

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, θ , 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 ϕ . 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 δ_{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].

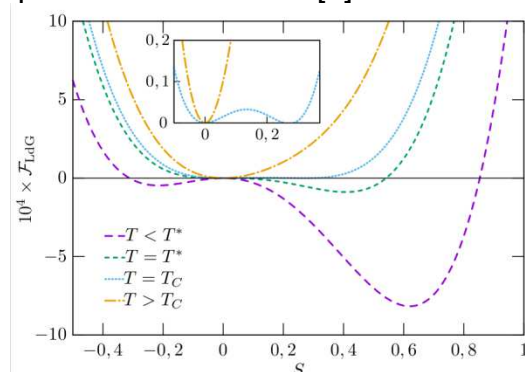


Figura 1 – Gráfico mostrando a densidade de energia livre em função do parâmetro de ordem S para diferentes casos de temperatura. Os parâmetros utilizados foram: $a = 8,67 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$, $B = -2,12 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ e $C = 1,74 \times 10^8 \text{ Jm}^{-3}$. Esses 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 $T - T_c$.

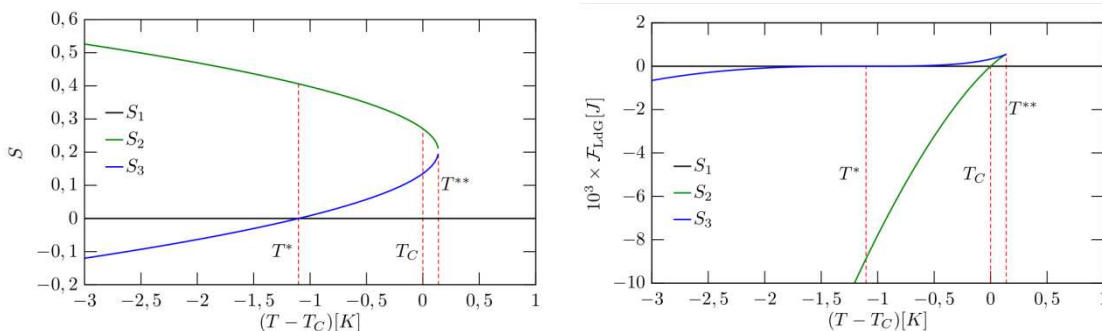


Figura 2 – O primeiro gráfico mostra a dependência entre o parâmetro de ordem S e a diferença de temperatura: $S \times (T - T_c)$. O segundo gráfico mostra a dependência entre a energia F_{LatG} e a diferença de temperatura, $S \times (T - T_c)$. Os parâmetros utilizados foram: $a = 8,67 \times 10^4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