obtém-se as funções características deste problema caso as soluções se reduzirem a polinômios por meio da exceção

$$\lambda = -l(l + 1), \quad (\text{A.2})$$

com $l = 0, 1, 2, \dots$. Portanto, a Eq.(A.1) é reescrita como

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dy}{dx} \right] + l(l + 1)y = 0, \quad (\text{A.3})$$

e possui como solução o seguinte polinômio

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(2l - 2k)!}{2^l k! (l - 2k)! (l - k)!} x^{l-2k}, \quad (\text{A.4})$$

que nada mais é o conhecido polinômio de Legendre, e, além do mais, o símbolo $\lfloor l/2 \rfloor$ refere-se ao maior inteiro contido em $l/2$, i.e., tem-se

$$\left\lfloor \frac{l}{2} \right\rfloor \equiv \begin{cases} \frac{l}{2} & \text{se } l \text{ é par;} \\ \frac{(l-1)}{2} & \text{se } l \text{ é ímpar.} \end{cases}$$

Há várias propriedades importantes obtidas a partir dos polinômios de Legendre dada pela Eq.(A.4), no entanto, com diferentes métodos as mesmas propriedades também podem ser facil-

mente deduzidas. Um dos métodos diz respeito a função geradora dos polinômios de Legendre, uma função característica muito útil para a aplicação e obtenção dos polinômios de Legendre a partir dos problemas de Sturm-Liouville [43]. Por outro lado, além da função geradora, um outro método útil no estudo das propriedades dos polinômios de Legendre - e também uma maneira de escrever os polinômios - é dada pela fórmula de Rodrigues

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l, \quad (\text{A.5})$$

na qual, em conjunto com a Eq.(A.4) esta relação é verificada e por meio desta, alguns dos polinômios de Legendre de ordem mais baixa são obtidos e listados¹ logo abaixo

$$\begin{aligned} P_0 &= 1; \\ P_1 &= x; \\ P_2 &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1); \\ P_3 &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x); \\ P_4 &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3); \\ P_5 &= \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x), \end{aligned}$$

e estão representados na Fig. A.1.

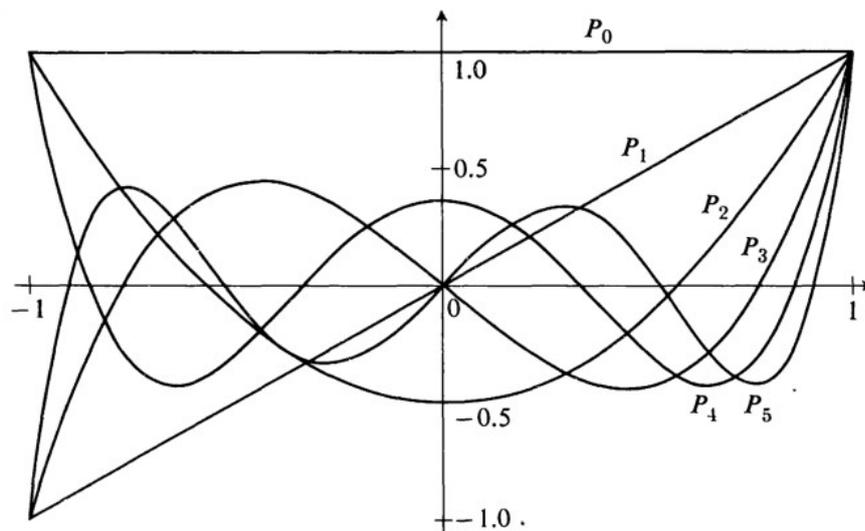


Figura A.1: Representação dos polinômios de Legendre de ordem mais baixa².

Para melhor entendimento acerca das definições, aplicações e das propriedades gerais dos polinômios de Legendre, vide referência [43].

¹Inclusive o segundo polinômio de Legendre bastante utilizado na caracterização do parâmetro de ordem nemático.

²Figura adaptada de *Física Matemática*, Butkov, 2011, p. 353.

APÊNDICE B

IDENTIDADES VETORIAIS E TENSORIAIS

A convenção de Einstein para somatórios deve ser empregada ao cálculo da forma tensorial do parâmetro de ordem na expansão de Landau-de Gennes, como demonstrado na seção 2.3.3, do capítulo 3. É importante notar que esta mesma convenção é útil para a obtenção das energias elásticas dos cristais líquidos nemáticos em outros contextos, por exemplo a energia elástica de Frank [31]. Em seguida, a importância das grandezas denominadas delta de Kronecker e o símbolo de Levi-Civita são levadas em conta para a redução de cálculos na qual apresentem notações de somatórios [44].

Um vetor qualquer $\vec{x} = x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + x_3\vec{e}_3$ contida em uma base canônica \mathbb{R}^3 (veja Fig. B.1), pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^3 x_i\vec{e}_i, \quad (\text{B.1})$$

em que a base ortonormal é dada por $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$, logo,

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}, \quad \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k = \delta_{ik} \text{ e } \vec{e}_j \cdot \vec{e}_k = \delta_{jk},$$

sendo δ_{mn} a delta de Kronecker, a qual possui as seguintes condições

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{se } m \neq n \\ 1 & \text{se } m = n. \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

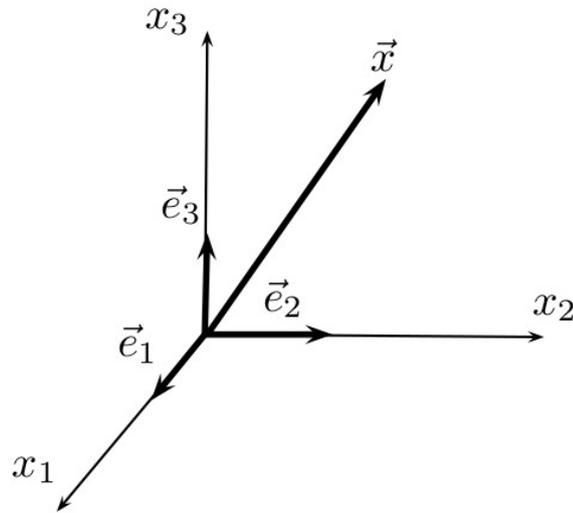


Figura B.1: Vetor \vec{x} contido na base canônica \mathbb{R}^3 .

Portanto, o produto entre dois vetores é calculado como:

$$\begin{aligned} \vec{x} \cdot \vec{y} &= \left(\sum_i x_i \vec{e}_i \right) \cdot \left(\sum_j y_j \vec{e}_j \right) = \sum_{i,j} x_i y_j \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j \\ &= \sum_{i,j} x_i y_j \delta_{ij} = \sum_i x_i \left[y_i \underbrace{\delta_{ii}}_1 \right] = \sum_i x_i y_i. \end{aligned}$$

Na Eq.(B.1), o índice de somatório i é às vezes chamado de índice mudo, pois sua variação indica as expressões que podem ser somadas, além disso, o mesmo índice i pode ser substituído por outro que não seja utilizado, i.e., $\vec{x} = x_i \vec{e}_i = x_j \vec{e}_j$. Este índice, por não ser livre para representar qualquer um dos valores possíveis — de 1 a 3 neste caso —, é denominado também de índice ligado, pois está condicionado em um somatório com a função de gerar termos que são somados em um intervalo de 1 a 3. Há alguns exemplos desta convenção para produto escalares entre vetores:

- $\vec{x} \cdot \vec{y} = x_i \vec{e}_i \cdot y_j \vec{e}_j = x_i y_j \delta_{ij} = x_i y_i$ ou $x_j y_j$;
- $\vec{x} \cdot \vec{e}_i = x_j \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i = x_i \delta_{ij} = x_i$ ou $x_j \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i$;
- $|\vec{x}|^2 = x_i x_i = x_i^2 \implies$ (o que justifica admitir o índice i em x_i^2 repetido e indicando um somatório).

Supondo a expressão

$$a_{ij} x_j = \begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_{24}x_4 \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_{34}x_4 \end{cases}$$

em que $i = 1, 2, 3$ e $j = 1, 2, 3, 4$, não é difícil notar que j é o índice mudo no somatório, pois apenas i pode possuir qualquer valor entre 1 e 3, ou seja, i é o índice livre ou identificador. Se por acaso um índice repetido não indicar um somatório, este por sua vez, deverá ser escrito explicitamente. Por exemplo, se \vec{V}_i for autovetor correspondente ao i -ésimo autovalor λ_i de uma matriz qualquer A , então

$$A\vec{V}_i = \lambda_i\vec{V}_i, \quad (\text{B.3})$$

não havendo somatório em i . Outras formas de indicar o não uso do somatório num índice repetido consistem em colocá-lo entre parênteses, logo, a Eq.(B.3) pode ser reescrita na forma:

$$A\vec{V}_{(i)} = \lambda_{(i)}\vec{V}_{(i)}, \quad (\text{B.4})$$

ou ainda, pô-lo maiúsculo, logo,

$$A\vec{V}_I = \lambda_I\vec{V}_I. \quad (\text{B.5})$$

Para o cálculo do produto vetorial entre vetores alguns passos devem ser listados:

i) Uma permutação par (ímpar) da tríade $1 - 2 - 3$ é outra tríade dos mesmos algarismos restaurada por um número par (ímpar) de transposições adjacentes como demonstrado na Fig. B.2.

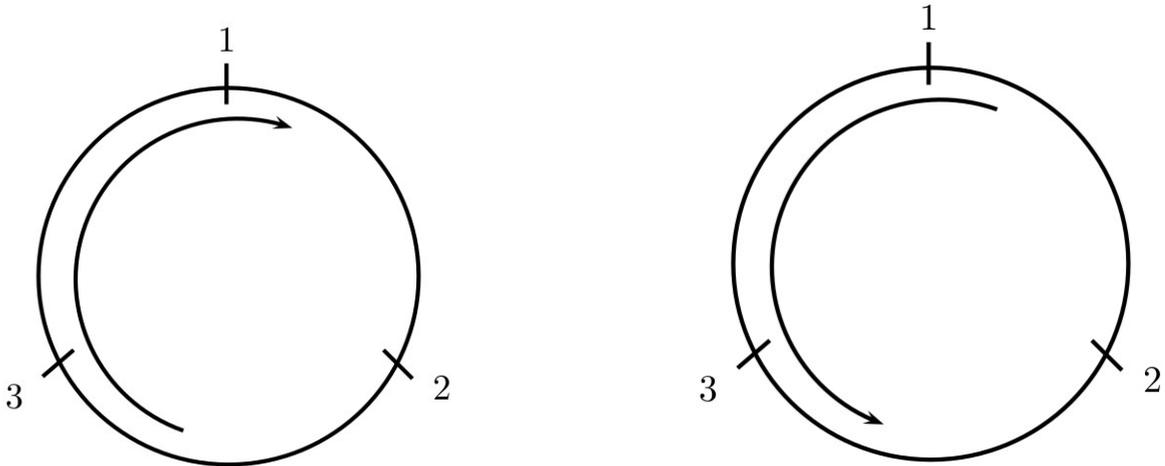


Figura B.2: A figura à esquerda ilustra a tríade de permutações pares $1 - 2 - 3$, $2 - 3 - 1$ e $3 - 1 - 2$, enquanto a figura à direita ilustra a tríade de permutações ímpares $1 - 3 - 2$, $3 - 2 - 1$ e $2 - 1 - 3$.

ii) Baseando-se na Fig. B.3 e na Fig. B.4, que seguem a tríade $\hat{i} - \hat{j} - \hat{k}$, ou seja, uma permutação par, as seguintes operações podem ser realizadas

$$\vec{e}_1 \times \vec{e}_2 = \vec{e}_3,$$

$$\vec{e}_2 \times \vec{e}_3 = \vec{e}_1,$$

$$\vec{e}_3 \times \vec{e}_1 = \vec{e}_2,$$

e seguindo a Fig. B.5 com permutações ímpares, obtém-se

$$\vec{e}_1 \times \vec{e}_3 = -\vec{e}_2,$$

$$\vec{e}_3 \times \vec{e}_2 = -\vec{e}_1,$$

$$\vec{e}_2 \times \vec{e}_1 = -\vec{e}_3.$$

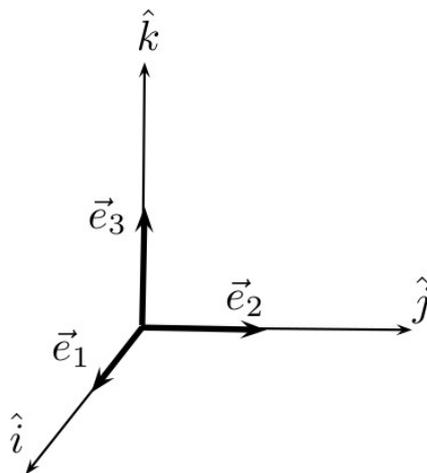


Figura B.3: Ilustração da base canônica $\vec{e}_i - \vec{e}_j - \vec{e}_k$.

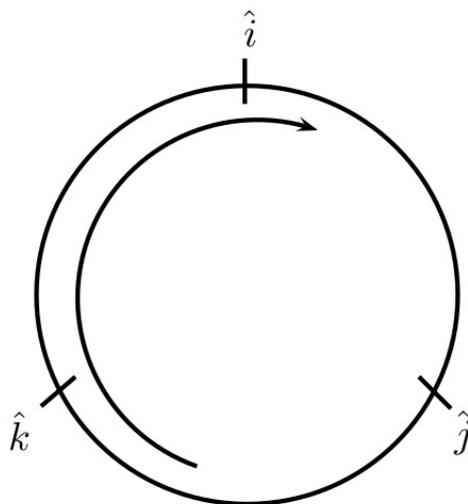


Figura B.4: Ilustração da tríade da base canônica de versores $\hat{i} - \hat{j} - \hat{k}$, ou seja, que segue uma permutação par.

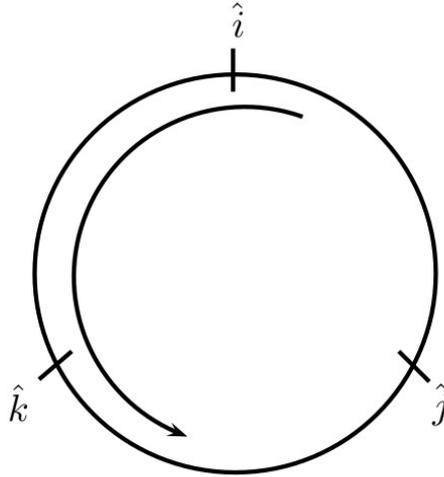


Figura B.5: Ilustração da tríade da base canônica de versores $\hat{i}-\hat{k}-\hat{j}$, ou seja, que segue uma permutação ímpar.

Logo, deve-se definir com os passos **i)** e **ii)**, o símbolo de Levi-Civita na seguinte forma:

$$\epsilon_{ijk} \equiv \begin{cases} 1 & \text{se } \hat{i} - \hat{j} - \hat{k} \text{ for uma permutação par de } 1 - 2 - 3 \\ -1 & \text{se } \hat{i} - \hat{j} - \hat{k} \text{ for uma permutação ímpar de } 1 - 2 - 3 \\ 0 & \text{se dois ou mais índices forem iguais.} \end{cases}$$

De uma outra maneira o símbolo de Levi-Civita pode ser escrito como

$$\epsilon_{ijk} = (-1)^P, \tag{B.6}$$

em que P é o número de transformações de índices adjacentes em ϵ_{ijk} ordenando a tríade $1 - 2 - 3$. Portanto, para as permutações pares é obtido

$$\epsilon_{ijk} = (-1)^2 = 1,$$

ordenando a tríade $1 - 2 - 3$, e para permutações ímpares

$$\epsilon_{ijk} = (-1)^1 = -1,$$

bem como a ocorrência da ordenação na tríade $1 - 3 - 2$.

Identidades envolvendo a delta de Kronecker e o símbolo de Levi-Civita

i) Demonstra-se o seguinte resultado $\delta_{ii} = 3$, caso:

$$\delta_{ii} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j + \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k + \vec{e}_j \cdot \vec{e}_k,$$

mas se $i = j = k$, então

$$\delta_{ii} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_i + \vec{e}_j \cdot \vec{e}_j + \vec{e}_k \cdot \vec{e}_k = 1 + 1 + 1 = 3, \quad (\text{B.7})$$

em que para $i \neq j \neq k$, tem-se $\delta_{ij} = 0$.

ii) E com a Eq.(B.7) em mãos, calcula-se

$$\delta_{ij}\delta_{ij} = \delta_{ii} = \delta_{jj} = 3, \quad \text{pois} \quad \delta_{ij}\delta_{ik} = \delta_{jk}. \quad (\text{B.8})$$

iii) Novamente baseando-se nas Fig. B.4 e Fig. B.5, mostra-se que

$$\underbrace{\epsilon_{ijk} = \epsilon_{kij} = \epsilon_{jki}}_{\text{permutações pares de i-j-k}} = \underbrace{-\epsilon_{ikj} = -\epsilon_{kji} = -\epsilon_{jik}}_{\text{permutações ímpares de i-j-k}}. \quad (\text{B.9})$$

Para verificar as demais identidades, utiliza-se

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmn} = \begin{vmatrix} \delta_{il} & \delta_{im} & \delta_{in} \\ \delta_{jl} & \delta_{jm} & \delta_{jn} \\ \delta_{kl} & \delta_{km} & \delta_{kn} \end{vmatrix} = \delta_{il}(\delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km}) + \delta_{im}(\delta_{jn}\delta_{kl} - \delta_{jl}\delta_{kn}) + \delta_{in}(\delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{kl}).$$

iv) Caso haja $n = k$, obtém-se a identidade $\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk}$

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk} = \delta_{il}(3\delta_{jm} - 2\delta_{jm}) + \delta_{im}(2\delta_{jl} - 3\delta_{jl}) = \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}. \quad (\text{B.10})$$

v) Com $j = m$ na Eq.(B.10) é obtida a seguinte identidade: $\epsilon_{imk}\epsilon_{lmk}$

$$\begin{aligned} \epsilon_{imk}\epsilon_{lmk} &= \delta_{il}\delta_{mm} - \delta_{im}\delta_{jl} \\ &= 3\delta_{il} - \delta_{il} \\ \epsilon_{mki}\epsilon_{mkl} &= 2\delta_{il}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

vi) A partir da identidade descrita na Eq.(B.11), pode-se ter

$$\epsilon_{mki}\epsilon_{mkl} = 2\delta_{il},$$

e, caso $l = i$, o seguinte resultado é alcançado

$$\epsilon_{mki}\epsilon_{mki} = 2\delta_{ii} = 2.3 = 6. \quad (\text{B.12})$$

Algumas operações diferenciais em coordenadas cartesianas

Definido $\vec{r} = x_i \vec{e}_i$ como vetor posição, em seguida, denota-se um campo escalar $\phi(\vec{r}) = \phi(x_i)$ e um campo vetorial $\vec{V}(\vec{r}) = \vec{V}(x_i)$, com o operador $\frac{\partial}{\partial x_i}$ escrito na forma ∂_i , com intuito de demonstrar as seguintes operações:

i) $\vec{\nabla} = \vec{e}_i \partial_i \implies$ Operador nabra:

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} = \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_i = \vec{e}_i \partial_i. \quad (\text{B.13})$$

ii) $\vec{\nabla} \phi = \vec{e}_i \partial_i \phi \implies$ Gradiente de ϕ :

$$\vec{\nabla} \phi = \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_i (\phi) = \vec{e}_i \partial_i \phi. \quad (\text{B.14})$$

iii) $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \partial_i V_i \implies$ Divergente de \vec{V} :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_i \right) \cdot (V_i \vec{e}_i) = \partial_i V_i (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_i) = \partial_i V_i. \quad (\text{B.15})$$

iv) $\nabla^2 \phi = \partial_i \partial_i \phi \implies$ Laplaciano de ϕ :

Como

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

logo,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} = \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_i} = \partial_i \partial_i,$$

e ao ser aplicado ao campo escalar ϕ resulta-se em

$$\nabla^2 \phi = \partial_i \partial_i \phi. \quad (\text{B.16})$$

v) $\nabla^2 \vec{V} = \vec{e}_i \partial_j \partial_j V_i \implies$ Laplaciano de \vec{V} :

Aplicando-se o laplaciano calculado em iv) no campo vetorial \vec{V} , obtém-se

$$\nabla^2 \vec{V} = \partial_i \partial_i (V_i \vec{e}_i) = \vec{e}_i \partial_j \partial_j V_i. \quad (\text{B.17})$$

vi) $\vec{\nabla} \times \vec{V} = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j \vec{e}_k \implies$ Rotacional de \vec{V} :

$$\vec{\nabla} \times \vec{V} = (\vec{e}_i \partial_i) \times (V_j \vec{e}_j) = \partial_i V_j (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) = \partial_i V_j \epsilon_{ijk} \vec{e}_k,$$

logo

$$\vec{\nabla} \times \vec{V} = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j \vec{e}_k. \quad (\text{B.18})$$

vii) $(\vec{\nabla} \times \vec{V})_k = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j \implies$ k-ésimo componente de $\vec{\nabla} \times \vec{V}$:

$$(\vec{\nabla} \times \vec{V})_k = (\vec{e}_i \partial_i)_k \times (V_j \vec{e}_j)_k = \partial_i V_j (\vec{e}_i \times \vec{e}_j)_k = (\epsilon_{ijk} \partial_i V_j \vec{e}_k)_k = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j. \quad (\text{B.19})$$

Logo, algumas das operações matemáticas complexas utilizadas nas descrições das energias livres de um meio líquido-cristalino podem ser minimizadas e, até mesmo facilitadas quando abordadas com o que fora apresentado neste apêndice.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. C. Dias, *Cálculo das constantes elásticas e efeitos de reorientação molecular em cristais líquidos nemáticos*. 2009. 96 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [2] R. T. Souza, *Efeitos de Superfície em Nemáticos Confinados: Simulação Computacional e Teoria Elástica*. 2012. 108 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [3] Luckhurst, G. R.; Zannoni, C. *Why is the Maier-Saupe theory of nematic liquid crystals so successful?*. Nature Publishing Group, v. 267, p. 412 - 414, 1977.
- [4] Gennes, P. G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*. 2^a Ed. Oxford-UK: Clarendon Press, 1993. 596 p.
- [5] Sheng, P. *Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals*. Physical Review A, v. 26, p. 1610-1617, 1982.
- [6] Chiccoli, C.; Pasini, P.; Souza, R. T.; Evangelista, L. R.; Zannoni, C. *Computer simulations of the ordering in a hybrid cylindrical film of nematic liquid crystals*. Physical Review E, v. 84, p. 041705-1– 041705-7, 2011.
- [7] Chiccoli, C.; Pasini, P.; Evangelista, L. R.; Souza, R. T.; Zannoni, C. *Molecular organization of nematic liquid crystals between concentric cylinders: Role of the elastic anisotropy*. Physical Review E, v. 91, p. 022501-1– 022501-7, 2015.
- [8] Zhou, X.; Zhang, Z.; Zhang, Q.; Ye, W. *Order reconstruction in a nanoconfined nematic liquid crystals between two coaxial cylinders*. Materials, v. 8, p. 8072 – 8086, 2015.
- [9] Sluckin, T. J. *Fluidos Fora da Lei. A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*. 1^a Ed. Universidade de Southampton, Reino Unido-UK: Editora IST PRESS, 2006. 257 p.
- [10] R. T. Souza, *Reorientação molecular, corrente elétrica e energia de ancoramento em nemáticos*. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

- [11] F. J. Antônio, *Estudo de defeitos topológicos em cristais líquidos do ponto de vista cosmológico*. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [12] M. M. A. de Jesus, *Caracterização eletro-óptica de uma mistura líquido cristalina, eutética, em diferentes configurações de confinamento*. 2009. 172 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [13] Oliveira, M. J. *Termodinâmica*. 1^a Ed. São Paulo-SP: Editora Livraria da Física, 2005. 365 p.
- [14] Callen, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 2^a Ed. Republic of Singapore: Editora John Wiley & Sons, 1985. 493 p.
- [15] Radaelli, P. G. *Crystal Structure and Dynamics – Part 3: Dynamics and phase transitions – Lectures 9-11*. University of Oxford - Department of Physics, 2015. 3 v.
- [16] Jaeger, G. *The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution*. Archive for History of Exact Sciences, Springer-Verlag, v. 53, p. 51-81, 1998.
- [17] Landau, L. *On the theory of phase transitions*. Translated and reprinted from Landau L. D. “Collected Papers”; Originally published in Zh. Eksp. Teor. Fiz., Nauka-Moscow, v. 1, p. 25-35, 1937.
- [18] Kadanoff, L. P. *More is the Same; Phase Transitions and Mean Field Theories*. The James Franck Institute - The University of Chicago, 2009. 1 v.
- [19] Bruus, H.; Flensberg, K. *Introduction to Many-Body Theory in Condensed Matter Physics* 3^a Ed. Oxford, 2004. 336 p.
- [20] Landau, L.; Lifshitz, E. M. *Statistical Physics*. 3^a Ed. Nauka-Moscow: Pergamon Press, 1976. 544 p.
- [21] Blinov, L. M. *Structure and properties of liquid crystals*. London-UK: Springer Science, 2011, 439 p.
- [22] de Gennes, P. G. *Phenomenology of short-range-order effects in the isotropic phase of nematic materials*. Physical Letters, v. 30A, p. 454 - 455, 1969.
- [23] de Gennes, P. G. *Short Range Order Effects in the Isotropic Phase of Nematics and Cholesterics*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, v. 12, p. 193 - 214, 1971.
- [24] Yang D.-K.; Wu, S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. Chichester-England: John Wiley & Sons Ltd, 2006, 378 p.

- [25] Longa, L.; Monselesan, D.; TREBIN, H.-R. *An extension of the Landau- Ginzburg-de Gennes theory for liquid crystals*. *Liquid Crystals*, v. 2, p. 769 - 796, 1987.
- [26] Silva, B. V. H. V. *Descrição contínua dos efeitos de superfície e elasticidade de segunda ordem em sistemas confinados*. 2014. 106 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [27] P. S. Simonário, *Método pseudomolecular para a obtenção das constantes elásticas utilizando um potencial de modelo de rede*. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [28] Barbero, G.; Evangelista, L. R. *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. Boca Raton-USA: Taylor & Francis Group, 2006, 354 p.
- [29] Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*. 2^a Ed. New York-NY, USA: Cambridge University Press, 1977,1992. 460 p.
- [30] Priestley, E. B.; Wojtowicz, P. G.; Sheng, P. *Introduction to Liquid Crystals*. 1^a Ed. London-UK: Plenum Press, 1974. 356 p.
- [31] Barbero, G.; Evangelista, L. R. *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*. Singapore: World Scientific, 2001. 367 p.
- [32] Lanczos, C. *The Variational Principles of Mechanics*. 4^a Ed. Toronto, Canadá: University of Toronto Press, 1970. 418 p.
- [33] Barbero, G.; Evangelista, L. R. *Local self-consistent approach to the phase transition at the nematic liquid-crystal-wall interface*. *Physical Review E*, v. 65, p. 031708-1– 037108-4, 2002.
- [34] Sheng, P. *Phase transition in surface-aligned nematic films*. *Physical Review Letters*, v. 37, p. 1059-1062, 1976.
- [35] Poniewierski, A.; Sluckin, T. J. *Theory of the nematic-isotropic transition in a restricted geometry*. *Liquid Crystals*, v. 2, p. 281-311, 1987.
- [36] Crawford, G. P.; Stannarius, R.; Doane, J. W. *Surface-induced orientational order in the isotropic phase of a liquid-crystal material*. *Physical Review A*, v. 44, p. 2558-2569, 1991.
- [37] Pizzirusso, A.; Berardi, R.; Muccioli, L.; Ricci, M.; Zannoni, C. *Predicting surface anchoring: molecular organization across a thin film of 5CB liquid crystal on silicon*. *Chemical Science*, v. 3, p. 573-579, 2012.
- [38] Manyuhina, O. V.; Lawlor, K. B.; Marchetti, M. C.; Bowick, M. J. *Viral nematics in confined geometries*. *Soft Matter*, v. 11, p. 6099-6105, 2015.

- [39] Scherer, C. *Métodos Computacionais da Física*. 1^a Ed. São Paulo-SP, Brasil: Editora Livraria da Física, 2005. 284 p.
- [40] R. L. Biagio, *Formação de Listras na Transição de Fase Isotrópica-Colestérica pelo Método de Monte Carlo*. 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [41] Goto, M.; Aquino, V. M. *Uma aplicação ingênua do método de Monte Carlo: visualização de orbitais atômicos*. Ci. Exatas/Tecnol., Londrina, v. 13, n. 4, p. 255-261, dez. 1993.
- [42] Salinas, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. 1^a Ed. São Paulo-SP, Brasil: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 1997. 464 p.
- [43] Butkov, E. *Física Matemática*. 1^a Ed. Rio de Janeiro-RJ, BR: Editora LTC, 2011. 725 p.
- [44] Couto, R. T. (Org). *Introdução aos Tensores*. Niterói-RJ, BR: Universidade Federal Fluminense, 2003. 118 p.