

## DENSIDADE DE ENERGIA LIVRE EM UM CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO

Mariana Ferrareze Casaroto (PIC/Uem), Breno Ferraz de Oliveira (Orientador),  
e-mail: breno@dfi.uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

**Área e subárea:** Física/Física da Matéria Condensada.

**Palavras-chave:** cristais líquidos nemáticos, densidade de energia livre, densidade de energia de Frank.

### Resumo:

O cristal líquido é uma fase da matéria que apresenta tanto propriedades de líquidos isotrópicos quanto propriedades dos sólidos cristalinos. O trabalho teve como objetivo o estudo da Densidade de Energia Livre dos Cristais Líquidos Nemáticos. Assim, após uma caracterização das diferentes mesofases presentes em uma fase líquida cristalina, foram definidos três parâmetros: o de ordem escalar uniaxial; o de ordem escalar biaxial e o de ordem tensorial [1]. A partir destas definições, foi desenvolvido um estudo sobre a energia livre nos cristais líquidos nemáticos, mais precisamente, sobre a energia livre pelo modelo de Landau-de Gennes. Mais adiante, foi estudada e desenvolvida a densidade de energia de Frank.

### Introdução

Para estudar os cristais líquidos é preciso desenvolver novas teorias que descrevam a escala mesoscópica na qual o cristal líquido está inserido. Os cristais líquidos apresentam características tanto dos sólidos cristalinos, por exemplos, a birrefringência e certa organização molecular; como também dos líquidos isotrópicos, por exemplo, a fluidez [1].

### Materiais e métodos

O trabalho foi desenvolvido no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá e está inserido no contexto do Grupo de Fluidos Complexos. A acadêmica teve acesso a livros, teses e artigos sobre a física dos cristais líquidos e sobre o cálculo tensorial. Todos estes foram encontrados na Biblioteca Central da UEM ou na internet.

### Resultados e Discussão

Os cristais líquidos podem ser agrupados em diversos grupos de acordo com a forma e organização molecular. São divididos em dois grandes grupos: os CLs Termotrópicos e os CLs Liotrópicos [1].

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por micelas constituídas de moléculas anfifílicas. Esse grupo possui várias mesofases, entre elas estão: a

fase nemática; a fase lamelar; a fase hexagonal; a fase cúbica e a fase esponja. Os cristais líquidos termotrópicos são formados por moléculas orgânicas anisométricas, com forma semelhante a de um cilindro, de um disco ou de uma banana. São também caracterizados por várias mesofases, como por exemplo: as fases nemática, esmética, colunar e *blue phase* [1].

O parâmetro de ordem escalar uniaxial,  $S$ , descreve o grau de dispersão da média das moléculas em relação ao vetor diretor  $\vec{n}$ . Podemos utilizar o ângulo,  $\theta$ , entre o vetor  $\vec{a}$  (orientação de uma molécula) e o vetor  $\vec{n}$  (orientação média de um grupo de moléculas) como referência para medir essa distribuição das moléculas. Assim,  $S$ , deve ser dada por uma função distribuição normalizada  $f(\theta)d\theta$ . Assim, podemos definir  $S$  como sendo,

$$S = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{n}) \rangle,$$

em que  $P_2(\vec{a} \cdot \vec{n})$  é o segundo polinômio de Legendre [1].

No caso da fase nemática ideal ( $\theta = 0$ ), representada pela função Delta de Dirac, o parâmetro de ordem é  $S = 1$ . No caso da fase isotrópica ( $S \neq 0$ ), representada pela função  $f(\theta) = 1$ , o parâmetro de ordem é  $S = 0$ . Existe outro caso em que  $S = -1/2$ , conhecida como configuração planar. Nesta situação o vetor diretor é perpendicular ao plano das moléculas. Assim, o parâmetro de ordem escalar uniaxial está limitado em  $-1/2 \leq S \leq 1$  [1].

O Parâmetro de Ordem Escalar Biaxial,  $P$ , descreve a organização das moléculas em relação à uma direção secundária que pode surgir na amostra devido à fatores externos. Ele é definido como:

$$P = \langle P_2(\vec{l} \cdot \vec{a}) \rangle - \langle P_2(\vec{m} \cdot \vec{a}) \rangle,$$

em que  $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{l}$ , e  $\vec{l} = -\vec{m}$  [1]. Assumiu-se que  $\vec{l}$  e a projeção do vetor  $\vec{a}$  no plano formado por  $\vec{l}$  e  $\vec{m}$  formam um ângulo  $\phi$ . Assim,

$$P = \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \cos(2\phi) \rangle$$

O parâmetro de ordem escalar biaxial está definido no intervalo  $-3/2 \leq P \leq 3/2$ , sendo que  $P = 0$  corresponde ao ordenamento uniaxial e  $P = 3/2$  corresponde a um perfeito ordenamento biaxial ao longo do co-diretor  $\vec{l}$  [1].

O parâmetro foi chamado de parâmetro de ordem tensorial  $Q_{ij}$  armazena todas as informações encontradas sobre a amostra de cristal líquido de uma só vez.

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} S(3n_i n_j - \delta_{ij}) + \frac{1}{2} P(l_i l_j - m_i m_j)$$

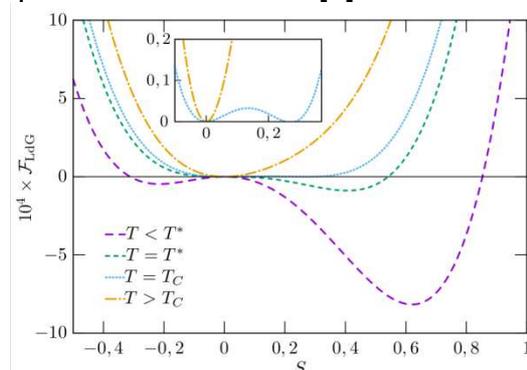
em que  $\delta_{ij}$  é a Delta de Kronecker.

Definiu-se a energia de Landau-de Gennes como sendo a diferença entre a densidade de energia na fase nemática e a densidade de energia na fase isotrópica e fazendo um desenvolvimento em uma série de potências, foi obtido:

$$\mathcal{F}_{LdG} = \frac{3}{4} A S^2 + \frac{1}{4} B S^3 + \frac{9}{16} C S^4.$$

em que  $A(T) = a(T - T^*)$ , os coeficientes  $B$  e  $C$  também dependem da temperatura, mas também foram tomados como constantes.  $T^*$  é constante e representa a temperatura limite da metaestabilidade da fase isotrópica. Foram

encontrados os pontos críticos da função e plotado um gráfico da dependência dessa energia com o parâmetro de ordem [1].

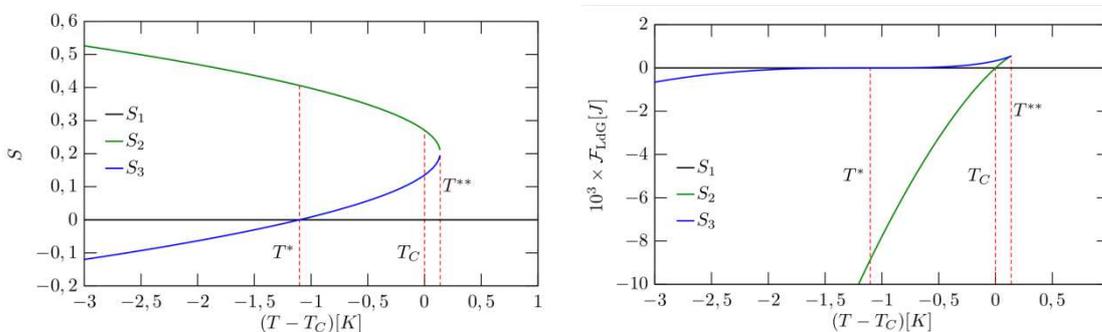


**Figura 1** – Gráfico mostrando a densidade de energia livre em função do parâmetro de ordem  $S$  para diferentes casos de temperatura. Os parâmetros utilizados foram:  $a = 8,67 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $B = -2,12 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$  e  $C = 1,74 \times 10^8 \text{ Jm}^{-3}$ . Esses parâmetros correspondem ao cristal líquido MBBA (methoxybenzilidene-4-butylaniline) [1]. O gráfico interno representa uma ampliação das curvas  $T = T_c$  e  $T > T_c$ .

Na energia de transição de fase  $T_c$  o parâmetro de ordem obtido foi

$$S_c = -\frac{2B}{9C} \quad \text{e que} \quad T_c = T^* + \frac{B^2}{27aC}.$$

Assim, foram traçados dois gráficos mostrando a dependência do parâmetro de ordem escalar e da energia com  $T - T_c$ .



**Figura 2** – O primeiro gráfico mostra a dependência entre o parâmetro de ordem  $S$  e a diferença de temperatura:  $S \times (T - T_c)$ . O segundo gráfico mostra a dependência entre a energia  $F_{LatG}$  e a diferença de temperatura,  $S \times (T - T_c)$ . Os parâmetros utilizados foram:  $a = 8,67 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $B = -2,12 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$  e  $C = 1,74 \times 10^8 \text{ Jm}^{-3}$  [1]. Nos gráfico,  $T^*$  é a temperatura de supercooling,  $T^{**}$  é a temperatura de superheating e  $T_c$  é a temperatura de transição de fase isotrópica-nemática.

A variação na direção do diretor de uma amostra de cristal líquido nemático contribui para uma mudança na densidade de energia livre deste sistema. A energia que está relacionada à mudança de direção do diretor é chamada de densidade de energia elástica [2].

Foi obtida a densidade de energia de Frank,

$$\mathcal{F}_{Frank} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\vec{n} \times (\nabla \vec{n})]^2 - \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\nabla \cdot [\vec{n}(\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]$$

Os termos  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são as constantes elásticas de Frank associadas às deformações na direção do diretor [1]. A constante  $K_{11}$  está associada à deformação do tipo *splay*, a  $K_{22}$  ao tipo *twist* e a  $K_{33}$  ao tipo *bend*.

A densidade de energia elástica foi definida como

$$\mathcal{F}_{el} = \frac{1}{2}L_1 Q_{ij,k} Q_{ij,k} + \frac{1}{2}L_2 Q_{ij,j} Q_{ik,k} + \frac{1}{2}L_s Q_{ij,k} Q_{ik,j},$$

em que  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_s$  são os parâmetros elásticos que dependem de  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  [2].

Uma aproximação muito utilizada para simplificar essa energia é fazendo  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$  e  $K_{24} = 0$ , portanto,  $L_1 = L$ ,  $L_2 = L_s = 0$  e  $L_3 = L_4 = 0$ . Obtendo a densidade de energia elástica na forma,

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2}L Q_{ij,k} Q_{ij,k},$$

## Conclusões

Neste trabalho foi estudada a caracterização de algumas mesofases encontradas nos cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos, com ênfase na mesofase nemática. Foi discutida a introdução de um parâmetro de ordem escalar uniaxial, o qual descreve de maneira simples, a dispersão das moléculas em torno do diretor. Introduziu-se o parâmetro de ordem escalar biaxial, o qual leva em consideração uma segunda direção privilegiada. Foi discutido o chamado parâmetro de ordem tensorial, o qual tem a função de armazenar 5 informações sobre a dispersão das moléculas. Por último foi discutida a densidade de energia livre em um Cristal Líquido por meio do modelo de Landau-de Gennes e da energia livre de Frank.

## Agradecimentos

Agradeço ao programa de iniciação científica e ao meu orientador pelo conhecimento compartilhado.

## Referências

- [1] B. F. de Oliveira, *Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos*. Tese PhD, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, fevereiro 2012.
- [2] L. R. Evangelista, *Special Topics on Complex Fluids(II): ELASTIC THEORY, ADSORPTION PHENOMENA, AND DIFFUSION PROBLEMS(with applications to Liquid Crystals)*. Univesidade Estadual de Maringá, 2017.