



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

KLEBER EITI YAMAGUTI

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS BLUE PHASES

Londrina
2006

KLEBER EITI YAMAGUTI

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS BLUE PHASES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho.

Londrina
2006

KLEBER EITI YAMAGUTI

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS BLUE PHASES

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manuel Simões Filho – UEL

Profa. Dra. Sandra Mara Domiciano – UEL

Prof. Dr. Antonio José Palangana – UEM

Londrina, 8 de fevereiro de 2006.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Manuel.

YOMAGUTI, Kleber Eiti. **Propriedades reológicas das Blue phases.** 2006. 92f.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

RESUMO

Nesta dissertação estudamos o fenômeno de transição de fase colestéricoisotrópico em dois cristais líquidos que apresentam Blue Phases: o miristato de colestera e o nonanoato de colestera. A presença das Blue Phases levam a transição, tipicamente de primeira ordem, para uma classe de transições chamadas transições fracamente de primeira ordem, onde os dados experimentais apresentam propriedades de transições de fase contínuas.

Palavras-chave: Reologia. Transformações de fase (Física estatística). Cristais líquidos.

YOMAGUTI, Kleber Eiti. **Propriedades reológicas das Blue phases.** 2006. 92f.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

ABSTRACT

In this dissertation we studied the cholesteric-isotropic phase transition phenomena in two liquid crystals that presents Blue Phases: myristate of cholesteryl and the nonanoate of cholesteryl. The presence of Blue Phases takes the transition, typically first-order, for a class called weakly first-order phase transitions, where the experimental data present properties of continuous phase transitions.

Keywords: Rheology. Phase transformations (Statistical physics). Liquid crystals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da (a) fase sólida, (b) fase cristal líquido e (c) fase líquida isotrópica	15
Figura 2.2 – Ordem molecular na fase cristal líquido. Cada molécula faz em média um ângulo θ com o diretor	16
Figura 2.3 – Representação esquemática da fase sólida cristalina	17
Figura 2.4 – Representação esquemática da fase nemática	18
Figura 2.5 – Representação esquemática da fase nemática quiral ou colestérica. Nesta figura, está representada a metade do passo do colestérico	20
Figura 2.6 – Representação esquemática da fase esméctica A (a) e esméctica C (b)	21
Figura 2.7 – Representação esquemática da fase isotrópica	22
Figura 4.1 – Típico diagrama de fase [8], quiralidade versus temperatura, onde é possível identificar as três Blue Phases	42
Figura 4.2 – Medida do calor específico em função da temperatura na região da blue phase do nonanoato (Thoen, 1988)	43
Figura 4.3 – Figura de uma Blue Phase	44
Figura 4.4 – Elasticidade por cisalhamento, G , em 52 Hz, na região colestérica, blue e isotrópica do nonanoato de colesterila em função da temperatura. (Kleiman et. al., 1984)	45
Figura 4.5 – Monocristais da blue phase I	46
Figura 4.6 – Representação do duplo twist	47
Figura 4.7 – A ilustração representa a estrutura de um tubo de duplo twist	47
Figura 4.8 – A ilustração mostra um exemplo de como o campo diretor se comporta entre dois tubos de duplos twists vizinhos	48
Figura 4.9 – Quando o campo diretor é formado por três tubos se tocando, nós podemos encontrar entre os tubos defeitos entre os tubos	49
Figura 4.10 – Visualização da configuração da fase (a) nemática, e (b) fase colestérica observado ao longo de uma isoterma com o aumento da quiralidade. Nesta representação cada molécula é um elipsoide e está rotulada por cores que representam o ângulo entre seus eixos moleculares maiores e o diretor no	

caso da fase nemática e seu eixos moleculares maiores e um eixo perpendicular ao eixo de hélice da fase colestérica.....	50
Figura 4.11 – Blue Phase I: À esquerda, o modelo teórico, caracterizado por um arranjo tridimensional de cilindros de duplos twists e à direita, a visualização da configuração da BPI	50
Figura 4.12 – Blue Phase II: À esquerda, o modelo teórico, caracterizado por um arranjo tridimensional de cilindros de duplos twists e à direita, a visualização da configuração da BPII	51
Figura 4.13 – Estrutura da blue phase III: (a) Tubos de duplos twists retorcidos aleatoriamente, (b) visualização da configuração da BPIII.....	51
Figura 5.1 – Definição microscópica do tensor de stress.(Doi, 1986)	64
Figura 5.2 – Perfil do fluido em um cisalhamento simples.....	67
Figura 5.3 – Os coeficientes de viscosidade de nemáticos, Coeficienteis de Miesowicz. (a) Coeficiente α_1 : $n^2 v, nk rv$; (b) Coeficiente α_2 : $nk v, n^2 rv$; (c) Coeficiente α_3 : $nk v, nk rv$.(JAdzyn,).....	73
Figura 6.1 – Viscosidade do MBBA em função da temperatura reduzida. Os dados com círculos vazios representa a medida da viscosidade efetiva de uma amostra não orientada. E os pontos cheios representam a medida de viscosidade da amostra orientatada	81
Figura 6.2 – Comportamento da viscosidade do miristato(esquerda) e do nonanoato(direita) quando estes foram submetidos a várias taxas de cisalhamento. Em ambas amostras o intervalo de temperatura cobre da faseisotrópica até a fase colestérica e o pico corresponde à transição de fase	83
Figura 6.3 – Resultado obtido com a mudança de escala dos dados experimentais do miristato (direita) na região de transição de fase e a relação entre parâmetro de escala e a taxa de cisalhamento	84
Figura 6.4 – Resultado obtido com a mudança de escala dos dados experimentais do nonanoato (direita) na região de transição de fase e a relação entre parâmetro de escala e a taxa de cisalhamento	85
Figura 6.5 – Expoentes críticos β com o uso da equação 6.8 sobre os dados experimentaismostrados na figura 6.3 e 6.4	86

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	10
1 INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO II	13
2 OS CRISTAIS LÍQUIDOS	14
2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	17
2.1.1 Sólido Cristalino (SC)	17
2.1.2 Nemático (N)	18
2.1.3 Nemática Quiral (N*)	19
2.1.4 Esmético (S)	20
2.1.5 Líquido Isotrópico (I)	21
CAPÍTULO III	23
3 TRANSIÇÕES DE FASE E FENÔMENOS CRÍTICOS	24
3.0.1 Transições de fase descontínuas	25
3.0.2 Transições de fase contínuas	26
3.1 OS FENÔMENOS CRÍTICOS	26
3.2 COMPRIMENTO DE CORRELAÇÃO EM TRANSIÇÕES DE FASE	28
3.3 TEORIA DAS TRANSIÇÕES DE FASE	29
3.3.1 Teoria de Ginzburg-Landau	30
3.3.2 Teoria de Landau-De Gennes	35
CAPÍTULO IV	40
4 BLUE PHASES	41
4.1 A BLUE PHASE	41
4.2 ESTABILIDADE DAS BLUE PHASES	42
4.3 PROPRIEDADES DAS FASES	44
4.4 ESTRUTURAS DAS BLUE PHASES: MODELO DO DUPLO TWIST	46

CAPÍTULO V	52
5 MECÂNICA DOS FLUIDOS EM SISTEMAS VISCOSOS	53
5.1 DINÂMICA DOS FLUIDOS	53
5.2 FLUIDOS VISCOSOS: EQUAÇÃO DE NAVIER-STOKES	60
5.2.1 Descrição microscópica para o tensor de stress.....	63
5.3 VISCOSIDADE DE FLUIDOS.....	66
5.3.1 Viscosidade na vizinhança do ponto crítico	69
5.3.2 Escoamento de nematicos através de cisalhamento simples.....	72
5.3.3 Dinâmica dos nemáticos.....	73
CAPÍTULO VI	79
6 DESCRIÇÃO DO TRABALHO	80
6.1 VISCOSIDADE NA TRANSIÇÃO NEMÁTICA-ISOTRÓPICA.....	81
6.2 VISCOSIDADE NA TRANSIÇÃO COLESTÉRICO-ISOTRÓPICO	82
6.3 OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	83
6.4 INVARIÂNCIA DE ESCALA NA TRANSIÇÃO DE FASE COLESTÉRICO ISOTRÓPICO	84
6.5 FLUTUAÇÕES NOS PICOS DE VISCOSIDADE	85
CAPÍTULO VII	89
7 CONCLUSÃO	90
REFERÊNCIAS	91

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Cristais líquidos são materiais que apresentam uma grande variedade de fases, com características físicas bastante particulares, fazendo deles uma importante fonte de estudos sobre as transições de fase. Nesses materiais são encontradas transições de fase de primeira ordem, de segunda ordem e até transições com comportamentos bastante sutis, um pouco mais complexas e bastante interessantes. Um exemplo desse tipo é encontrado quando estudamos a viscosidade na região de transição de fase colestérica- isotrópica de cristais líquidos colestéricos que apresentam *Blue Phases*. A presença das *Blue Phases* leva essas transições, tipicamente de primeira ordem, a uma classe de transições chamadas de transições de fase fracamente de primeira ordem, onde propriedades de transições contínuas (ou quase contínuas) tornam-se relevantes.

Nesta dissertação vamos estudar este comportamento. Apresentaremos dados experimentais de viscosidade na região de transição colestérica- isotrópica que apresentam as *Blue Phases* com o objetivo de compreender toda a fenomenologia encontrada nesta transição de fase. Para compreender este fenômeno, faremos uma apresentação dos vários conceitos físicos associados à fenomenologia observada nessa transição, para que no final do trabalho os resultados experimentais possam ser interpretados e compreendidos.

Iniciamos a dissertação fazendo uma breve introdução sobre as substâncias que pretendemos estudar: os Cristais Líquidos. Encontrada no *Capítulo 2*, o capítulo tem como objetivo introduzir os conceitos elementares acerca dos cristais líquidos, falando de propriedades gerais e descrevendo brevemente os tipos de fases que os cristais líquidos apresentam.

No *Capítulo 3* abordamos as transições de fase, descrevendo os tipos de transições, e mostrando o comportamento das quantidades físicas termodinâmicas quando elas passam de uma fase à outra. A descrição geral das transições será feita por meio da *Teoria de Ginzburg-Landau*, e particular, para descrever as transições de primeira ordem, e usaremos a Teoria de Landau-de Gennes, que foi formulada para descrever a transição nemática-isotrópica, que são transições típicas de primeira ordem.

No capítulo mais importante, o *Capítulo 4*, falamos sobre as *Blue Phases*. Neste capítulo, resultados experimentais mostram suas condições de estabilidade, suas propriedades ópticas, mecânicas e termodinâmicas afim de poder entender as estruturas que são encontradas nas fases e em especial entender a natureza diferenciada de suas transições de fase, que é o ponto principal dessa dissertação.

No *Capítulo 5* falamos sobre a viscosidade dos fluidos. A partir de equações hidrodinâmicas, encontramos parâmetros que tem como objetivo descrever as tensões que o fluido sofre quando uma força é aplicada sobre ele. Estas tensões fazem os fluidos se deformarem e, dessa relação entre forças e deformações, surge o conceito macroscópico de viscosidade. Depois disso, aplicamos a teoria de viscosidade ao estudo de fluidos anisotrópicos e que portanto destina-se ao estudo de cristais líquidos.

No *Capítulo 6* apresentamos os resultados experimentais de viscosidade de dois cristais líquidos: o *Miristato de Colesterila* e o *Nonanoato de Colesterila*, que apresentam *Blue Phases* na região de transição de fase colestérica-isotrópica. Com os conceitos físicos que foram abordados nos capítulos anteriores, desenvolveremos os argumentos para explicar a fenomenologia encontrada nesta região de transição de fase.

CAPÍTULO II

2 OS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são substâncias que apresentam um grau de ordenamento intermediário entre a ordem, posicional e orientacional, de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem dos líquidos usuais. Os materiais que apresentam estas propriedades são divididas em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes que determinam as transições de fase: os termotrópicos e os liotrópicos.

Nos cristais líquidos termotrópicos temos como unidade básica moléculas anisométricas, com geometria não esférica, que são divididas em: calamíticos (prolatas) e discóticos (oblatas). Em suas transições de fase, os parâmetros mais relevantes são a temperatura e a pressão. Os termotrópicos tem importância não só do ponto de vista da ciência fundamental mas também em aplicações tecnológicas.

Já os cristais líquidos liotrópicos tem como unidade básica as micelas, ou seja, aglomerados de moléculas que, em geral, são compostas de misturas de moléculas anfífilas e um solvente (geralmente água). As moléculas anfífilas têm como característica possuir na mesma molécula dois grupos que diferem de modo significativo quando tratamos de sua solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água e em outros solventes polares. Já a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não polares. Os liotrópicos, além da importância científica, apresentam aplicações em áreas multidisciplinares como no caso da biologia, devido a similaridade que os liotrópicos tem como as membranas celulares e estruturas internas de células.

A diferença entre os sólidos, os líquidos e os cristais líquidos estão na quantidade de ordem que cada fase possui. Os sólidos apresentam ordem posicional e, ordem orientacional, suas moléculas estão vinculadas a ocupar determinadas posições na rede cristalina e a apontar seus eixos moleculares em direções específicas, fig.(4.1a). Por outro lado, nos líquidos, as moléculas fluem livremente por toda a amostra e seus eixos moleculares oscilam aleatoriamente sem direção definida, ou seja, eles não apresentam ordem posicional e nem orientacional, fig.(4.1c). Já os cristais líquidos, compartilham de algumas propriedades que são usualmente associadas aos líquidos e de outras que são

associadas aos cristais. Como nos líquidos, eles não apresentam ordem posicional de longo alcance, mas como nos sólidos, apresentam uma pequena ordem orientacional de longo alcance levando as moléculas a se alinharem em uma direção comum, como podemos ver na figura (4.1b).

Muitas propriedades fenomenológicas dos cristais líquidos envolvem a geometria e a dinâmica da direção preferida das moléculas, então é útil definir um vetor,

$$\vec{n}(r) = n_x \vec{i} + n_y \vec{j} + n_z \vec{k} \quad (2.1)$$

que chamaremos de diretor, e que será responsável por indicar a direção média das moléculas, e além disso,

$$|\vec{n}(r)|^2 = 1, \quad (2.2)$$

já que sua magnitude, não tem significado físico.

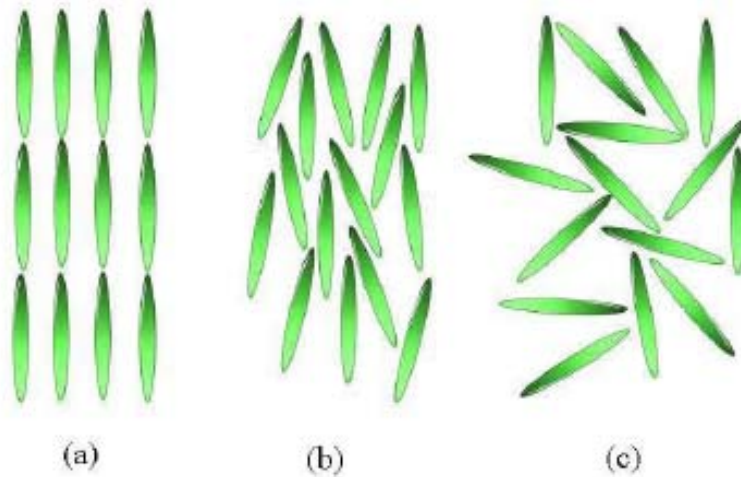


Figura 2.1 – Representação esquemática da (a) fase sólida, (b) fase cristal líquido e (c) fase líquida isotrópica

Para especificar a quantidade de ordem orientacional presente na fase, é definida uma quantidade chamada de *parâmetro de ordem*(S). Ela pode ser construída de

várias maneiras, mas a forma mais simples é escrevê-la como a média do segundo termo do polinômio de Legendre,

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta \right) - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.3)$$

onde θ é o ângulo entre o diretor e o eixo maior de cada molécula, e as chaves denotam a média sobre todas as moléculas da amostra, fig. (2.2). Para um caso onde as moléculas estão perfeitamente alinhadas, como um estado sólido, $\theta = 0$, o parâmetro de ordem é igual a um, $S = 1$. Quando temos líquidos isotrópicos, onde o eixo molecular apontam em todas as direções com probabilidade igual, o parâmetro de ordem é igual a zero, $S = 0$. E é claro que valores típicos para S variam entre esses dois extremos.

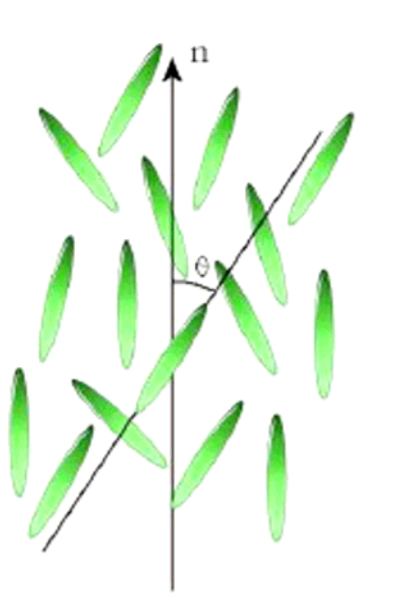


Figura 2.2 – Ordem molecular na fase cristal líquido. Cada molécula faz em média um ângulo θ com o diretor

2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

A principal subdivisão dos cristais líquidos toma como ponto de partida suas propriedades estruturais e ordens moleculares. Proposta por *G. Friedel* em 1922, tem-se 3 classes principais: nemático, colestérico e esmétrico. Abaixo, apresentamos uma breve descrição dessa divisão e também outras, que são de interesse do nosso trabalho.

2.1.1 Sólido Cristalino (SC)

Na fase sólida cristalina as moléculas ou grupos moleculares possuem um alto grau de ordem posicional de longo alcance, bem como um alto grau de ordem orientacional de longo alcance, formando uma rede periódica tridimensional, ou seja, apresenta ordem tridimensional. A figura (4.2) abaixo mostra um exemplo de arranjo molecular.

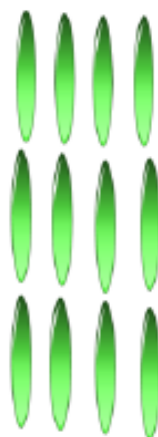


Figura 2.3 – Representação esquemática da fase sólida cristalina

2.1.2 Nemático (N)

Na fase nemática,¹ o eixo maior das moléculas alinham-se ao longo de uma direção preferida no espaço, ou seja, na média alinham-se com os seus eixos maiores paralelos uns aos outros, numa direção descrita pelo diretor \vec{n} , fig.(4.3).

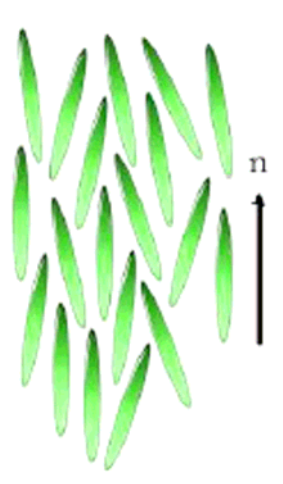


Figura 2.4 – Representação esquemática da fase nemática.

Não há correlação de longo alcance entre os centros de massa; elas apresentam simetria translacional tridimensional como nos fluidos. O eixo molecular não apresenta polaridade, mesmo se os constituintes moleculares forem polares. Portanto levando a invariância de \vec{n} e $-\vec{n}$. Dizemos que neste caso, o nemático comporta-se com o um material uniaxial.

¹ nematico, grego nemos, linhas

2.1.3 Nemática Quiral (N*)

A fase colestérica é uma fase nemática onde suas moléculas apresentam quiralidade. Moléculas quirais² são moléculas que não apresentam nenhum plano de simetria, ou seja, não produzem uma simetria especular³. Uma molécula desse tipo é chamada de molécula assimétrica ou molécula quiral. A fase nemática quiral é parecida com a fase nemática, ela também apresenta ordem orientacional de longo alcance e não apresenta ordem posicional dos seus centros de massas dos seus constituintes moleculares. O que a faz diferir da fase nemática é que o diretor varia a sua direção ao longo do meio de forma regular. A estrutura da fase colestérica consiste de moléculas de cristais líquidos em um arranjo estatisticamente paralelos do diretor igual à fase nemática. Porém, a assimetria dos seus constituintes moleculares causa uma leve, e gradual, rotação do diretor. Essa mudança gradual do diretor faz com que ao longo do espaço ele descreva uma rotação como de uma hélice. Veja a figura 4.4. Em qualquer plano perpendicular do eixo de rotação, o eixo maior das moléculas tendem a alinhar-se ao longo de uma série de planos paralelos equidistantes, e o diretor roda através de um ângulo fixo. A estrutura de hélice pode ser descrita pelo diretor, quando definido da seguinte forma:

$$n_x = \cos(\phi), \quad n_y = \sin(\phi), \quad n_z = 0.$$

Especular, do latim *speculare*, espelho. $\phi = t_0 z + cte$. A rotação do diretor é completa quando a distância do diretor for $p = 2\pi/|t_0|$ e percorrida ao longo do eixo de simetria. Essa distância é chamada de passo do colestérico, ou pitch. O comprimento da periodicidade do pitch é normalmente a metade da distância ($p/2$), já que \vec{n} e $-\vec{n}$ são indistinguíveis.

² Quiral, do grego *cheiral* (mão).

³ Especular, do latim *speculare*, espelho.

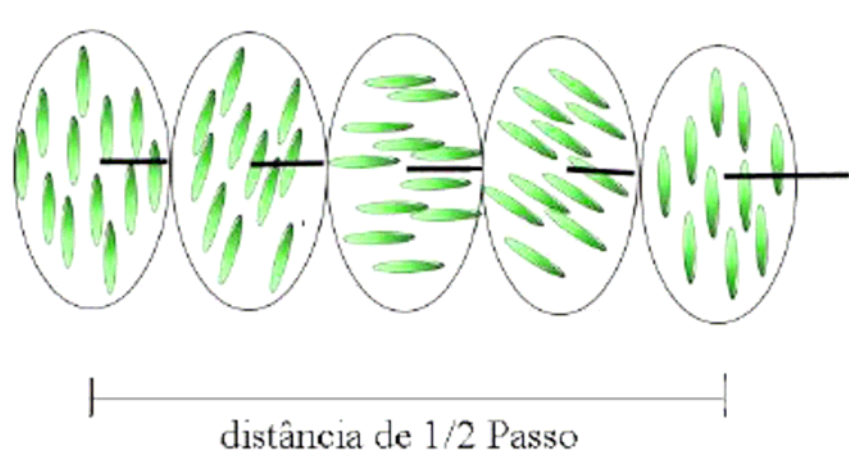


Figura 2.5 – Representação esquemática da fase nemática quiral ou colestérica. Nesta figura, está representada a metade do passo do colestérico.

O tamanho do passo do colestérico depende da concentração desses isômeros ópticos (dextrógiros⁴ e levógiros⁵), e também da temperatura. Se a concentração de moléculas que apresentam atividade óptica dextrógira e levógira forem iguais (mistura racêmica), a amostra se torna opticamente inativa e a substância passa a apresentar propriedades puramente nemáticas. O tamanho do passo do colestérico é tipicamente da ordem de milésimos de ângstrons e portanto da ordem do comprimento da luz visível. Estas características são importantes devido sua aplicação tecnológica. A maioria das substâncias derivadas do colesterol apresentam a fase cristal líquido, e é por isso que historicamente é dada o nome de colestéricos para essas substâncias.

2.1.4 Esmético (S)

Na fase esmética⁶, as moléculas mostram um grau de ordem translacional. Elas estão arranjadas em camadas e, além da ordem orientacional, exibem alguma correlação entre as suas posições. Ou seja, apresentam ordem orientacional de longo

⁴ do latim dexter (direita)

⁵ do latim laevus (esquerda)

⁶ esmetico, do grego, sabão.

alcance (como os nemáticos), mas ela também tende a alinhar entre eles em planos ou camadas. Todo movimento fica restrito entre esses planos. O aumento de ordem significa que o estado esmétrico é mais "sólida" que a fase nemática.

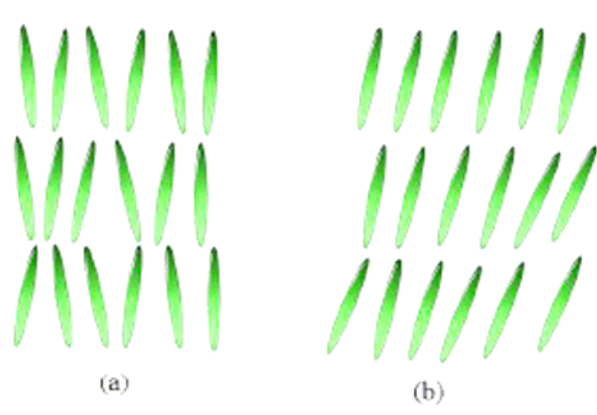


Figura 2.6 – Representação esquemática da fase esmétrica A (a) e esmétrica C (b).

Existem dezenas de tipos diferentes de fases esmétricas, mas, de forma geral, elas se diferenciam quanto ao ângulo entre o eixo molecular e a direção do plano das camadas. Como exemplo, a fase esmétrica A, tem o diretor perpendicular à direção dos planos das camadas, fig.(4.5a), e a fase esmétrica C, tem o diretor em uma direção inclinada em relação aos planos das camadas, fig(4.5b).

2.1.5 Líquido Isotrópico (I)

Na fase líquida isotrópica as moléculas não apresentam nem ordem orientacional e nem ordem posicional, como ilustrada na figura. O mecanismo de perda de ordem



Figura 2.7 – Representação esquemática da fase isotrópica.

orientacional, se dá através do movimento browniano de vibração rotacional das moléculas.

CAPÍTULO III

3 TRANSIÇÕES DE FASE E FENÔMENOS CRÍTICOS

Um dos fenômenos mais interessantes que existem em sistemas que apresentam muitas partículas, e que estão em equilíbrio, são as transições de fase. São muito familiares as transições entre as fases sólidas, líquidas e gasosas encontradas em diversas substâncias, bem como as transições encontradas em materiais mais complexos como em ferromagnetos, metais semicondutores e cristais líquidos.

Cada uma dessas fases apresentam uma fenomenologia bem característica que as tornam únicas e diferentes das outras. Isso acontece porque cada fase é caracterizada por um conjunto de simetrias que determinará um tipo diferente de ordem. Estas ordens vão nos mostrar as características das estruturas espaciais e as correlações presentes em cada fase [2]. As simetrias das fases são descritas por operações (translações, rotações, reflexões, etc.) que podem ser aplicadas na fase e deixar a estrutura invariante. Por isso, quando mudamos alguns parâmetros externos como a temperatura, pressão, volume ou campo magnético a mudança de fase se dá geralmente de maneira abrupta, representada por um ponto, uma linha ou um plano bem definido em um diagrama de fase. Nestas regiões, duas ou mais fases podem coexistir em equilíbrio estável sob a condição de que a energia livre é um mínimo [3].

Normalmente, essas fases estão em equilíbrio térmico e mecânico e ainda podem trocar matéria. A equação fundamental para a energia livre de Gibbs em um sistema com l diferentes tipo de moléculas é

$$G = \sum_{j=1}^l n_j \mu_j, \quad (3.1)$$

onde n_j é o número de moles e μ_j representa o potencial químico. Como na transição eles estão em equilíbrio, então a condição requer que G seja um mínimo. Ou seja,

$$dG = \sum_{j=1}^l \mu_j dn_j = 0. \quad (3.2)$$

Portanto, na transição de fase, as derivadas $\mu_j = (\partial G / \partial n_j)$ devem ser iguais e a energia livre de Gibbs de cada fase apresenta os mesmos valores [3, 5]. Porém, nenhuma restrição é feita às derivadas da energia livre de Gibbs. O que a experiência tem mostrado é que algumas grandezas físicas relacionadas diretamente com as derivadas da energia livre, não apresentam o mesmo comportamento quando é realizada uma transição de fase, podendo as vezes encontrar descontinuidades.

A partir disto classificamos as transições de fase em duas classes conforme, o comportamento da derivada primeira da energia livre; contínuas ou descontínuas.

3.0.1 Transições de fase descontínuas

Transições de fase que são acompanhadas por uma mudança descontínua da derivada primeira da energia livre são chamadas de transições de fase descontínuas, ou de primeira ordem. Logo, uma transição de fase descontínua implica diretamente em uma variação descontínua no volume das duas fases,

$$\Delta V = V_I - V_{II} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i}^I - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i}^{II}, \quad (3.3)$$

e também em uma descontinuidade na entropia das duas fases,

$$\Delta S = S_I - S_{II} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i}^{II} - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i}^I. \quad (3.4)$$

Como a energia livre de Gibbs é a mesma para ambas as fases, a equação fundamental $H = G + TS$ mostra que a entalpia das duas fases são diferentes,

$$\Delta H = H_I - H_{II} = T \Delta S, \quad (3.5)$$

lembrando que a diferença da entalpia, ΔH é chamada de calor latente. Logo, uma transição descontínua é caracterizada por apresentar calor latente e uma mudança de volume.

3.0.2 Transições de fase contínuas

Em princípio, deveria haver também uma transição de fase em que a função de Gibbs e a sua derivada primeira fossem ambas contínuas, mas que a derivada segunda mudasse descontínuamente. Nessas transições o calor latente seria nulo e a entropia específica e o volume específico não mudariam. Entretanto, a experiência tem mostrado que as quantidades físicas relacionadas com a derivada segunda da energia livre, como por exemplo o calor específico, susceptibilidade, compressibilidade entre outros, na verdade apresentam uma divergência nas proximidades da transição, e não uma descontinuidade. A esse fenômeno de divergência atribuímos o nome de fenômenos críticos.

3.1 OS FENÔMENOS CRÍTICOS

Os fenômenos críticos são manifestações que ocorrem em transições de fase contínuas. Bem próximos ao ponto crítico, várias grandezas termodinâmicas divergem exibindo leis de potência que podem ser escritas da seguinte forma

$$f(\epsilon) = A\epsilon^\lambda(1 + B\epsilon^y + \dots), \quad (3.6)$$

onde $y > 0$, $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ e λ é chamado de expoente crítico. E então, definimos o expoente crítico de $f(\epsilon)$ como

$$\lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon}. \quad (3.7)$$

Se $\lambda < 0$, $f(\epsilon)$ diverge no ponto crítico. Se $\lambda > 0$, $f(\epsilon)$ vai a zero no ponto crítico. Já no caso onde $\lambda = 0$, podemos ter várias situações diferentes. Por exemplo, pode ocorrer uma divergência logarítmica, onde $f(\epsilon) = A \ln |\epsilon| + B$ como também a função com a seguinte dependência, $f(\epsilon) = A + B \epsilon^{1/2}$ [5]. Esses expoentes críticos estão relacionados com leis de potências de diversas grandezas, tais como:

1) Expoente β , relacionando ao calor específico,

$$c \sim |\epsilon|^{-\alpha}, \quad (3.8)$$

2) Expoente β , associado ao parâmetro de ordem,

$$m \sim |\epsilon|^{\beta}, \quad (3.9)$$

válida para temperaturas abaixo da temperatura crítica.

3) Expoente γ , relativo à susceptibilidade,

4) Expoente ν , relativo ao comportamento do comprimento de correlação,

$$\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}. \quad (3.11)$$

Construindo com as transições de fase descontínuas, estes expoentes apresentam um comportamento universal. Por comportamento universal queremos dizer que sistemas muito diferentes comportam-se da mesma maneira na região próxima a transição de fase contínua, exibindo os expoentes críticos com valores muito próximos. Quando nos aproximamos do ponto crítico, o sistema antecipa o novo comportamento (efeitos pré transicionais) realizando “ajustes” em escala microscópica. Esses ajustes

aparecem na forma de flutuações de várias grandezas como densidade, magnetização, entre outros, e que tornam-se cada vez maiores a medida que se aproxima do ponto crítico.

3.2 COMPRIMENTO DE CORRELAÇÃO EM TRANSIÇÕES DE FASE

Existe uma escala de comprimento em que todas as propriedades do sistema começam a se tornar completamente diferentes das propriedades macroscópicas; esse comprimento é chamado de comprimento de correlação do material. Esta grandeza está relacionada com as distâncias em que as flutuações dos graus de liberdade tornam-se significativas [6]. Normalmente, o comprimento de correlação é da ordem dos espaços intermoleculares. Dessa forma, nós precisamos apenas de poucas coleções de átomos (ou moléculas) para ter uma boa idéia do comportamento macroscópico do sistema.

Para compreendermos as flutuações, vamos definir a função de correlação, $G(r)$, entre duas partículas situadas a uma distância r entre si:

$$G(r) = \langle \phi(0)\phi(r) \rangle = \langle \phi(0)\phi(r) \rangle - \langle \phi(0) \rangle \langle \phi(r) \rangle, \quad (3.12)$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa uma média estatística de uma quantidade, e Φ é uma função qualquer definida no ponto r . Se $T \neq T_c$ existe um comprimento característico que determina a escala de decaimento de $G(r)$ para longas distâncias e tem o seguinte comportamento

$$G(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}}, \quad (3.13)$$

onde η é um dos expoentes críticos e ξ é o comprimento de correlação, responsável por medir o alcance das correlações entre as flutuações para longas distâncias ($r \gg \xi$). Dessa forma, partículas situadas a uma distância $r \gg \xi$ estarão descorrelacionadas.

Quando nos aproximamos da vizinhança do ponto crítico, a função de correlação apresenta um comportamento característico quando $r \ll \xi$. Ela comporta-se como

$$G(r) \sim e^{-r/\xi}, \quad (r \ll \xi) \quad (3.14)$$

e o comprimento de correlação,

$$\xi(T) \sim |T - T_c|^{-\nu}, \quad (3.15)$$

na vizinhança de T_c , onde ν é um expoente crítico.

Quando $T \rightarrow T_c$, a correlação entre dois pontos diverge, ou seja, vai haver um aumento no intervalo das correlações entre as flutuações quando nos aproximamos do ponto crítico e, por isso, não importam suas distâncias, quaisquer dois pontos estarão conectados. Como esses processos são descritos pelo aumento do comprimento de correlação, se ξ diverge quando $T = T_c$, então, próximos a T_c as flutuações dominam completamente e podemos esperar que todas as quantidades termodinâmicas dependam somente de ξ . A consequência disso é que as correlações vão ocorrer em todas as escalas de distância, ou seja, desde uma escala microscópica, da ordem das interações dos seus constituintes até o tamanho todo do sistema, correspondendo à escala macroscópica. Em qualquer um desses extremos as propriedades da correlação serão as mesmas, independente da escala de comprimento utilizada. Isso implica em uma invariância por transformação de escala [7], já que a correlação ocorrem em todas as escalas de distancia.

3.3 TEORIA DAS TRANSIÇÕES DE FASE

Quando ocorrem uma transição de fase, uma nova variável termodinâmica aparece caracterizando as diferenças entre as duas fases. Essa variável é o

parâmetro de ordem. Uma das principais características que distinguem a transição de primeira ordem da transição contínua é o comportamento do parâmetro de ordem no ponto de transição de fase. Partindo desse princípio, na década de 30, Landau propôs uma teoria de transição de fase contínua que relaciona o parâmetro de ordem com as simetrias características do sistema.

3.3.1 Teoria de Ginzburg-Landau

Próximo à transição de fase contínua a energia livre de Gibbs é uma função analítica do parâmetro de ordem. Dessa forma, podemos encontrar as quantidades termodinâmicas da fase menos simétrica expandindo o potencial termodinâmico em uma série de potências do parâmetro de ordem, na vizinhança do ponto de transição de fase. Fazemos isso porque essas transições ocorrem de maneira contínua.

E dessa forma o parâmetro de ordem mostra-se arbitrariamente pequeno próximos ao ponto de transição de fase. Então, considerando que as grandezas termodinâmicas do sistema dependam do valor do parâmetro de ordem η , podemos definir o potencial termodinâmico como uma função de P , T e η , ou seja,

$$G = G(P, T, \eta), \quad (3.16)$$

onde P e T são a pressão e a temperatura, respectivamente e que podem ser definidos arbitrariamente. Dessa forma, podemos expandir o potencial termodinâmico na vizinhança da transição de fase da seguinte forma,

$$G = G_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (3.17)$$

onde $G_0 = G(p, T, 0)$, e os coeficientes α , A , B , C ,... são funções de P e T . Já η é determinada a partir de condições de equilíbrio térmico, ou seja, determinado pelo fato que

ela deve ter um valor que minimiza o potencial para certos valores de P e T . Logo, nas vizinhanças da transição de fase o comportamento do parâmetro de ordem segue a seguinte relação de estabilidade

$$\frac{dG}{d\eta} = 0, \quad \frac{d^2G}{d\eta^2} \geq 0. \quad (3.18)$$

A dependência do potencial com a temperatura é escolhida de forma que, para temperaturas acima da temperatura crítica, a energia livre é minimizada somente para $\eta = 0$, e abaixo da temperatura crítica é minimizada para $|\eta| \geq 0$, ou seja, se na fase simétrica, ($\eta = 0$), deve corresponder a um mínimo de G , então devemos ter

$$\frac{dG}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \quad (3.19)$$

e

$$\frac{d^2G}{d\eta^2} \Big|_{\eta=0} \geq 0 \quad (3.20)$$

resolvendo a derivada primeira encontramos

$$\alpha = 0, \quad (3.21)$$

e, da derivada segunda,

$$A > 0. \quad (3.22)$$

Como a fase não simétrica, ($\eta \neq 0$), deve corresponder a um mínimo de G . Para cada par de P e T deve haver um mínimo de G em um ponto diferente de zero. Para que isso ocorra, G deve ter um segundo mínimo. Isso ocorre tomando $A < 0$ nessa região e ainda supondo que as outras contribuições, como um todo, são positivas. Para verificar isso considere que, se $B \neq 0$, então a derivada primeira fica

$$\frac{dG}{d\eta} \sim 2A\eta + 3B\eta^2 = 0, \quad (3.23)$$

e a derivada segunda

$$\frac{d^2G}{d\eta^2} \sim 2A + 6B\eta > 0. \quad (3.24)$$

Da equação, (3.24), encontramos $\eta = -(2A/3B)$. E, usando este resultado, introduzimos na equação (3.25) resultando em $-2A > 0$ ou seja, $A < 0$. E se considerarmos agora, $B = 0$, a derivada primeira leva ao seguinte resultado

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C}, \quad (3.25)$$

e a derivada segunda

$$A > 0. \quad (3.26)$$

Então, com $A > 0$ de um lado do ponto de transição, e $A < 0$ do outro lado. O valor de A no ponto de transição deve ser

$$A(P, T) = A_c(P, T) = 0 \quad (3.27)$$

onde o subscrito c indica o ponto de transição. Dessa forma podemos definir $A(T)$ na vizinhança do ponto de transição T_c como sendo dado por,

$$A(P, T) = a(T - T_c) \quad (3.28)$$

Finalmente, a forma geral para G é

$$G(p, T, \eta) = G_0(p, T, 0) + A(p, T)\eta^2 + C(p, T)\eta^4 + \dots, \quad (3.29)$$

sendo $C > 0$. Para determinarmos η em função da temperatura, usamos a equação (3.23)

$$\frac{dG}{d\eta} = 2\eta(A + 2C\eta^2) = 0, \quad (3.30)$$

cujas soluções são

$$\eta = 0, \quad (3.31)$$

e

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C} = \frac{a}{2C}(T_c - T). \quad (3.32)$$

Esses resultados nos permitem calcular algumas quantidades físicas. Por exemplo, para calcular a entropia, usamos

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\eta} - \left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right)_{p,T} \frac{\partial \eta}{\partial T} \quad (3.33)$$

e, usando a condição de mínimo, $\left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right) = 0$, a expressão fica

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\eta}. \quad (3.34)$$

Fazendo os cálculos,

$$S = -\frac{\partial G_0}{\partial T} - \eta^2 \frac{\partial A}{\partial T} + O(\eta^4), \quad (3.35)$$

ou seja,

$$S = S_0 - \eta^2 \frac{\partial A}{\partial T}. \quad (3.36)$$

Esta expressão é válida na vizinhança do ponto de transição de fase. Na fase simétrica, $\eta = 0$ e então $S = S_0$. Na fase menos simétrica, $\eta^2 = -(A/2C)$. Logo

$$S = S_0 + \frac{A}{2C} \frac{\partial A}{\partial T} \quad (3.37)$$

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2C} (T - T_0) \quad (3.38)$$

Resumindo,

$$S = \begin{cases} S_0 & , T > T_c \\ S_0 & , T = T_c \\ S_0 + \frac{a^2}{2C} (T - T_c) & , T < T_c \end{cases} \quad (3.39)$$

Logo, vemos que a entropia é contínua na transição de segunda ordem. Da equação da entropia, podemos determinar facilmente o calor específico a pressão constante

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (3.40)$$

onde obtemos

$$C_p = \begin{cases} C_{p0} & , T > T_c \\ C_{p0} + \frac{\alpha^2 T_c}{2C} & , T = T_c \\ C_{p0} + \frac{\alpha^2 T}{2C} & , T < T_c \end{cases} \quad (3.41)$$

onde $C_{p0} = T \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial T} \right)_P$. Ou seja, vemos aqui, que o calor específico é descontínuo na transição de fase de segundo grau, como era esperado.

3.3.2 Teoria de Landau-De Gennes

De Gennes generalizou o modelo de Landau descrito na seção anterior, para descrever as transições de fase nemático-isotrópicas, que são de primeira ordem. Para entender a natureza dessa teoria, devemos lembrar que os cristais líquidos nemático consistem de moléculas anisotrópicas que exibem ordem orientacional de longo alcance e ausência de ordem posicional de longo alcance. As moléculas estão alinhadas de tal modo que, macroscopicamente, uma direção média é definida e esta direção pode ser descrita por um vetor unitário $\hat{n}(r)$. Nos nemáticos sempre tem-se \hat{n} e $-\hat{n}$ equivalentes. Essa equivalência é um fator crucial na teoria dos nemáticos. Uma das conseqüências é uma transição de fase nemático-isotrópico de primeira ordem [4]. Em geral o parâmetro de ordem é definido da seguinte forma; $Q = 0$ para a fase mais simétrica e, $Q \neq 0$ para a fase menos simétrica.

Essa forma arbitrária faz com que o parâmetro de ordem seja definido de várias formas. Por exemplo, em uma transição líquido-gás o parâmetro de ordem é a diferença entre a densidade da fase líquida e da fase gás. Neste caso, o parâmetro de ordem é um escalar. Para um ferromagneto o parâmetro de ordem é a magnetização, e então o parâmetro de ordem é um vetor, proporcional sua média térmica, $\langle \nu \rangle$ onde ν é um vetor

unitário que dá a direção do momento magnético da molécula. Para os nemáticos, construímos um parâmetro de ordem a partir de um modelo molecular, onde é assumimos que as moléculas são descritas como rígidas e com simetria uniaxial. Assim, pode-se especificar a orientação molecular definindo um vetor unitário ν ao longo do eixo molecular. Neste caso, o parâmetro de ordem não pode ser nem um escalar e nem um vetor. Primeiro porque um escalar envolveria o produto $\langle \nu \cdot \nu \rangle$ que é unitário por definição. Já o vetor envolveria a média, $\langle \nu \rangle$, que na média é zero já que não há polaridade macroscópica. Dessa maneira, a próxima possibilidade seria a considerar o parâmetro de ordem como um tensor. A forma natural para se descrever o parâmetro de ordem dos nemáticos é definindo um tensor parâmetro de ordem. Porém, como o potencial termodinâmico é um escalar, devemos escrever a densidade de energia livre de Gibbs a partir de combinações invariantes do tensor parâmetro de ordem, ou seja,

$$g_n = g_i + \frac{1}{2}A Q_{\alpha\beta} Q_{\gamma\delta} - \frac{1}{3}B Q_{\alpha\beta} Q_{\gamma\delta} Q_{\mu\nu} + \frac{1}{4}C Q_{\alpha\beta} Q_{\gamma\delta} Q_{\mu\nu} Q_{\rho\sigma}, \quad (3.42)$$

onde g_n e g_i representam a densidade de energia livre de Gibbs da fase nemática e isotrópica, respectivamente. E os parâmetros A, B e C dependem da pressão e da temperatura. Sob os mesmos argumentos que da teoria de Landau, o termo linear em $Q_{\alpha\beta}$ não apareceu devido as simetrias diferentes das duas fases. Em uma transição de fase típica de primeira ordem, o parâmetro de ordem não é pequeno, isso faz com que sua validade seja correta do ponto de vista da estatística molecular. Isso leva a algumas facilidades se analisarmos a energia livre do ponto de vista da densidade de energia livre de Helmholtz. Porém, temos que deixar claro que, quando temos fenômenos com as *Blue Phases* onde as transições são ditas fracamente de primeira ordem esta afirmação deixa de ser válida. Logo, para nemáticos uniaxiais, a expansão de f fica:

$$f_n = f_i + \frac{1}{2}A Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3}B Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}C (Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha})^2 \quad (3.43)$$

onde f_n e f_i representam a densidade de energia livre da fase nemática e isotrópica, respectivamente, e os coeficientes A , B e C dependem apenas da temperatura T . Para descrever a transição de fase, devemos assumir primeiro que

$$A = a(T - T_c^*), \quad (3.44)$$

onde T_c^* é a temperatura bem abaixo da temperatura de transição T_c , e a é uma constante positiva independente.

Se o tensor parâmetro de ordem tem a seguinte forma,

$$Q_{\alpha\beta} = S(N_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}), \quad (3.45)$$

encontramos os seguintes invariantes,

$$Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} = \frac{2}{3}S^2, \quad Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} = \frac{2}{9}S^3. \quad (3.46)$$

Substituindo as expressões na equação da energia livre para a fase nemática, temos,

$$f_n = f_i + \frac{1}{3}a(T - T_c^*)S^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4, \quad (3.47)$$

Como, o valor de equilíbrio de S é obtido minimizando a energia livre com respeito a S , temos

$$a(T - T_c^*)S - \frac{1}{3}BS^2 + \frac{2}{3}CS^3 = 0. \quad (3.48)$$

E as soluções dessa equação são:

$$S_{\pm} = \begin{cases} 0 & \text{isotropico} \\ \frac{B}{4C} 1 \pm \left[1 - \frac{24aC(T-T_c^*)}{B^2}\right]^{\frac{1}{2}} & \text{nematico.} \end{cases} \quad (3.49)$$

A solução correta que descreve a dependência da temperatura com o parâmetro de ordem na fase nemática é a solução positiva. Segue então o cálculo da temperatura de transição T_c usando a condição $f_n = f_i$, ou seja,

$$a(T_c - T_c^*)S_c^2 - \frac{2}{9}BS_c^3 + \frac{1}{3}CS_c^4 = 0 \quad (3.50)$$

e ainda, temos a segunda relação entre S_c e T_c

$$a(T_c - T_c^*)S_c - \frac{1}{3}BS_c^2 + \frac{2}{3}CS_c^3 = 0, \quad (3.51)$$

e que, combinando essas duas equações, temos

$$\frac{1}{9}BS_c^3 = \frac{1}{3}CS_c^4. \quad (3.52)$$

Implicando em duas soluções possíveis:

$$(1) S_c = 0, T_c = T_c^* \text{ e}$$

$$(2) S_c = \frac{B}{3C}, T_c = T_c^* + \frac{B^2}{27aC}$$

É possível verificar que solução S_- dá o resultado (1), e a solução S_+ dá o resultado (2). E a solução da equação determina a nossa terceira temperatura T_c^\dagger dada por

$$T_c^\dagger = T_c^* + \frac{B^2}{24aC} \quad (3.53)$$

Se $T > T_c^\dagger$, as soluções S_+ e S_- não se aplicam porque eles apresentam comportamento imaginário.

Sintetizando, nosso estudo da Teoria de Landau de Gennes mostra que,

- i) $T > T_c^\dagger$: apresenta somente uma solução $S=0$. Fase isotrópica.
- ii) $T_c < T < T_c^\dagger$: o mínimo da energia livre de Gibbs ainda continua sendo dado por $S=0$. Ou seja, a fase isotrópica é um estado termodinamicamente estável.
- iii) $T_c^* < T < T_c$: o mínimo corresponde a fase nemática. Existe um mínimo local que pode ser um estado metaestável, um estado isotrópico supercongelado.
- iv) $T < T_c^*$: O mínimo corresponde a fase nemática.

CAPÍTULO IV

4 BLUE PHASES

Os cristais líquidos nemáticos quirais são aquelas substâncias que apresentam propriedades opticamente ativas, ou seja, desviam o plano de luz polarizada que é incidida sob a amostra. A experiência tem mostrado que alguns (nem todos) cristais líquidos quirais produzem fases torcidas ainda mais ricas que as fases colestéricas usuais, com propriedades completamente diferentes, quando a concentração de espécies quirais é aumentada. Essas fases têm, por razões históricas, o nome de *Blue Phases*.

4.1 A BLUE PHASE

Historicamente atribuímos à descoberta dos compostos que apresentam propriedades líquidas cristalinas ao botânico austríaco *Friedrich Reinitzer*. Ele observou, que além de dois pontos de fusão (uma transição sólida-colestérica e outra colestérica-isotrópica) notava-se também uma incomum variação de cores, entre o azul e o violeta, que era sistematicamente observada na típica região que define a transição de fase colestérica-isotrópica. Observações como estas foram, ao longo da história, repetidas em outros experimentos. Durante muito tempo esta região foi considerada como uma fase metaestável da fase colestérica. Isto porque a fase se apresentava em um curto intervalo de temperatura e podia ser super-resfriada dentro da fase colestérica, e quando sujeito a uma perturbação, induzia a uma transição para o estado colestérico. Só depois de muito tempo, com medidas experimentais cuidadosas foi possível perceber que a fase observada correspondia a um estado de equilíbrio da matéria.

4.2 ESTABILIDADE DAS BLUE PHASES

As *Blue Phases* são observadas em um intervalo de temperatura extremamente pequeno ($\sim 1\text{K}$) entre a fase colestérica e a fase isotrópica dos cristais líquidos colestéricos. Na maioria delas, três fases são observadas quando variamos a concentração de suas espécies quirais. São elas¹: Blue Phase I (*BPI*), Blue phase II (*BPII*) e Blue Phase III (*BPIII*). A quiralidade tem papel fundamental na existência das *Blue Phases*. Diagramas de fases em função da quiralidade e da temperatura têm se mostrado universais e fornece o mapeamento completo das fases. A figura 4.1 é uma representação gráfica do diagrama de fases. Dela, podemos tirar algumas propriedades importantes. Podemos ver que cristais líquidos com baixa quiralidade não exibem *Blue Phases* e, com o aumento gradual da quiralidade, as fases começam a aparecer. Podemos ver a seguinte ordem: BPI, BPII e finalmente BPIII, onde a BPII desaparece em substâncias muito quirais. Vemos também um ponto crítico entre a fase isotrópica e a BPIII. Este ponto indica que essas duas fases apresentam a mesma simetria [8].

Medidas cuidadosas do calor específico atravessando toda a região de Blue Phase foram efetuadas para mostrar que as *Blue Phases* são, de fato, uma série

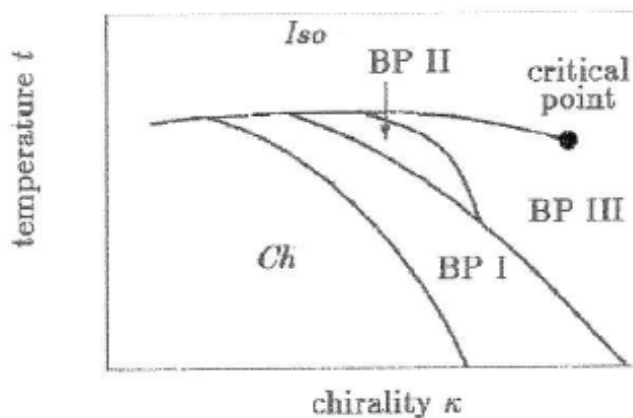


Figura 4.1 – Típico diagrama de fase [8], quiralidade versus temperatura, onde é possível identificar as três *Blue Phases*

¹ mais abaixo especificaremos cada fase individualmente

de fases distintas entre as fases colestérica e a isotrópica [8]. A figura 4.2 mostra as medidas do calor específico em função da temperatura na região da *Blue Phase*. Vemos a existência de três fases, e que as transições entre elas são de primeira ordem, já que podemos observar vários picos, que são característicos da presença de calor latente.

Segundo os resultados do trabalho de Thoen (Thoen, 1988) [9], aproximadamente 87% do calor latente da transição está na transição BPIII-Isotrópica o restante estão distribuídos entre as outras fases e são muito pequenos para transições típicas de transições de cristais-líquidos. Esse resultado vem mostrar que as transições col-BPI, BPI-BPII e BPII-BPIII podem ser consideradas fracamente de primeira ordem, tornando a transição praticamente contínuas, ou quase-contínuas. Esta é uma característica de extrema importância pois reflete diretamente na natureza da transição de fase das *Blue Phases*.

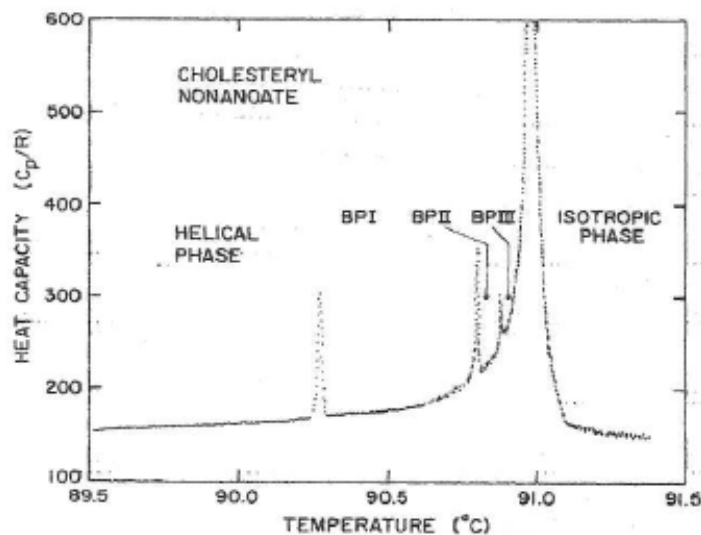


Figura 4.2 – Medida do calor específico em função da temperatura na região da *blue phase* do nonanoato (Thoen, 1988)

4.3 PROPRIEDADES DAS FASES

Uma característica que se destaca nas *Blue Phases* são as cores que elas podem exibir. Ao contrário das outras fases isotrópica e colestérica, as blue phases exibem uma variada gama de cores. Como podem ser vistas nas figuras 4.3.

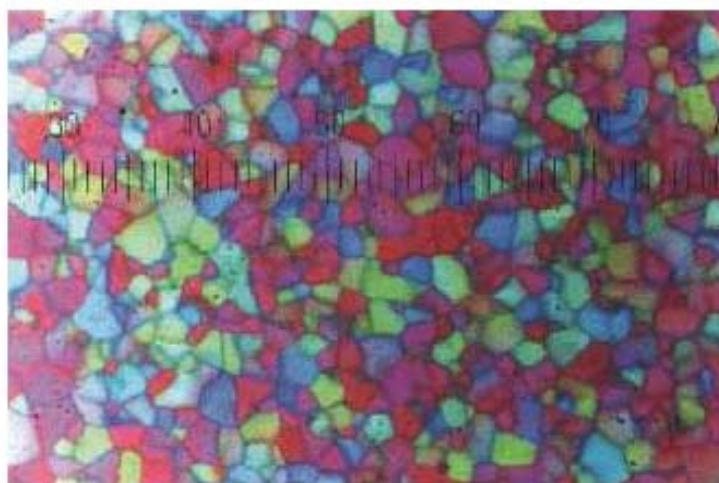


Figura 4.3 – Figura de uma Blue Phase

A maioria dos experimentos utilizados para o estudo das Blue Phases, são as mesmas que tradicionalmente são utilizadas para o estudo da fase colestérica. E, na maioria dos casos, esses experimentos apresentam resultados muito parecidos indicando que as duas fases apresentam estruturas locais bastante parecidas. Técnicas de espalhamento revelam que a BPI e a BPII apresentam estruturas periódicas tridimensionais com redes cúbicas apresentando espaçamentos de rede da ordem do pitch da fase colestérica, ou seja, dentro do domínio óptico. Já a BPIII revela ser amorfa. As plaquetas que aparecem na Blue phase I e II (ilustrado na figura 4.3) são interpretadas como domínios que se encontram orientados aleatoriamente, e suas cores brilhantes surgem devido a reflexão da onda de luz que satisfaz às condições de Bragg. Neste caso, as várias frentes de onda emergem em fase e se somam construtivamente em diferentes direções onde o comprimento de onda pode variar por todo espectro da luz visível. Plaquetas com diferentes

orientações refletem diferentes cores, e naquelas em que não for satisfeita a condição de Bragg aparecerá escuro na sua reflexão.

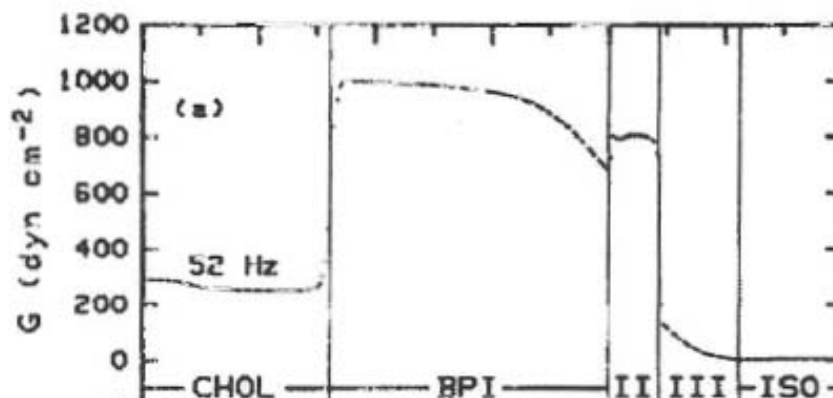


Figura 4.4 – Elasticidade por cisalhamento, G , em 52 Hz, na região colestérica, blue e isotrópica do nonanoato de colesterila em função da temperatura. (Kleiman et. al., 1984)

Além do aspecto visual diferenciado que as *Blue Phases* apresentam, outros experimentos revelam a sua natureza dual, que é a marca registrada dos cristais líquidos. Ou seja, eles são de certa forma líquidos e também cristais. Essas características foram reveladas quando o módulo de cisalhamento elástico (elasticidade) na região de blue phase foram medidas. Como podemos observar na figura 4.4 a BPI e a BPII mostra um valor de módulo de cisalhamento não nulo, mesmo sabendo que essa magnitude é da ordem de 10^6 vezes menor que os sólidos normais [11]. Isso vem concordar com os experimentos de espalhamento onde foram reveladas estruturas periódicas tridimensionais como as dos cristais. O mais interessante de tudo isso é que as Blue Phases apresentam fluidez (são localmente líquidos) e eles são os primeiros "líquidos" que apresentam resistência a um cisalhamento (macroscopicamente sólidos). Uma observação importante são as discontinuidades entre as fases apresentadas na figura, que dá um reforço maior para mostrar que as Blue Phases são fases termodinamicamente estáveis.



Figura 4.5 – Monocristais da blue phase I.

Um dos mais interessantes resultados experimentais, mostrando ainda mais a natureza periódica tridimensional, foram as observações de monocristais tridimensionais com simetria cúbica da BPI mostrando corpos com estruturas geométricas possuindo facetas bem definidas flutuando em um líquido isotrópico, como vemos na figura 4.5. Cuidadasas comparações com dados experimentais da reflexão de Bragg com as observações da facetas dos monocristais tem mostrado que a BPI apresenta características de ordem cúbica de corpo centrado(BCC), a BPII apresenta estrutura cúbica simples(SC) e a BPIII apresenta forma amorfa mas com ordem quiral de curto-alcance [12].

4.4 ESTRUTURAS DAS BLUE PHASES: MODELO DO DUPLO TWIST

Em 1981 Meiboom desenvolveu uma teoria que explicava as blue phases. Em seu modelo, foi sugerido que a maioria dos colestéricos eram reduzidos a estruturas em duplos twists [13] onde o diretor gira simultaneamente sobre duas direções independentes, como podemos ver na figura 4.6.



Figura 4.6 – Representação do duplo twist

Essas estruturas, seriam energeticamente mais favoráveis quando elas estivessem na forma cilíndrica, ou seja, na forma de tubos. Assim, a estrutura teria um eixo principal que daria sua extensão cilíndrica e o outro eixo seria limitada, com um raio pequeno, como podem ser vistas nas figuras 4.7.

Além disso, a superfície externa dos tubos foram construídas de tal forma que o campo diretor entre os tubos adjacentes girem de maneira contínua de um ângulo de 90° , como podemos ver na figura 4.8.

Essa característica permitem que os tubos de duplos twists possam ser “em pacotados” de tal forma a preencher mais espaços de forma energeticamente favoráveis.

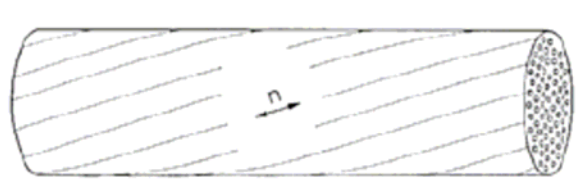


Figura 4.7 – A ilustração representa a estrutura de um tubo de duplo twist

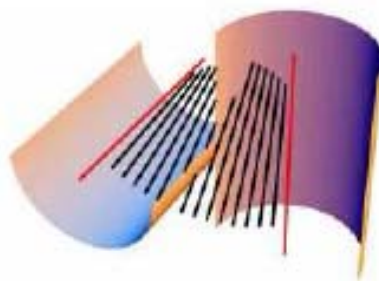


Figura 4.8 – A ilustração mostra um exemplo de como o campo diretor se comporta entre dois tubos de duplos twists vizinhos

Porém, quando o campo diretor é seguido de três tubos tocando entre eles, como visto na figura 4.9, nós encontramos pontos de intersecção onde o campo diretor apresenta descontinuidades. Dizemos então que essas estruturas apresentam defeitos.

Existem várias formas dessas estruturas se empacotarem. Na maioria da vezes elas se agrupam de forma ordenada, formando estruturas periódicas. Com isso, é de se esperar que defeitos periódicos sejam encontrados. A forma como os tubos de duplos twists se configuram no espaço e as diferentes posições dos defeitos são responsáveis pelos diferentes tipos de Blue phases. Em outras palavras podemos dizer que as Blue Phases são formadas por uma rede periódica de defeitos.

As figuras 4.11, 4.12 e 4.13 representam as estruturas das fases da Blue Phase. À esquerda delas, mostramos os tubos formando estruturas periódicas e a direita mostramos um resultado de cálculos computacionais realizados por R. Memmer em 2002, para efeitos de visualização mais reais.

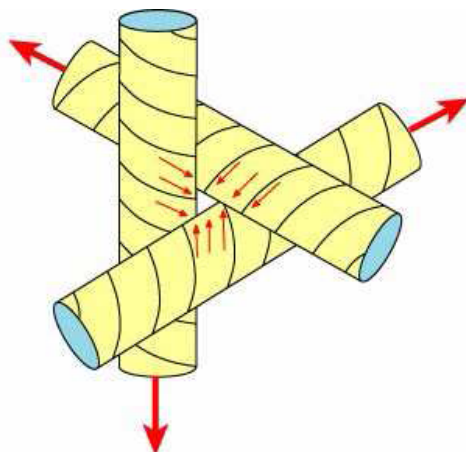


Figura 4.9 – Quando o campo diretor é formado por três tubos se tocando, nós podemos encontrar entre os tubos defeitos entre os tubos

Como podemos ver na figura 4.11 a estrutura de tubos leva a construção de uma rede de defeitos com características de rede cúbica de corpo centrado (BCC), de acordo com as características observadas experimentalmente e descrevem as características de Blue Phase I.

Na figura 4.12 o empacotamento de tubos de duplos twists leva a formação de uma rede de defeitos com características de uma rede cúbica simples (SC), que também foi analisada experimentalmente e que representa a Blue phase II.

Em amostras com quiralidade muito alta, estruturas de duplos twists só podem ser encontradas localmente. Porém, elas não apresentam mais um arranjo de rede. Esses arranjos são regiões de duplos twists em que o eixo principal dos twist (aquela que dá a extensão do tubo) estão orientados aleatoriamente [14], descrevendo assim as Blue Phases III..

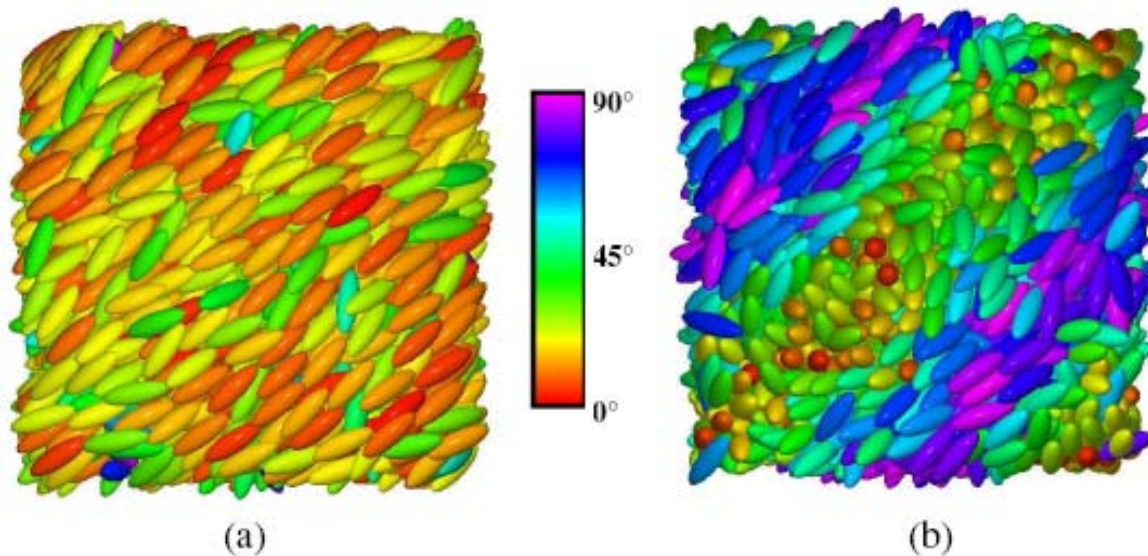


Figura 4.10 – Visualização da configuração da fase (a) nemática, e (b) fase colestérica observado ao longo de uma isoterma com o aumento da quiralidade. Nesta representação cada molécula é um elipsoide e está rotulada por cores que representam o ângulo entre seus eixos moleculares maiores e o diretor no caso da fase nemática e seu eixos moleculares maiores e um eixo perpendicular ao eixo de hélice da fase colestérica

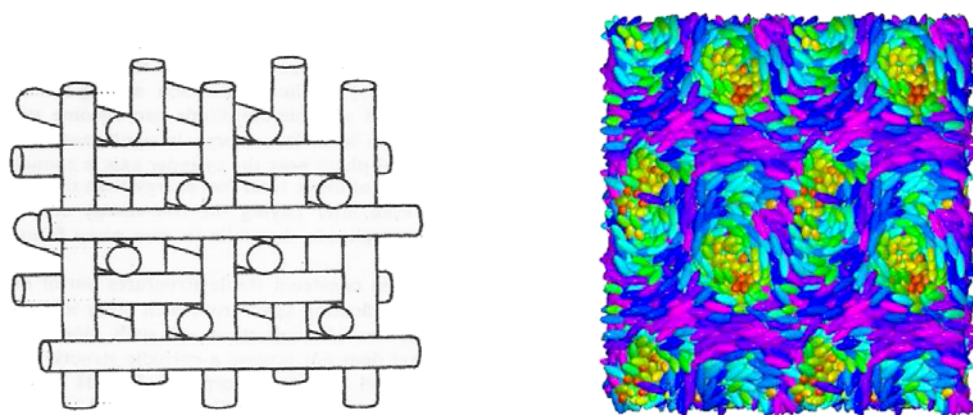


Figura 4.11 – Blue Phase I: À esquerda, o modelo teórico, caracterizado por um arranjo tridimensional de cilindros de duplos twists e à direita, a visualização da configuração da BPI

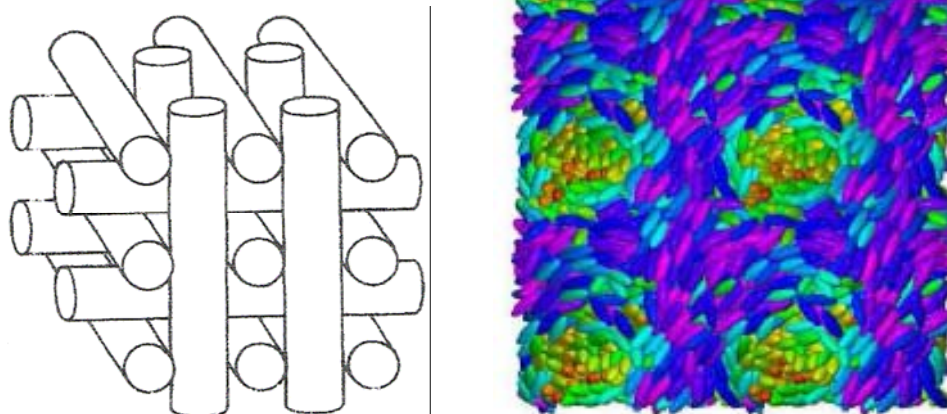
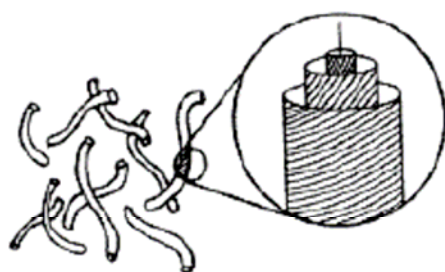
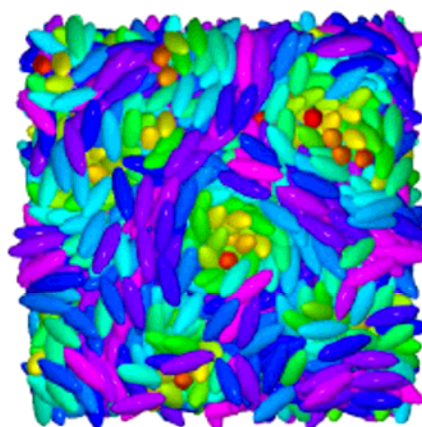


Figura 4.12 – Blue Phase II: À esquerda, o modelo teórico, caracterizado por um arranjo tridimensional de cilindros de duplos twists e à direita, a visualização da configuração da BPII



(a)



(b)

Figura 4.13 – Estrutura da blue phase III: (a) Tubos de duplos twists retorcidos aleatoriamente, (b) visualização da configuração da BPIII

CAPÍTULO V

5 MECÂNICA DOS FLUIDOS EM SISTEMAS VISCOSOS

Neste capítulo, vamos deduzir as principais equações da hidrodinâmica e, a partir delas, iremos introduzir quantidades físicas, como as tensões aplicadas ao sistema. Quando submetido à tensões o sistema pode apresentar resistência ao movimento. Quando o sistema é um fluido dizemos que o meio apresenta viscosidade. Será de nosso interesse estudar a natureza da viscosidades nos fluidos e cristais líquidos.

5.1 DINÂMICA DOS FLUIDOS

O estado de movimento de um fluido é dado por uma função de distribuição de velocidades do tipo $\vec{v} = \vec{v}(x, y, z; t) = \vec{v}(\vec{r}, t)$ e por qualquer outras duas quantidades pertencentes ao fluido, por exemplo a pressão $p(r, t)$ e a densidade $\rho(r, t)$ [15]. Para o caso de cristais líquidos nemáticos é necessário especificar o diretor $\vec{n}(r, t)$ [16]. Iniciamos esta seção deduzindo a equação fundamental da dinâmica dos fluidos, começando com o estudo da conservação da matéria.

Considerando um volume V_0 no espaço, limitada por uma superfície f_0 . A massa do fluido nesse volume é

$$m = \int_{V_0} \rho dV, \quad (5.1)$$

onde ρ é a densidade do fluido, e a integral é feita sobre todo o volume V_0 . Se o fluido, por unidade de tempo, atravessar uma superfície de área infinitesimal df , o fluxo de massa de fluido que atravessa essa superfície é dada por

$$\rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{f}, \quad (5.2)$$

onde \mathbf{v} é a velocidade do fluido e $d\mathbf{f}$ é um elemento de área de superfície e com direção normal ao elemento de área de superfície. Dessa forma, a massa total de fluido que escoou para fora dessa superfície por unidade de tempo é,

$$\oint \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{f}, \quad (5.3)$$

onde a integral é sobre a superfície fechada que limita o volume. Logo, vai haver um decréscimo por unidade de tempo da massa de fluido dentro desse volume V_0 ou seja,

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \int \rho dV. \quad (5.4)$$

Dessa forma, como as equações 5.3 e 5.4 representam a mesmo fenômeno, podemos igualá-las e então obter,

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int \rho dV = \oint \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{f}. \quad (5.5)$$

Transformando a integral de superfície (a integral da direita) em integral de volume através do teorema da divergência,

$$\oint \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{f} = \int \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV,$$

iremos obter a seguinte expressão

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int \rho dV = \int \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV. \quad (5.6)$$

Portanto,

$$\int \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] dV = 0. \quad (5.7)$$

Como essa equação deve ser válida para qualquer volume arbitrário, o integrando se cancela, ou seja,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (5.8)$$

que é a equação da conservação de massa ou equação da continuidade.

Agora vamos encontrar a equação de movimento. Novamente consideremos um elemento de volume no fluido. Se considerarmos inicialmente um fluido ideal em equilíbrio a força total que age sobre esse volume é igual a integral da pressão tomada sobre toda a superfície do volume,

$$- \oint p d\mathbf{f}, \quad (5.9)$$

ou seja, a única tensão a ser considerada no fluido é a tensão normal, ou pressão. Transformando em integral de volume, temos,

$$- \oint p d\mathbf{f} = - \int \nabla p dV. \quad (5.10)$$

Portando, nós vemos que o fluido que envolve qualquer elemento dV exerce sobre esse elemento uma força, $-\nabla p dV$. Podemos então escrever a equação de movimento de um elemento de volume em um fluido igualando a força $-\nabla p$ ao produto da massa por unidade de volume (ρ) pela sua aceleração (dv/dt):

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p. \quad (5.11)$$

A derivada dv/dt mostra a taxa de variação da velocidade de um dado elemento de fluido que se move no espaço, devemos expressá-la em termos de quantidades que se referem a pontos fixos no espaço. Para isso, vemos que em um pequeno intervalo de tempo dt o fluido se move por uma quantidade $v_x dt$ na direção x , $v_y dt$ na direção y e $v_z dt$ na direção z . Se inicialmente o elemento de volume possui uma velocidade $v(x, y, z; t)$ a velocidade em um intervalo subsequente $t + dt$ será $v(x+dx, y+dy, z+dz; t+dt)$ ou $v(x+v_x dt, y+v_y dt, z+v_z dt, t+dt)$. Expandindo esta expressão, temos

$$v(x, y, z; t) + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) v_x dt + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right) v_y dt + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) v_z dt + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right) dt. \quad (5.12)$$

Reescrevendo,

$$v(x', y', z', t') - v(x, y, z, t) = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) v_x dt + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right) v_y dt + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) v_z dt + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right) dt, \quad (5.13)$$

$$\frac{v(x', y', z', t') - v(x, y, z, t)}{dt} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) v_x + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right) v_y + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) v_z + \frac{\partial v}{\partial t}, \quad (5.14)$$

onde, por simplificação, x' significa $x+dx$, y' significa $y+dy$ e z' significa $z+dz$. Portanto chegamos a seguinte expressão:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}. \quad (5.15)$$

Logo, uma variação de $d\vec{v}$ na velocidade em um elemento de fluido em um intervalo de tempo dt é dividida em duas partes: $\partial/\partial t$ em uma posição fixa e $\vec{v} \cdot \nabla$ em um instante fixo. Substituindo na equação 5.11, encontramos que

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p. \quad (5.16)$$

Esta equação é a equação de Euler(1755) que descreve o movimento de um fluido ideal, sem atritos ou forças externas. Analisando o movimento de um fluido podemos definir que o momentum de um volume unitário pode ser definido como $\rho \vec{v}$. Então, a taxa de variação do momentum é

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t}. \quad (5.17)$$

Usando a notação tensorial, temos

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} = \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} v_i, \quad (5.18)$$

Se, reescrevermos a equação de continuidade na seguinte forma,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_k}{\partial x_k} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v_k}{\partial x_k} = 0, \quad (5.19)$$

e a equação de Euler como,

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial v_i}{\partial t} = -v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} \quad (5.20)$$

Neste caso, podemos substituir a equação de Euler na primeira expressão da equação 5.18, e a equação de continuidade na segunda expressão da equação 5.18, do lado direito. Eu seja,

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} = \rho \left[-v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right] + \left(-\frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} \right) v_i. \quad (5.21)$$

Como,

$$\frac{\partial(\rho v_i v_k)}{\partial x_k} = \rho v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + v_i \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k}, \quad (5.22)$$

então,

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{\partial(\rho v_i v_k)}{\partial x_k}. \quad (5.23)$$

Podemos, por conveniência escrever o primeiro termo da direita na seguinte forma

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} = \delta_{ik} \frac{\partial p}{\partial x_k}. \quad (5.24)$$

Assim, a equação fica

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} = -\delta_{ik} \frac{\partial p}{\partial x_k} - \frac{\partial(\rho v_i v_k)}{\partial x_k}. \quad (5.25)$$

Agora, vamos definir um tensor π_{ik} como

$$\pi_{ik} = p\delta_{ik} + \rho v_i v_k, \quad (5.26)$$

e voltamos a equação, reescrevendo-a como

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} = -\frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k}. \quad (5.27)$$

Vamos agora interpretar o resultado do tensor π . Para isso, façamos uma integração de volume sobre a equação

$$\int \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} dV = - \int \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} dV. \quad (5.28)$$

transformando a integral da direita em integral de superfície. ou seja

$$\int \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \pi_{ik} n_k df = \oint \pi_{ik} df_k \quad (5.29)$$

que fica

$$\frac{\partial}{\partial t} \int (\rho v_i) dV = - \oint \pi_{ik} df_k. \quad (5.30)$$

Como o lado esquerdo da expressão representa a taxa de variação da i -ésima componente do momentum contido em um elemento de volume então, o lado direito vai mostrar a quantidade de momentum que flui (atravessa) a superfícies delimitadora desse elemento de volume por unidade de tempo. Portanto, π_{ik} é a i -ésima componente da quantidade de momento de atravessa por unidade de tempo um elemento de área unitária. O tensor π é chamado de tensor densidade de fluxo de momento (momentum flux density tensor). O tensor π_{ik} é um tensor de segunda ordem e simétrico, e suas componentes podem ser escritas na seguinte forma

$$\pi_{ik} = \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

ou ainda

$$\pi_{ik} = \begin{pmatrix} p + \rho v_x^2 & \rho v_x v_y & \rho v_x v_z \\ \rho v_x v_y & p + \rho v_y^2 & \rho v_y v_z \\ \rho v_x v_z & \rho v_y v_z & p + \rho v_z^2 \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

5.2 FLUIDOS VISCOSOS: EQUAÇÃO DE NAVIER-STOKES

Até agora nós consideramos as propriedades de fluidos ideais onde só existe transporte de quantidade de movimento por meio de gradientes de pressão. Agora, vamos levar em consideração efeitos dissipativos que ocorrem durante o movimento do fluido. Para isso, vamos introduzir nas equações de movimento a viscosidade dos fluidos. Para descrever esse sistema vamos afirmar que esse processo ocorre devido a atritos internos e conduções térmicas durante o movimento. Neste caso, a equação de continuidade permanece válida, já que ela se refere na conservação da massa do fluido, qualquer que seja ela. Para as equações de movimento do fluido viscoso, devemos incluir um termo adicional na equação de movimento de um fluido ideal. Logo, a equação de Euler requer modificações. Para isso adicionamos ao tensor de fluxo de momentum um termo $-\sigma'_{ik}$, que vai descrever a transferência de momento viscoso irreversível no fluido. Portanto o tensor de fluxo de momentum de um fluido viscoso vai ter a forma

$$\pi_{ik} = p\delta_{ik} + \rho v_i v_k - \sigma'_{ik}. \quad (5.33)$$

O tensor π representa a completa transferência de momento reversível, devido ao transporte mecânico de diferentes partículas do fluido de uma região para outra e de forças de pressões agindo no fluido. Já a viscosidade é causada por outra transferência de momentos (irreversíveis) de regiões com diferentes velocidades.

Considerando um fluido isotrópico. Se este estiver em repouso, ou em movimento uniforme, com velocidade \vec{v} iguais em todos os pontos, as forças viscosas não atuarão. Mas, se houver alguma velocidade relativa entre partes diferentes do fluido, as forças viscosas começarão a agir no sistema. Logo, espera-se que o tensor σ'_{ik} não seja proporcional a velocidade v'_i ou mas sim de possíveis variações da velocidade, ou seja, de derivadas espaciais como

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_k}, \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k \partial x_j}, \dots \quad (5.34)$$

Se os gradientes de velocidade forem pequenos, estaremos supondo que apenas as primeiras derivadas são relevantes. Além do mais, as forças viscosas não devem atuar se o fluido estiver em rotação uniforme. Em uma rotação uniforme com velocidade angular $\vec{\omega}$, sua velocidade é definida como

$$\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}. \quad (5.35)$$

Portanto, σ'_{ik} deve ser nulo se a velocidade for constante ou se esta relação for satisfeita. Podemos escrever

$$\begin{cases} v_i = \epsilon_{ijk} \omega_j x_k \\ v_k = \epsilon_{kji} \omega_j x_i, \end{cases} \quad (5.36)$$

e então

$$\begin{cases} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = \epsilon_{ijk} \omega_j \\ \frac{\partial v_k}{\partial x_i} = \epsilon_{kji} \omega_j, \end{cases} \quad (5.37)$$

Para que as duas condições sejam satisfeitas, o tensor σ'_{ik} deverá ser proporcional as combinações lineares das derivadas, e ao seu divergente, ou seja

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \quad (5.38)$$

e

$$\delta_{ik} \frac{\partial v_r}{\partial x_r}. \quad (5.39)$$

Em outras palavras, podemos escrever

$$\sigma'_{ik} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) + \lambda \delta_{ik} \frac{\partial v_r}{\partial x_r}. \quad (5.40)$$

onde η e λ são os coeficientes de viscosidade. Portanto, a equação de Euler para fluidos viscosos fica

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} = -\frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) + \lambda \delta_{ik} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right] \quad (5.41)$$

Que é chamada de Equação de Navier-Stokes. Voltando um pouco ao estudo do nosso tensor de fluxo de momento: verificamos que ele, agora ficou como $\pi_{ik} = p\delta_{ik} + \rho v_i v_k - \sigma'_{ik}$, podemos reescreve-lo, definindo e identificando um tensor r como

$$\tau_{ik} = -p\delta_{ik} + \sigma'_{ik} \quad (5.42)$$

e dessa forma ficamos com o seguinte tensor

$$\pi_{ik} = -\tau_{ik} + \rho v_i v_k \quad (5.43)$$

O tensor τ_{ik} é chamado de tensor das tensões ou tensor de stress. O tensor τ_{ik} é definido como a força que atua em um elemento de área unitário. Representamos o tensor de stress da seguinte forma:

$$\tau_{ik} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{pmatrix} \quad (5.44)$$

onde as componentes da diagonal principal (τ_{11} , τ_{22} e τ_{33}) são chamadas de stress normal e representam as tensões normais que atuam sobre os elementos de área. Já as outras componentes restantes são os stress de cisalhamento (Shear stress) e representam as tensões tangenciais que atuam sobre os elementos de área.

5.2.1 Descrição Microscópica para o Tensor de Stress

Os cálculos apresentados até aqui são satisfatórios para descrições macroscópicas dos gases; é eficaz e traduz bem a fenomenologia observada. Porém, quando tratamos especificamente de líquidos vemos que é necessário levar em consideração sua descrição microscópica. Para isso, vamos supor um volume V de um fluido onde as partículas estão distribuídas e separadas por um plano hipotético perpendicular ao plano z , como podemos ver na figura 5.1. Neste caso, a porção de volume superior vai exercer uma força P_α sobre a porção inferior de tal forma que o tensor de stress fica definido como

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{\langle P_\alpha \rangle}{A}, \quad (5.45)$$

onde P_α é a uma força tangencial na direção α e A é um elemento de área. A força P_α é dada pela força F_{mn} que a partícula n exerce sobre o partícula m , e que representamos como:

$$P_\alpha(h) = \sum_{m,n} F_{mn\alpha} \Theta(h - R_{mz}) \Theta(R_{nz} - h) \quad (5.46)$$

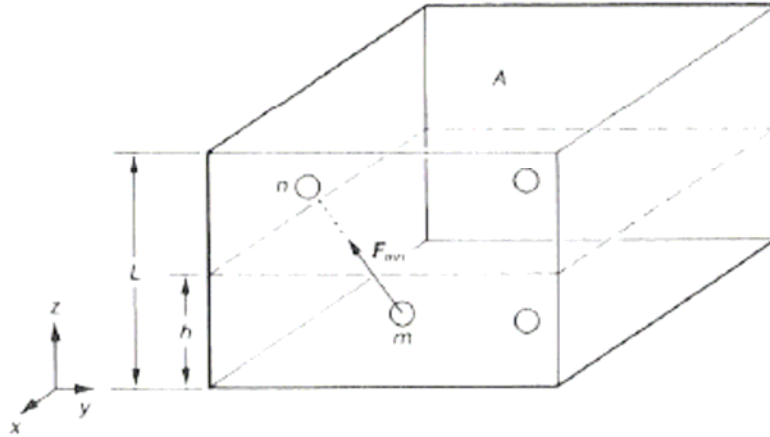


Figura 5.1 – Definição microscópica do tensor de stress. (Doi, 1986)

onde definimos Θ como

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & , x > 0, \\ 0 & , x < 0 \end{cases} \quad (5.47)$$

que tem como função, restringir a molécula n ao volume superior e a molécula n ao volume inferior. Em fluidos homogêneos, a média $\langle S_\alpha \rangle$ é independente de h , então a equação 5.45 pode ser escrita como

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{AL} \int_0^L dh \langle P_\alpha(h) \rangle \quad (5.48)$$

substituindo a equação 5.46 na equação 5.48, podemos chegar a seguinte solução

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{V} \int_0^L dh \left\langle \sum_{m,n} F_{mna} \Theta(h - R_{mz}) \Theta(R_{nz} - h) \right\rangle \quad (5.49)$$

Como a força não depende de h ,

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{V} \sum_{m,n} \left\langle F_{mna} \int_0^L dh \Theta(h - R_{mz}) \Theta(R_{nz} - h) \right\rangle. \quad (5.50)$$

Podemos reescrever a integral verificando que $R_n > R_m$. Logo podemos substituir a integral apenas em função de R , se trocarmos por $(R_n - R_m) \Theta(R_n - R_m)$. Ou seja,

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{m,n} F_{mna} (R_{nz} - R_{mz}) \Theta(R_{nz} - R_{mz}) \right\rangle. \quad (5.51)$$

Trocando m e n e ficamos com a seguinte expressão

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{V} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{m,n} [F_{mna} (R_{nz} - R_{mz}) \Theta(R_{nz} - R_{mz}) + F_{nma} (R_{mz} - R_{nz}) \Theta(R_{mz} - R_{nz})] \right\rangle, \quad (5.52)$$

e usando a terceira lei de Newton, $F_{mn} = -F_{nm}$, nós temos

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{V} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{m,n} [F_{mna} (R_{nz} - R_{mz}) \Theta(R_{nz} - R_{mz}) - F_{mna} (R_{mz} - R_{nz}) \Theta(R_{mz} - R_{nz})] \right\rangle, \quad (5.53)$$

ou seja,

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{V} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{m,n} F_{mna} (R_{nz} - R_{mz}) [\Theta(R_{nz} - R_{mz}) + \Theta(R_{mz} - R_{nz})] \right\rangle. \quad (5.54)$$

Como $R_{nz} > R_{mz}$ só nos resta

$$\sigma_{\alpha z} = -\frac{1}{V} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{m,n} F_{mna} (R_{mz} - R_{nz}) \right\rangle. \quad (5.55)$$

Se definirmos como F_m a soma das forças não hidrodinâmicas agindo na molécula m :

$$F_m = \sum_n F_{mn}. \quad (5.56)$$

podemos reescrever novamente a equação como

$$\sigma_{\alpha z} = \frac{1}{V} \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{m,n} F_{mna} R_{mz} + \frac{1}{2} \sum_{m,n} F_{nma} R_{nz} \right\rangle. \quad (5.57)$$

ou seja

$$\sigma_{\alpha z} = -\frac{1}{V} \left\langle \sum_m F_{m\alpha} R_{mz} \right\rangle. \quad (5.58)$$

5.3 VISCOSIDADE DE FLUIDOS

Quando o stress é aplicado em um corpo sólido, o corpo se deforma fazendo com que surja uma força oposta que vai balancear a decorrente do stress aplicado, até que o equilíbrio seja atingido. Porém, quando uma força de stress é aplicada em um fluido, os fluidos, escoam (fluem), e continuam a escoar enquanto o stress estiver aplicado. Quando o stress é removido, em geral, o escoamento decai devido a dissipações internas da energia.

Para compreender o conceito de viscosidade supõe-se que o fluido esteja limitado entre placas paralelas infinitas e que, enquanto uma dessas placas está parada ($v=0$) a outra placa é submetida a uma força tangencial. Como resposta à aplicação da

força, o fluido exibe um perfil de um gradiente de velocidades, como podemos ver na figura 5.2.

Se supormos um escoamento na direção de x o gradiente na direção de y e um escoamento reto, paralelo e uniforme, a força de stress, τ , entre as camadas é proporcional ao gradiente de velocidades, da seguinte forma,

$$\tau_{xy} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (5.59)$$

onde, η é o coeficiente de viscosidade. Sistemas que satisfazem esta relação são chamadas de fluidos newtonianos. Já, sistemas que exibem relações mais complicadas (não lineares), entre o stress e o gradiente de velocidades são chamados de

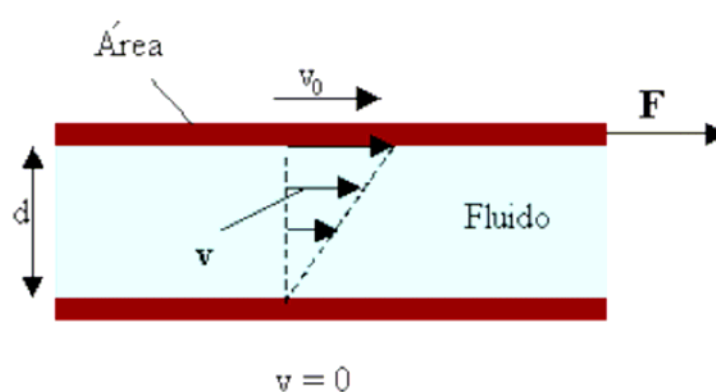


Figura 5.2 – Perfil do fluido em um cisalhamento simples

fluidos não-newtonianos. Em um gás, as moléculas estão em média longe umas das outras, de modo que as forças de coesão não são efetivas. A viscosidade do gás não tem origem do atrito interno, mas da transferência de momento (quantidade de movimento) entre camadas adjacentes que se movem com velocidade relativa não nula. As moléculas que cruzam a fronteira entre as camadas, partindo da camada que se move mais rapidamente, transferem uma quantidade de movimento maior à camada que se move menos rapidamente, do que a quantidade de movimento que as moléculas desta camada transferem àquela ao cruzarem, por sua vez, a fronteira entre as camadas. Assim, a velocidade da camada mais rápida tende

a diminuir e a velocidade da camada mais lenta, a aumentar, de modo que a velocidade relativa tende a diminuir. Já a viscosidade dos líquidos vem do atrito interno, isto é, das forças de coesão entre moléculas relativamente juntas.

Desta maneira, enquanto que a viscosidade dos gases cresce com o aumento da temperatura, nos líquidos ocorre o oposto. Com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética média das moléculas, diminui (em média) o intervalo de tempo que as moléculas passam umas junto das outras, menos efetivas se tornam as forças intermoleculares e menor a viscosidade. Nos líquidos, a força entre as moléculas tornam-se importantes, conduzindo a um termo adicional no tensor de stress, dado pela equação 4.58.

A viscosidade do sistema é determinado sabendo como os constituintes moleculares se interagem. Uma das expressões para se descrever a viscosidade dos fluidos são as chamadas relações de Green-Kubo para viscosidade linear (linear shear viscosity). Kubo demonstrou uma expressão para os coeficientes de transporte linear (no caso a viscosidade) que é válida para sistemas com temperatura arbitrária. Ele mostrou que os coeficientes de transporte são exatamente relacionados com a dependência temporal das flutuações em equilíbrio de tensões, que em geral são estimulados por processos de transporte térmicos ou mecânicos. A relação de Kubo prediz que no limite de pequenas taxas de cisalhamento a viscosidade é dada por

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle J(0)J(t) \rangle dt, \quad (5.60)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, V é seu volume e J é dado por

$$J(t) = \sum_{i \neq j}^N F_{ij}^x(t) z_{ij}, \quad (5.61)$$

onde F_{ij}^x é a força na direção de x entre as partículas i e j que estão a uma distância z_{ij} perpendicular ao plano de cisalhamento (expressão deduzida na sessão anterior). Onde, na equação 4.58 apresentamos uma dedução microscópica para a formula de Kubo. A

viscosidade é então uma integral temporal infinita no equilíbrio e função correlação do stress. Estas expressões são muito usadas em cálculos computacionais de Dinâmica Molecular.

5.3.1 Viscosidade na vizinhança do ponto crítico

Num líquido a viscosidade envolve interações entre diferentes partículas do sistema. Para calculá-las devemos avaliar as correlações que devem existir entre as partículas através da função de distribuição do sistema. Seja $P(r_N)$ a função de distribuição das configurações das partículas onde a ação das outras partículas é levada em conta através de um potencial de campo médio $U(r_N)$. Logo, devemos levar em consideração a função de distribuição de um sistema de partículas onde estão presente todas as coordenadas, exceto aquelas pertencentes às partículas de interesse. Por exemplo

$$P(r_1, r_2) = P(r_N) \int dr_3 \int dr_4 \dots \int dr_N, \quad (5.62)$$

que dá a distribuição de probabilidade de encontrar a partícula 1 na posição r_1 e a partícula 2 na posição r_2 . Esta função de distribuição é chamada de distribuição de probabilidade específica, pois ela requer especificamente que a partícula 1 (e não outra) esteja na posição r_1 , e similarmente, devemos ter a partícula 2 na posição r_2 .

Outra expressão é a função de distribuição reduzida genérica. Definida como $\rho(r_1, r_2)$, ela dá a distribuição de encontrar a partícula (qualquer uma) na posição r_1 e qualquer outra (dos N pertencente ao sistema de partículas) na posição r_2 . Dessa forma, é fácil ver que existe N possibilidades para escolher a primeira partícula na posição r_1 e $(N-1)$ possibilidades para a escolha da segunda posição r_2 . Portanto,

$$\rho(r_1, r_2) = N(N-1)P(r_1, r_2). \quad (5.63)$$

Como, a probabilidade para que cada partícula seja encontrada em sua respectiva posição é independente uma da outra, temos que,

$$\rho(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2), \quad (5.64)$$

onde $\rho(r_i)$ podemos definir como

$$\rho(r_i) = \rho = \frac{N}{V} \quad (5.65)$$

já que podemos supor que o fluido é homogêneo. Portanto a distribuição entre duas partículas fica

$$\rho(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2) = \frac{N(N-1)}{V^2} = \rho^2(1 - \frac{1}{N}) \approx \rho^2 \quad (5.66)$$

e que introduzimos apropriadamente

$$g(r_1, r_2) = \frac{\rho(r_1, r_2)}{\rho^2} \quad (5.67)$$

que é o parâmetro fracional da função de distribuição de duas partículas.

Então, para calcularmos as correlações entre dois pontos usaremos a função de distribuição $\rho(r_1, r_2)$. Por definição, a função de correlação dá a relação entre pontos distintos que podem estar arbitrariamente distantes um dos outro. E que representamos da seguinte forma

$$\langle f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (5.68)$$

Para um sistema homogêneo e isotrópico essa função vai depender apenas da diferença $\vec{r} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, ou seja,

$$g(r_1, r_2) = g(\vec{r}) \quad (5.69)$$

quantidade chamada de função de distribuição radial. Como isso a integral que era dependente de $d\vec{r}_1$ e $d\vec{r}_2$, passa a depender de $d\vec{r}$ e dV . Ou seja,

$$\rho(r_1, r_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = \rho^2g(\vec{r})d\vec{r}dV. \quad (5.70)$$

então, podemos reescrever a equação 5.68 da seguinte forma:

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int_V \int_V \rho^2 g(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r} dV, \quad (5.71)$$

Onde, finalmente, usando a equação 5.58, e sabendo que quando nos aproximamos do ponto crítico devemos ter um comportamento dado como a média sobre a função de correlação de dois pontos, como dado pela equação 3.14 (capítulo 2), nós chegamos a seguinte expressão,

$$\eta = \frac{\rho^2}{k_B T} \int_0^\infty \int_V J(0)J(t)g(\vec{r})e^{-r/\xi} dr dt, \quad (5.72)$$

que vai mostrar um comportamento singular na vizinhança do ponto crítico.

5.3.2 Escoamento de Nematicos através de Cizalhamento Simples

Vamos agora tratar da viscosidade dos cristais líquidos. Para fazer um escoamento de fluido ao longo de uma direção (escolhemos a direção z, por conveniência) colocamos o fluido entre duas placas paralelas e normais ao eixo x. Essa configuração leva o fluido a exibir um perfil de tal forma que o gradiente de velocidades fica ao longo do eixo x. A viscosidade efetiva é dada por

$$\sigma_{xz} = \eta \frac{du_z}{dx_x} \quad (5.73)$$

e dependerá da orientação do diretor \hat{n} . A direção do diretor \hat{n} é especificada pelos ângulos Θ e \varnothing . Se fixarmos a orientação do diretor por forças externas, por exemplo, campos magnéticos, temos encontrar três casos limites:

i) O diretor se encontra paralelo ao gradiente de velocidades e perpendicular à direção do escoamento ($\Theta = 0^\circ$ e $\varnothing = 0^\circ$). Simbolicamente chamamos esta configuração de η_1 .

ii) O diretor está perpendicular ao gradiente de velocidades e está paralelo à direção de escoamento ($\Theta = 0^\circ$ e $\varnothing = 90^\circ$). simbolicamente esta configuração é definida como η_2 .

iii) O diretor está perpendicular a direção do gradiente de velocidades e também perpendicular à direção de escoamento ($\Theta = 90^\circ$ e $\varnothing = 90^\circ$). Esta configuração chamamos de η_3 .

Esses três coeficientes, η_1 , η_2 e η_3 são chamados de Coeficientes de Miesowicz. Na figura (5.3) podemos ver um gráfico das três viscosidades em função da temperatura. Podemos ver que η_3 tem um comportamento de continuação muito próximo da viscosidade isotrópica. Para η_1 apresenta maior viscosidade e η_2 a menos viscosidade. A menos da região de transição de fase, podemos reparar claramente o comportamento decrescente das três viscosidades com o aumento da temperatura. A razão é que quanto maior a temperatura, maior é a energia cinética das moléculas. Com isso, menos (na média)

será o intervalo de tempo em que as moléculas ficam próximas umas das outras, logo, menos efetiva será as trocas de momento entre as moléculas, diminuindo assim o valor da viscosidade.

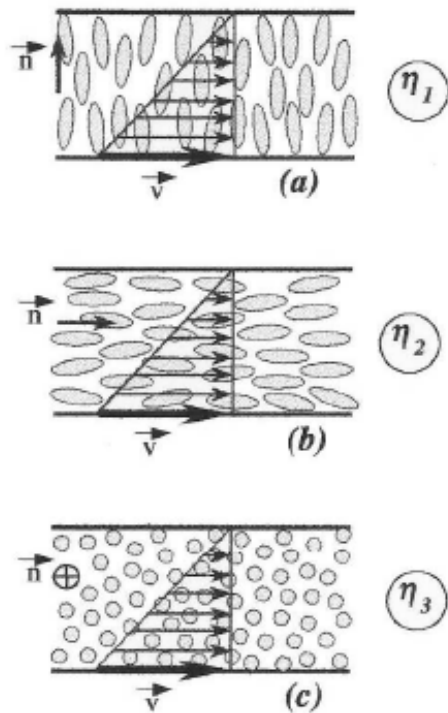


Figura 5.3 – Os coeficientes de viscosidade de nemáticos, Coeficientes de Miesowicz. (a) Coeficiente η_1 : $n \perp v$, $n \parallel \nabla v$; (b) Coeficiente η_2 : $n \parallel v$, $n \perp \nabla v$; (c) Coeficiente η_3 : $n \parallel v$, $n \parallel \nabla v$. (JAdzyn,)

5.3.3 Dinâmica dos Nemáticos

Nesta seção vamos escrever o movimento de cristais líquidos nemáticos com a restrição que o diretor está fixo. Estas condições vão levar à algumas modificações nas equações de movimento e também ao fato que, experimentalmente é verificada que uma rotação pura do diretor não necessita estar relacionada ao movimento do fluido.

A evolução temporal do diretor associado a um elemento de volume do fluido é escrito como

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = \frac{\partial\vec{n}}{\partial t} + (\vec{n} \cdot \nabla)\vec{n}, \quad (5.74)$$

e sua velocidade angular local do diretor ($\vec{\omega} = \vec{r} \times \vec{v}$) é

$$\vec{\Omega} = \vec{n} \times \frac{d\vec{n}}{dt}. \quad (5.75)$$

A equação de movimento é dado por

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt}, \quad (5.76)$$

então, é sugerido seu correspondente rotacional

$$\Gamma_{total}^{\vec{}} = I \frac{d\vec{\Omega}}{dt}, \quad (5.77)$$

onde I é o momento de inércia por unidade de volume. A força de rotação, $\Gamma_{total}^{\vec{}}$ é dividida em duas partes:

$$\Gamma_{total}^{\vec{}} = \Gamma_F^{\vec{}} + \Gamma_{visc}^{\vec{}}, \quad (5.78)$$

onde $\Gamma_F^{\vec{}}$ é o torque por unidade de volume sobre o diretor devido a campos externos e definido como

$$\Gamma_F^{\vec{}} = \vec{n} \times \vec{h}, \quad (5.79)$$

onde \vec{h} é o campo molecular. Agora, $\Gamma_{visc}^{\vec{}}$ é definido como o torque devido as forças de atrito. Onde este termo dever ser, concomitantemente, proporcional ao gradiente de velocidades e ao movimento de rotação do diretor com relação meio. Logo, ele não se restringe a expressão $d\vec{n}/dt$. Se o fluido rodar como um todo com velocidade angular ω o

torque viscoso só existirá se a velocidade angular do diretor não for igual a velocidade angular do fluido, ou seja,

$$\vec{N} = \vec{\Omega} \times \vec{n} + \vec{\omega} \times \vec{n}, \quad (5.80)$$

onde $\vec{\Omega}$ é a velocidade angular do diretor e $\vec{\omega}$ é a velocidade angular do fluido. Substituindo, ficamos com

$$\vec{N} = \left(\vec{n} \times \frac{d\vec{n}}{dt} \right) \times \vec{n} + \vec{\omega} \times \vec{n}, \quad (5.81)$$

Lembrando de uma propriedade matemática

$$\vec{A} \times \vec{B} \times \vec{C} = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B}), \quad (5.82)$$

e que

$$\frac{d\vec{n}}{dt} \cdot \vec{n} = 0, \quad (5.83)$$

podemos substituir e então, temos

$$\vec{n} \times \frac{d\vec{n}}{dt} \times \vec{n} = \frac{d\vec{n}}{dt}(\vec{n} \cdot \vec{n}) - \vec{n} \left(\frac{d\vec{n}}{dt} \cdot \vec{n} \right) = \frac{d\vec{n}}{dt}. \quad (5.84)$$

Logo o torque \vec{N} fica

$$\vec{N} = \frac{d\vec{n}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{n}, \quad (5.85)$$

Ainda podemos reescrever tomando outra definição de velocidade angular do fluido

$$\vec{\omega} = \frac{1}{2}(\nabla \times \vec{v}), \quad (5.86)$$

Abrindo para x, y e z temos:

$$\begin{aligned}\omega_x &= \frac{1}{2}(\partial_y v_z - \partial_z v_y) = W_{yz} \\ \omega_y &= \frac{1}{2}(\partial_z v_x - \partial_x v_z) = W_{zx} \\ \omega_z &= \frac{1}{2}(\partial_x v_y - \partial_y v_x) = W_{xy}\end{aligned}$$

Considerando o produto $\vec{\omega} \times \vec{n}$, obtemos

$$(\vec{\omega} \times \vec{n})_i = -W_{ij}n_j \quad (5.87)$$

Substituindo na equação, ficamos

$$N_i = \frac{dn_i}{dt} + W_{ij}n_j \quad (5.88)$$

A partir das considerações precedentes, vemos que N e A são os termos lineares que determinam a viscosidade do diretor em rotação. A partir deles dois termos linearmente independentes podem ser formados e que são vetores normais a \vec{n} :

$$\vec{n} \times \vec{N} \quad \vec{n} \times \vec{A} \cdot \vec{n} \quad (5.89)$$

O torque viscoso é obtido através desses termos,

$$\Gamma_{visc}^{\vec{}} = -\gamma_1(\vec{n} \times \vec{N}) - \gamma_2(\vec{n} \times \vec{A} \cdot \vec{n}), \quad (5.90)$$

onde os γ_i são os coeficientes do shear torque. Em baixas frequências, o termo inercial é muito pequeno e dessa forma, o torque elástico se torna o torque viscoso. Ou seja,

$$\vec{n} \times \vec{h} = \gamma_1(\vec{n} \times \vec{N}) + \gamma_2(\vec{n} \times \vec{A} \cdot \vec{n}), \quad (5.91)$$

essa equação tem o nome de equação de balanço de torques.

Voltando ao exemplo onde a velocidade tem direção z e o gradiente na direção x . Podemos imaginar o diretor perpendicular ao plano de cisalhamento ($\theta = \Phi = 90$), ou seja, na direção de y . Logo, não haverá torques e então $\Gamma_{visc} = 0$. Podemos mostrar que o fluido não é o agente causador da rotação nos nemáticos. Para isso, consideramos o diretor contido no plano de cisalhamento ($\Phi = 0$), ou seja, $n = (\text{sen } \theta, 0, \text{cos } \theta)$, e então, o torque ao longo do eixo y é dado por:

$$\Gamma_{visc} = -\frac{1}{2} \left(\frac{du_z}{dx_x} \right) [\gamma_1 + \gamma_2(\text{cos}^2\theta - \text{sen}^2\theta)] \quad (5.92)$$

O torque devido o cisalhamento vai se cancelar e existirá uma orientação estável para o diretor no plano de cisalhamento com um ângulo θ_0 dado por

$$0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{du_z}{dx_x} \right) [\gamma_1 + \gamma_2(\text{cos}2\theta)] \quad (5.93)$$

ou seja

$$\begin{aligned} -\gamma_1 &= \gamma_2 \text{cos}2\theta_0 \\ \text{cos}2\theta_0 &= -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \end{aligned} \quad (5.94)$$

O ângulo θ_0 é chamado de ângulo de alinhamento (flow alignment angle). Esse angulo é independente da taxa de cisalhamento e existe somente se

$$\left| \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right| < 1. \quad (5.95)$$

Resultados quantitativos de medidas de θ_0 nas proximidades da transição de fase mostram-se com um ângulo muito pequeno (Gahwiller, 1972). Dessa forma, um escoamento livre em que o diretor não está sujeito a campos externos irá se aproximar de η_2 , ou seja, o diretor paralelo a direção do escoamento.

CAPÍTULO VI

6 DESCRIÇÃO DO TRABALHO

A parte experimental deste trabalho consiste no estudo do comportamento da viscosidade efetiva em função da temperatura de dois cristais líquidos termotrópicos: miristato de colesterilo e do nonanoato de colesterilo na região das transições de fase colestérico-isotrópico. Esses cristais-líquidos têm como particularidade a presença de *Blue Phases*, na região intermediária entre a fase isotrópica e a fases colestérica. Para obter os dados mostrados a seguir, essas amostras foram submetidas a um cisalhamento simples à uma taxa controlada. Enquanto essa taxa era mantida constante, a temperatura da amostra era lentamente variada desde a fase isotrópica até chegar a fase colestérica. Depois de chegar à fase colestérica, outro valor da taxa de cisalhamento era escolhida e o procedimento era novamente repetido, levando a uma nova seqüência de medidas de viscosidade.

6.1 VISCOSIDADE NA TRANSIÇÃO NEMÁTICA-ISOTRÓPICA

O comportamento da viscosidade dos nemáticos já é conhecido a muito tempo. Vários trabalhos experimentais mostram que o comportamento da viscosidade efetiva ao longo da transição nemática-isotrópica, quando submetidas a condições de escoamento livre, ou seja, sem a presença de um campo externo que induza uma ordem, apresentam um comportamento abrupto. Um típico exemplo é mostrado na figura 6.1. que mostra os dados de viscosidade do MBBA(N-(p-methoxybenzylidene)- p-butylaniline).

6.2 VISCOSIDADE NA TRANSIÇÃO COLESTÉRICO-ISOTRÓPICO

Quando examinamos o comportamento da viscosidade de colestéricos na região de transição de fase a situação muda completamente. Diferente dos nemáticos, os colestéricos são caracterizados por não apresentar um alinhamento uniforme do seu eixo molecular, exibindo uma estrutura de giro de hélice com passo finito. Na maioria das vezes, nesses colestéricos, a passagem da fase colestérica para a fase isotrópica não se dá diretamente, mas passa por uma região bem estreita de Blue Phases. A presença das Blue Phases têm papel extremamente importante nos parâmetros físicos observados durante essa transição de fase. Primeiro, todas as transições de fase são descontínuas e com calor latente muito pequenos, levando a classificar essas transições como transição fracamente de primeira ordem. Como consequência, efeitos pré-transicionais, caracterizados por grandes flutuações no comprimento de correlação devem ser observados. Dessa maneira, como a viscosidade é resultado do transporte de momentum entre diferentes planos de cisalhamento, pontos distantes se tornarão correlacionados e picos de viscosidade deverão ser induzidos.

Uma segunda observação é que a transição completa da fase colestérica para fase isotrópica do nonanoato (miristato), compreende uma seqüência de quatro (duas) transições fracamente de primeira ordem, estreitamente comprimidas em um intervalo de temperatura pequeno. Este fato reforça ainda mais a presença das flutuações, alargando o intervalo de temperatura em que elas seriam encontradas. Portanto, os picos encontrados nesta transição deverão ter estruturas completamente diferentes daquelas caracterizadas por Jadzyn e Czechowski, para o MBBA. Ou seja, a viscosidade observada teria a sua contribuição determinada por flutuações no comprimento de correlação. Além do mais, o pico caracterizando a transição seria alargado, para um intervalo maior, devido à presença de uma seqüência de transições de fase quasicontínuas.

6.3 OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Abaixo mostramos o comportamento da viscosidade das duas amostras estudadas quando estiveram submetidas a várias taxas de cisalhamento. O intervalo apresentado na figura, estende-se da região da fase colestérica à região da fase isotrópica. Já o pico, corresponde a transição de fase colestérico-isotrópico, onde dever existir as *Blue Phases*. A primeira diferença fundamental entre esses dados e os dados correspondentes ao MBBA, é que, logo após o pico de transição de fase, na fase colestérica, o comportamento da viscosidade não sugere uma diminuição de seu valor. Como podemos ver nas figuras, para ambos compostos a viscosidade da fase colestérica é sempre maior que a fase isotrópica. Uma das causas da não observação do decréscimo da viscosidade é porque, nos colestéricos, a orientação uniforme global, que é a essência dos conceito dos coeficientes de Miesowicz, inexistente. Ou seja, enquanto a taxa de cisalhamento não for o suficiente para quebrar a estrutura tridimensional das *Blue Phases* uma configuração assemelhada à η_2 não poderá ser alcançada.

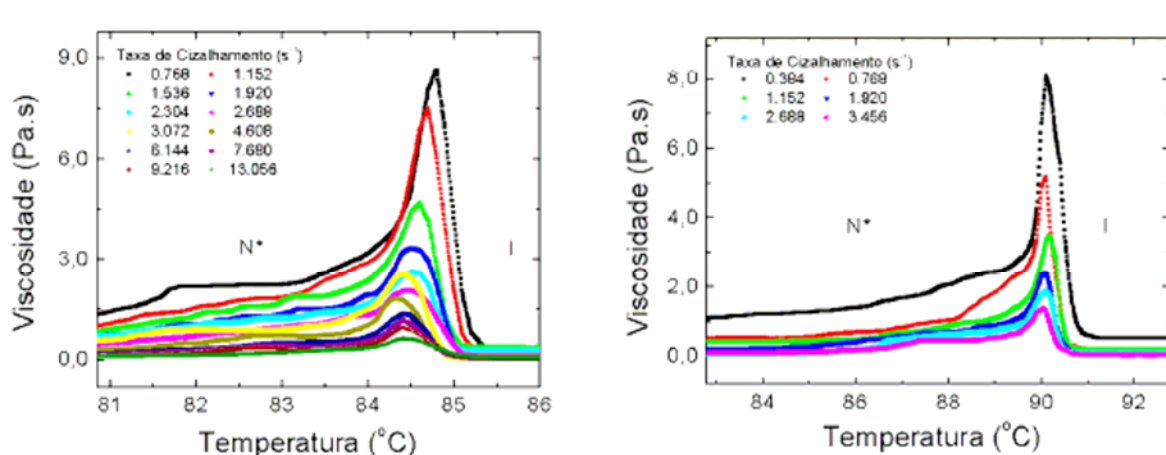


Figura 6.2 – Comportamento da viscosidade do miristato(esquerda) e do nonanoato(direita) quando estes foram submetidos a várias taxas de cisalhamento. Em ambas amostras o intervalo de temperatura cobre da fase isotrópica até a fase colestérica e o pico corresponde à transição de fase

6.4 INVARIÂNCIA DE ESCALA NA TRANSIÇÃO DE FASE COLESTÉRICO ISOTRÓPICO

Uma das características que chamam à atenção nos resultados experimentais é que a altura dos picos parece estar relacionada com os valores da taxa de cisalhamento. Quando aumentamos a taxa de cisalhamento, a altura do pico diminui. De modo a encontrar uma lei que conecte as diferentes taxas de cisalhamento com as correspondentes intensidades dos picos, os dados na região da transição de fase foram submetidos a uma mudança de escala.

Ou seja, ao longo da região de transição de fase, cada curva de viscosidade foi multiplicada por um fator α , escolhido de tal forma que a distância

$$\Delta = \sum_{j=1}^N [\alpha v^i(j) - v^s(j)]^2 \quad (6.1)$$

entre uma determinada curva v^i e uma curva padrão v^s , escolhida com a de maior taxa de cisalhamento, seja a menor possível. Na equação, os índices superiores indicam a curva de viscosidade e os índices inferiores correm sobre todos os N dados de uma única curva. Os resultados estão exibidos nas figuras 6.3 e 6.4.

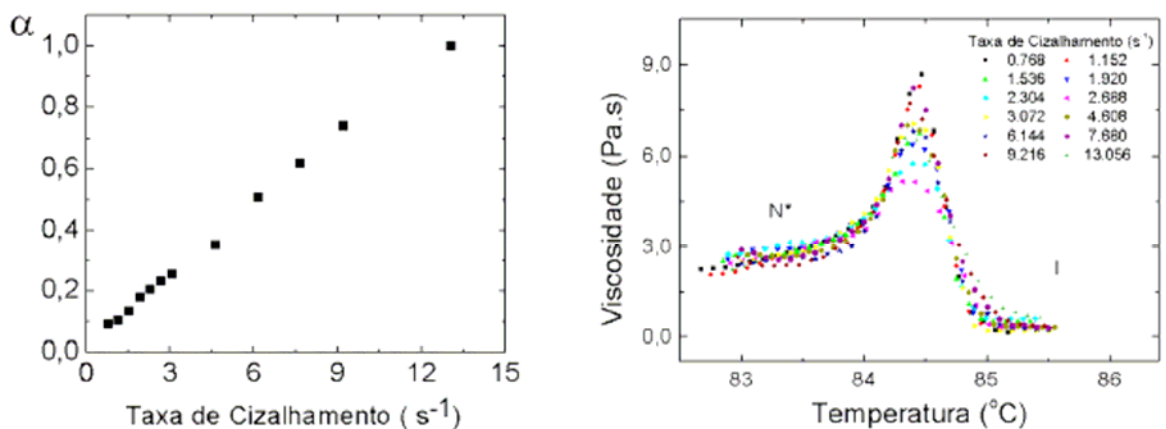


Figura 6.3 – Resultado obtido com a mudança de escala dos dados experimentais do miristato (direita) na região de transição de fase e a relação entre parâmetro de escala e a taxa de cisalhamento

Como podemos ver, todas as curvas de viscosidade parecem aglutinar-se em uma única curva. E, pelo menos dentro do intervalo da taxa de cisalhamento, a lei que descreve a taxa de cisalhamento e o fator α é linear, não indicando nenhuma saturação. A forma invariante dos picos sobre leis de escala lineares implica que para suficientemente altas taxas de cisalhamento a altura do picos pode ser feita tão pequena quanto se queira, podendo, assim, tornar-se menor que a diferença entre o coeficiente de viscosidade das duas fases. Portanto, a hipótese de Jazyn e Czechowsky para explicar o comportamento da viscosidade não se aplica aos picos do nonanoato e do miristato

6.5 FLUTUAÇÕES NOS PICOS DE VISCOSIDADE

Vimos que uma transição de fase colestérico-isotrópico pode apresentar as Blue Phases intermediárias, formadas por uma sequência de várias transições fracamente de primeira ordem comprimidas em um pequeno intervalo de temperatura¹ fazendo com que a transição de fase colestérico-isotrópico assemelhe-se a uma transição de fase contínua.

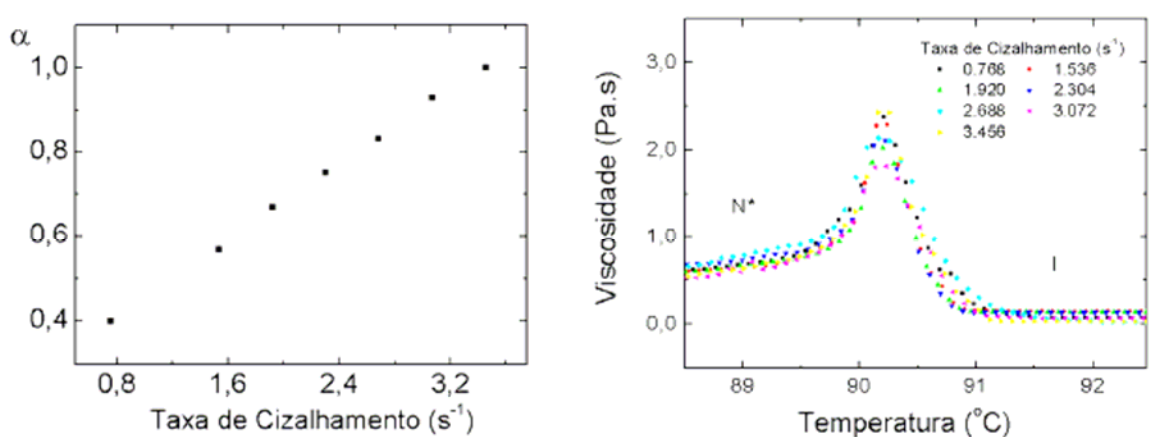


Figura 6.4 – Resultado obtido com a mudança de escala dos dados experimentais do nonanoato (direita) na região de transição de fase e a relação entre parâmetro de escala e a taxa de cisalhamento.

¹ Capítulo 4 - Blue Phases

Dessa forma, fazer o estudo desses dados experimentais, sob o ponto de vista da teoria das transições de fase contínuas seria inevitável. Em transições contínuas, ocorrem fenômenos de flutuações que levam as funções de correlação entre os diferentes pontos do sistema a divergirem². Ou seja, na vizinhança da transição, a função de correlação $G(r)$ comporta-se como³

$$G(r) = e^{-r/\xi}, \quad (6.2)$$

Como, $\nu > 0$, então, quando $T \rightarrow T_c$ a correlação entre os diferentes pontos diverge e, não importa a distância, eles sempre estarão conectados. Então, para estudar o comportamento da viscosidade nessas condições, tomamos a definição de viscosidade estudada anteriormente,

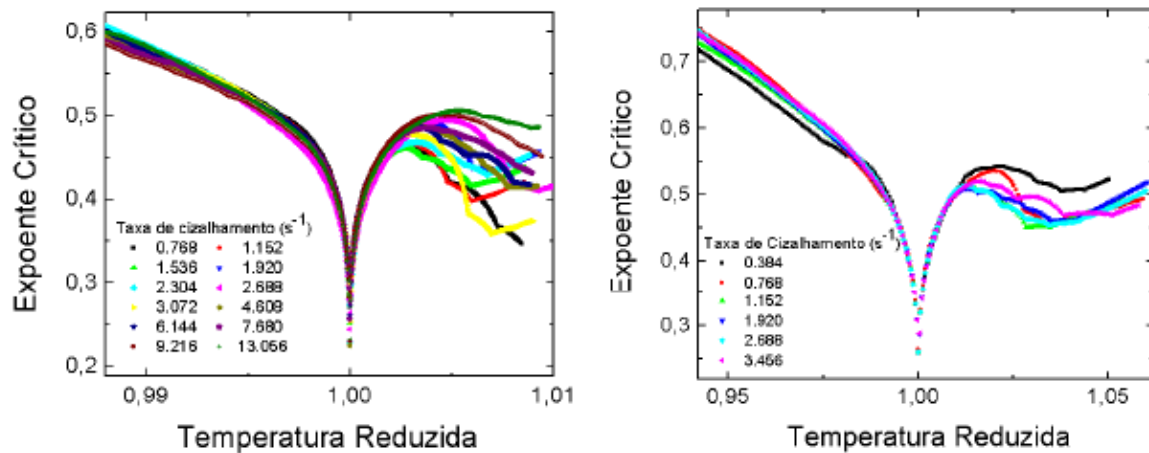


Figura 6.5 – Expoentes críticos η com o uso da equação 6.8 sobre os dados experimentais mostrados na figura 6.3 e 6.4.

² Capítulo 3-Transições de fase e fenômenos críticos

³ Capítulo 3, equação 3.14

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty \langle J(0)J(t) \rangle dt, \quad (6.3)$$

onde,

$$J(t) = \sum_{i \neq j}^N F_{ij}^x(t) z_{ij}, \quad (6.4)$$

e observamos que ela deve apresentar um comportamento determinado pelo comportamento médio da função de correlação quando estamos na vizinhança do ponto crítico. Isto é, na vizinhança do ponto crítico a viscosidade deve ter um comportamento do tipo⁴

$$\eta = \frac{\rho^2}{k_B T} \int_0^\infty \int_V J(0)J(t)g(\vec{r})e^{-r/\xi} dr dt, \quad (6.5)$$

que, dessa forma deve apresentar um comportamento singular ao atravessar a região da transição de fase, com mostrado nas figuras 6.4 e 6.3. Além do mais, como podemos ainda verificar na mesma figura, todas as curvas de viscosidade apresentam as mesmas divergências. Para tratar esse fenômeno, vamos assumir que a viscosidade pode ser dividida em dois termos; o primeiro é regular, η , e o segundo dá conta da parte singular e, portanto, da invariância de escala de seus picos. Ou seja, podemos dizer que a viscosidade é descrita segundo a seguinte mudança de variáveis,

$$\eta = \xi^3 \bar{\eta} \quad (6.6)$$

onde $\bar{\eta}$ expressa a viscosidade não singular em termos das novas variáveis. Isto é,

$$\eta = \bar{\eta} |T - T_c|^{-3\nu}. \quad (6.7)$$

⁴ capítulo 5 - equação 5.70

Com esta equação, fica claro que o comportamento da viscosidade, apresentada nas figuras na vizinhança do ponto crítico, apresenta o mesmo termo de divergência $|T - T_c|^{-3\nu}$ e, portanto, a invariância de escala observada na figura fica explicada. Portanto, todas as curvas compartilham o mesmo expoente crítico ν , diferindo apenas por um fator multiplicativo $\bar{\eta}$.

Para calcular o expoente crítico aplicamos o logaritmo na equação acima e encontramos

$$\nu = -\frac{1}{3} \frac{\ln(\eta) - \ln(\bar{\eta})}{\ln|T - T_c|}. \quad (6.8)$$

Logo, quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica, o plot dessa equação como função de $T - T_c$ convergerà para ν . Como podemos ver na figura 6.5, os valores obtidos para ν revelam a consistência da idéia que os picos surgem de um mesmo fenômeno fundamental, ou seja, corroboram a ideia que o comportamento crítico é resultado do conjunto de transições de fase fracamente de primeira ordem, que, devem ter suas origens na presença das *Blue Phases*. Como podemos ver na figura 6.5, em ambos os casos os resultados sugerem um valor $\nu \approx 0,25$ que está de acordo com os valores conhecidos dos expoentes críticos das transições de fase nemática- isotrópica.

CAPÍTULO VII

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos o comportamento da viscosidade na região de transição de fase colestérico- isotrópico do miristato de colessterila e do nonanoato de colessterila que apresentavam Blue Phases. Vimos que a natureza da transição de fase foi modificada para uma transicao de fase continua devido a presença da seqüências de Blue phases comprimidas na região de transição colestérico- isotrópico. Prova disso foi a possibilidade de estudar o fenômeno de flutuações da função de correlação na vizinhança da transição de fase. Expoentes críticos devido a divergência da função de correlação foram calculados e depois analisados.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Vertogen and W. H. de Jeu, Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals, (Springer-Verlag, Germany, 1988).
- [2] G. F. Mazenko, Fluctuations, Order and Defects (Wiley, USA, 2003).
- [3] H. B. Callen , Thermodynamics and An Introcution to Thermostatistics 2nd ed. (John Wiley & Sons, 1995).
- [4] E. F. Gramsbergen, L. Longa and W. H. de Jeu, Physics Reports. 135, 196 (1985).
- [5] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [6] J. Cardy, Scaling and Renormalization in Statistical Physics (Cambridge University Press, United Kingdom, 2000).
- [7] S. L. A. de Queiroz, Rev. Bras. Ens. Fis. 22, 339 (2000).
- [8] J. Cohen, <http://www.guava.physics.uiuc.edu/cohen.pdf>.
- [9] J. Thoen, Phys. Rev. A, 37, 1754 (1988).
- [10] D. C Wright and N. D. Mermin, Rev. Mod. Phys. 61, 385 (1989).
- [11] R. N Kleiman, D. J. Bishop, R. Pindak and P. Taborek, Phys. Rev. Let. 53, 2137 (1984).
- [12] P. G. de Gennes and J. Prost, The Physics of Liquid Crystals 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [13] S. Meiboom, J. P. Sethna, W. P. Anderson e W. F. Brinkman, Phys. Rev. Let. 46, 1216 (1981)

- [14] R. Memmer, John von Neumann Institute for Computing Symposium 2001. 9, 325-334 (2002)
- [15] D. Landau, Statistical Physics (Cambridge University Press, United Kingdom, 2000).
- [16] W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials (Gordon and Breach, New York, 1980).
- [17] W. J. Maciel, Hidrodinâmica e Ventos Estelares: Uma Introdução (Edusp, São Paulo, 2005).
- [18] M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics (Oxford University Press, New York, 1986).