



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANDREZZA STEUDEL

**DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS
NEMÁTICOS**

Londrina
2011

ANDREZZA STEUDEL

**DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS
NEMÁTICOS**

Tese apresentada ao programa de Doutorado em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, com o requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho.

Londrina
2011

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S842d Steudel, Andrezza.

Difusividade térmica em cristais líquidos nemáticos / Andrezza Steudel. – Londrina, 2011.

86 f. : il. + anexos no final da obra.

Orientador: Manuel Simões Filho.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Cristais líquidos nemáticos – Teses. 3. Anisotropia – Teses. 4. Difusividade térmica – Teses. I. Simões Filho, Manuel. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 532.783

ANDREZZA STEUDEL

DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Tese apresentada ao programa de Doutorado em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, com o requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador Prof. Dr. Manuel Simões Filho -
UEL – Londrina - PR

Profa. Dra. Suhaila Maluf Shibli
USP – São Paulo - SP

Prof. Dr. Antonio José Palangana
UEM – Maringá - PR

Profa. Dra. Sandra Mara Domiciano
UTFPR – Londrina - PR

Prof. Dr. Antonio Edson Gonçalves
UEL – Londrina - PR

Londrina, 28 de abril de 2011

Para o amor da minha vida, José Antônio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu estimado orientador, Prof. Dr. Manuel Simões Filho, cujos preciosos ensinamentos permitiram a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Waldemar e Adelângela, pelo imenso amor e apoio de sempre.

Agradeço à minha querida irmã, Alessandra, pelo afeto e por suas fervorosas orações.

Agradeço ao meu amado José Antônio, por ter me estimulado a realizar este doutorado, e pela força e coragem que sempre me transmitiu.

Agradeço aos meus queridos amigos, pelo carinho e com panheirismo, em especial: David, Kleber, Natália, Adriana, Sandra, Fernando, Ricardo Alexandre, Ricardo Gobato, Rafael e Vinícius.

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço à CAPES, cujo financiamento possibilitou a realização do meu doutorado.

“Nós somos uma maneira do Cosmos conhecer a si mesmo”

Carl Sagan.

STEUDEL, Andrezza. **Difusividade térmica em cristais líquidos nemáticos**. 2011. 86 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

RESUMO

Neste trabalho, apresentaremos um estudo teórico e experimental acerca da anisotropia da difusividade térmica em cristais líquidos nemáticos. Para tanto, faremos uso da transformação conforme de Baalss-Hess [1] com o intuito obter uma equação livre de parâmetros ajustáveis, a qual descreverá a anisotropia da difusividade térmica nesses materiais. Os resultados obtidos em nossa previsão teórica serão comparados com dados experimentais. Através desse estudo, confirmaremos evidências experimentais já conhecidas, as quais indicam que a difusividade térmica será maior na direção do diretor do que na direção perpendicular a ele. Porém, nosso estudo mostrará que esse comportamento será válido apenas para fases nemáticas calamíticas, pois, para fases nemáticas discóticas, nossa teoria indicará a ocorrência da situação contrária, ou seja, nesse caso a difusividade térmica será maior na direção perpendicular ao diretor. Apresentaremos os dados experimentais que darão suporte a essa previsão teórica. Os dados compreendem fases liotrópicas nemáticas discóticas e calamíticas e uma fase termotrópica nemática.

Palavras-chave: Cristais líquidos nemáticos. Difusividade térmica. Transformação conforme.

STEUDEL, Andrezza. **Difusividade térmica em cristais líquidos nemáticos**. 2011. 86 p. Thesis de Doutorado (Doctorate in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

ABSTRACT

In this work, we will present a theoretical and experimental study about the anisotropy of the thermal diffusivity in nematic liquid crystals. To do that, we will use the Baalss-Hess conformal transformation [1] with the intention to obtain a free of adjustable parameters equation, which will describe the anisotropy of the heat diffusion in these materials. The results obtained in our theoretical prediction will be compared with experimental data. Through this study, we will confirm the widely known experimental evidences, which indicate that the thermal diffusivity is larger in the director direction than in the one perpendicular to it. Nevertheless, our study will show that this behavior will just be valid for calamitic nematic phases, since to discotic nematic phases, our theory will indicate the occurrence of the contrary situation, that is, in this case the thermal diffusivity will be larger in the perpendicular direction to the director. We will present the experimental data that will give support to this theoretical prediction. The data comprehend the calamitic and discotic nematic lyotropic phases.

Keywords: Nematic liquid crystals. Thermal diffusivity. Conformal transformation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1	– Representação das fases sólida, líquido cristalina e líquida.	16
Figura 2-2	– Diagrama de fase do benzoato de colesterila.....	18
Figura 2-3	– Cristal líquido visto em microscópio óptico de luz polarizada.	18
Figura 2-4	– Representação da forma das moléculas de cristais líquidos termotrópicos calamíticos, as quais podem ser aproximadas por elipsóides prolatos.	20
Figura 2-5	– Representação da forma das moléculas de cristais líquidos termotrópicos discóticos, as quais podem ser aproximadas por elipsóides oblatos.....	20
Figura 2-6	– Exemplo de estrutura formada por moléculas anfífilicas, denominadas micelas, constituintes básicos dos cristais líquidos liotrópicos.	21
Figura 2-7	– Outras estruturas formadas por moléculas anfífilicas, que também constituem fases liotrópicas: (a) lamelas; (b) tubos.....	21
Figura 2-8	– Representação do ordenamento dos grãos em cristais líquidos nemáticos calamíticos.....	22
Figura 2-9	– Representação do ordenamento dos grãos em cristais líquidos nemáticos discóticos.	23
Figura 2-10	– Representação da fase nemática biaxial.	24
Figura 2-11	– Representação da fase colestérica.....	24
Figura 2-12	– Representação da fase esméctica A.....	27
Figura 2-13	– Representação da fase esméctica C.....	27
Figura 2-14	– Representação da fase esméctica B.....	27
Figura 2-15	– Arranjos moleculares das fases colunares: (a) hexagonal; (b) retangular; (c) oblíqua.	28
Figura 2-16	– Secção transversal de mesofases liotrópicas: (a) fase lamellar; (b) fase hexagonal.....	44
Figura 4-1	– Condutividade térmica para o 5CB [10].....	31

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	11
Capítulo 2 – OS CRISTAIS LÍQUIDOS	16
2.1 Tipos de cristais líquidos	19
2.1.1 Estrutura e Classificação das Meofases Termotrópicas	21
2.1.2 Estrutura e Classificação das Meofases Liotrópicas.....	28
Capítulo 3 – PARÂMETRO DE ORDEM	31
3.1 Aproximação Macroscópica	32
3.2 Relação entre as Aproximações Macroscópica e Microscópica.....	34
Capítulo 4 – CONDUÇÃO DE CALOR	37
4.1 Condução de Calor em um Meio Isotrópico.....	38
4.2 Condução de Calor em um Meio Anisotrópico	43
Capítulo 5 – A GEOMETRIA DO GRÃO NEMÁTICO	45
5.1 O Grão Microscópico	45
5.2 O Grão Termalizado	48
Capítulo 6 – A TRANSFORMAÇÃO CONFORME DE BAALSS E HESS	53
6.1 A Transformação Conforme	53
6.2 Geometria na Métrica	57
Capítulo 7 – DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS	61
7.1 Abordagem Macroscópica para a Aproximação da Deformação do Grão	62
7.2 Discussões e Resultados	65
Capítulo 8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS	70

APÊNDICES	75
APÊNDICE A – A Técnica Z-Scan	75
APÊNDICE B – Artigo Publicado	81

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos constituem uma classe de líquidos que apresentam um comportamento anisotrópico em relação às suas propriedades termodinâmicas. Essas anisotropias constituem um dos admiráveis fenômenos encontrados na natureza e cobrem um grande leque de propriedades, tais como viscosidade, elasticidade, birefringência, permissividade elétrica, susceptibilidade magnética, difusão, difusividade térmica, etc. Tais propriedades são funções do grau de alinhamento apresentado pelos grãos anisotrópicos que constituem os cristais líquidos nemáticos (moléculas para termotrópicos e micelas para liotrópicos) e, sendo assim, uma forma simples de se compreender a origem das anisotropias nas propriedades termodinâmicas nemáticas é atribuir justamente à anisotropia microscópicas dos seus grãos a causa das anisotropias que são observadas em escala macroscópica. Nesse trabalho, ao utilizarmos a expressão "geometria do grão", estamos nos referindo à geometria que a micela/molécula nemática adquire sob vibração térmica. Embora esse conceito não seja usual na teoria de CLNs, mostraremos adiante que ele aparece naturalmente da teoria de parâmetro de ordem para CLNs de de Gennes [2].

Desde os primórdios da termodinâmica e ciência dos materiais, os fenômenos térmicos, tais como calor específico, condutividade térmica, expansão térmica e efeitos termoelétricos, tem sido bastante estudados. Porém, no que concerne aos fluidos complexos, como os cristais líquidos nemáticos, o estudo de tais fenômenos térmicos não é muito comum. Por exemplo, em relação ao comportamento da difusividade térmica nesses materiais, que será o tema do nosso estudo no presente trabalho, são poucos os dados experimentais conhecidos até hoje [3-12].

Experimentos realizados com cristais líquidos nemáticos demonstraram que a difusividade térmica, uma das propriedades mais desafiadoras desses materiais, apresenta um comportamento anisotrópico. No entanto, ainda não há uma teoria de difusividade térmica para esses materiais que esteja completamente estabelecida, salvo para poucos modelos específicos [13, 14].

Assim, no intuito de desenvolver uma teoria acerca da origem microscópica das anisotropias observadas macroscopicamente em CLNs, Hess e Baals assumiram que, se imaginarmos uma maneira pela qual as moléculas desses líquidos possam ser deformadas continuamente até que se tornem esféricas, seria observada uma correspondente redução das anisotropias macroscópicas, até desaparecerem. Ou, seguindo o caminho inverso, se as moléculas esféricas idealizadas de um líquido pudessem ser deformadas continuamente até tornarem-se elipsoidais, tal como uma molécula nemática idealizada, as propriedades físicas macroscópicas transformar-se-iam naquelas observadas em cristais líquidos nemáticos. Essa é a idéia fundamental da hipótese da transformação conforme de Baals-Hess, que foi originalmente aplicada ao estudo de viscosidade dos CLN [1] e, mais tarde, aplicada ao estudo de difusão [13] e elasticidade [14] com excelentes resultados.

Baals e Hess assumiram também que tais deformações moleculares não poderiam ser efetivamente realizadas em laboratório, mas sim, somente foram conjecturadas no intuito de obter uma transformação matemática na qual a física de um

fluido anisotrópico poderia ser escrita em termos da física de um líquido isotrópico. Entretanto, mostraremos aqui que é possível sim realizar experimentalmente essa deformação.

Em nosso trabalho, o objeto de estudo será a difusividade térmica, fenômeno para o qual a aproximação HB fornece resultados novos e inquestionáveis. Mesmo sendo esperado que a condução de calor em CLNs seja anisotrópica, faltava ainda uma explanação quantitativa detalhada para esse fenômeno. Devido a observações repetidas do mesmo padrão em resultados de medidas de difusividade térmica, acreditava-se que a anisotropia da condução de calor em cristais líquidos nemáticos (CLN) seria maior na direção do diretor do que na direção perpendicular a ele [3].

Mostraremos que a aproximação HB fornece uma explicação muito precisa a este fato, além de prever a condição na qual essa regra será quebrada: uma fase liotrópica nemática calamítica sendo substituída por uma fase nemática discótica. Veremos que essa previsão é uma consequência do fato de que a razão entre a difusividade térmica ao longo das duas direções moleculares principais é proporcional à excentricidade do grão que constitui a fase nemática. Por consequência, temos que qualquer modificação na forma da micela será imediatamente detectada na difusividade térmica, sendo que essa é justamente a conjectura feita por Baalss e Hess.

Nesse trabalho, então, temos como objetivos fornecer os fundamentos teóricos desse modelo, apresentar um exemplo experimental onde a conjectura de HB pode ser explicitamente observada e examinar o caso de uma medida experimental onde a difusividade térmica ao longo da direção perpendicular ao diretor é maior do que ao longo da direção perpendicular a ele. Com isso, demonstraremos aqui que, realmente, a difusividade térmica em CLNs alinhados está diretamente relacionada com a forma anisotrópica de suas moléculas/micelas [14].

Para tanto, no capítulo 2, faremos uma explanação acerca do que são os cristais líquidos e suas classificações.

No capítulo, 3 apresentaremos a definição de parâmetro de ordem, bem como a relação entre os parâmetros de ordem macroscópico e microscópico.

Faremos uma revisão, no capítulo 4, acerca da condução de calor em líquidos, deduzindo a expressão para a condução de calor em um fluido isotrópico, que é justamente a equação de partida para o desenvolvimento do nosso trabalho, que tem como objetivo encontrar uma expressão para a condução de calor em fluidos anisotrópicos.

No capítulo 5 faremos um estudo sobre a geometria do grão nemático, abordando primeiramente o grão nemático microscópico e na seqüência o grão nemático termalizado.

O capítulo 6 será destinado a apresentação da transformação conforme de Baalss-Hess, a qual constitui a base para o desenvolvimento da nossa teoria de difusividade térmica em cristais líquidos nemáticos e que nos conduziu a novos resultados.

No capítulo 7 apresentaremos a abordagem macroscópica para a aproximação da deformação do grão, e através dela obteremos a expressão para a anisotropia da difusividade térmica em cristais líquidos nemáticos, a qual estará respaldada em dados experimentais.

Em suma, para o completo entendimento desse caminho, partiremos dos fundamentos que levam à obtenção da expressão geral da condução de calor em líquidos, e então, mediante uma abordagem macroscópica, aplicaremos a transformação conforme de Baalss-Hess diretamente na expressão macroscópica para a condutividade térmica em líquidos, o que nos conduzirá a uma equação para a anisotropia da difusividade térmica em termos da excentricidade microscópica do grão nemático, representada por \hat{e} , que é um parâmetro efetivo da teoria, representando uma quantidade microscópica genuína do sistema.

Tal resultado é impressionante, pois possibilita a medida de quantidades microscópicas do sistema através de medidas macroscópicas. Uma das conseqüências principais da teoria de difusividade térmica aqui desenvolvida é que ela fornece as medidas de $\hat{\epsilon}$, o que foi feito efetivamente.

Finalmente, no capítulo 8, apresentaremos as considerações finais e conclusões.

Capítulo 2

OS CRISTAIS LÍQUIDOS

Em geral, aprendemos que a matéria pode se apresentar apenas em três estados: o sólido, o líquido e o gasoso. Porém, em determinados materiais orgânicos, ocorrem transições que são intermediárias entre o sólido e o líquido, constituindo fases distintas das usuais, que por esse motivo são chamadas de fases mesomórficas (do grego Mesos Morphe, o que significa "entre dois estados"). Tais fases apresentam propriedades mecânicas e de simetria que estão entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, sendo assim denominados de cristais líquidos [2].

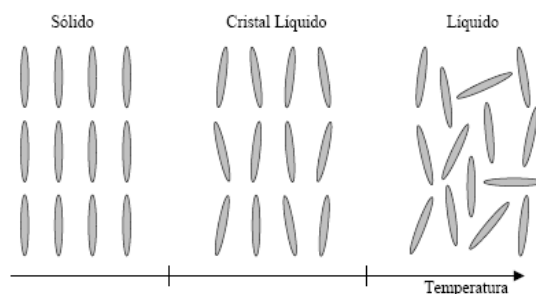


Figura 2-1. Representação das fases sólida, líquido cristalina e líquida.

Os átomos ou moléculas que constituem um sólido cristalino apresentam ordem translacional de longo alcance, ou seja, permanecem em certos pontos específicos na rede cristalina, e podem até mesmo apresentar ordem orientacional, com seus eixos moleculares apontando em determinadas direções. Já os constituintes básicos de um líquido isotrópico não apresentam nem ordem posicional nem ordem orientacional de longo alcance, movendo-se de forma aleatória e sem que seus eixos moleculares apresentem ordenamento algum. Sendo assim, qualquer que seja a direção observada, suas propriedades são as mesmas.

No caso dos cristais líquidos, além das moléculas exibirem ordem orientacional, em certos casos também poderá haver ordem posicional. Essa configuração resulta em anisotropias nas suas propriedades termodinâmicas, características de sólidos cristalinos, tais como anisotropia na viscosidade, elasticidade, permissividade elétrica, susceptibilidade magnética, difusividade térmica e birrefringência. Por outro lado, assim como em líquidos isotrópicos, os cristais líquidos apresentam propriedades mecânicas como fluidez, tomando a forma do recipiente que o contém [15-17]. O arranjo molecular dos estados sólido, líquido cristalino e líquido está representado na Figura 2-1.

Os materiais capazes de formar o estado líquido cristalino apresentam moléculas orgânicas de formato altamente anisotrópico, ou seja, assim como bastões, discos, bananas ou caixa de fósforos.

Dependendo da estrutura molecular detalhada, o sistema pode passar por uma ou mais mesofases antes de ser transformado em um líquido isotrópico. Transições para esses estados intermediários podem ser levadas por meio de processos puramente térmicos (mesomorfismo termotrópico) ou pela influência de solventes (mesomorfismo liotrópico) [15].

A descoberta dos materiais líquido-cristalinos data de 1888 e é atribuída ao químico e botânico austríaco Friedrich Reinitzer. Ao realizar experimentos com benzoato de colesterila, derivado do colesterol da cenoura, ele observou a existência de, por assim dizer, dois pontos de fusão: quando a amostra foi aquecida a $145,5^{\circ}\text{C}$, esta se fundiu em um líquido turvo, e ao atingir $178,5^{\circ}\text{C}$, tornou-se transparente (Figura 2-2). Além disso ele observou o mesmo fenômeno de mudança de cor que foi descrito anteriormente por cientistas que estudavam derivados de colesterol.

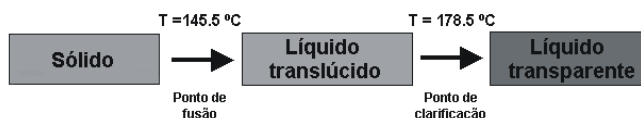


Figura 2-2. Diagrama de fase do benzoato de colesterila.

Então, Reinitzer enviou amostras ao físico e cristalógrafo alemão Otto Lehmann, que utilizando-se de um microscópio óptico de luz polarizada observou que tal líquido apresentava características ópticas de cristais, e por isso denominou-o de cristal líquido (Figura 2-3).[18, 19].

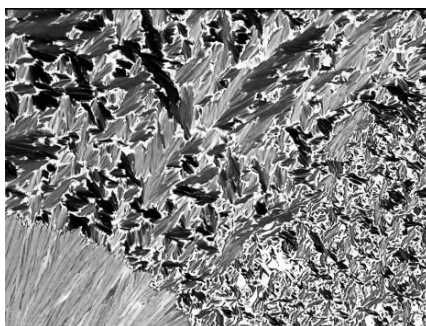


Figura 2-3. Cristal líquido visto em microscópio óptico de luz polarizada.

As propriedades características dos cristais líquidos, bem como seus diversos tipos de moléculas e configurações, conferem a esses materiais uma gama extensa de interesses científicos e aplicações tecnológicas.

A utilização mais conhecida no que concerne à sua aplicação tecnológica é na fabricação de displays de relógios, calculadoras, telefones, câmeras, telas de computador, televisão, dentre outras [18, 19]. Além disso, outro exemplo interessante é a utilização dos liotrópicos no preparo de fármacos e cosméticos.

Recentemente, descobriu-se que o estudo dos cristais líquidos também se aplica à resolução de problemas de cosmologia, relatividade geral e buracos negros, um exemplo dessa possibilidade foi feito por M. Simões e M. Pazetti, em seu artigo *Liquid-crystals cosmology*, onde é mostrada a similaridade existente entre as equações de campo gravitacional (descritas pela relatividade geral) e as equações que descrevem as texturas em cristais líquidos nemáticos [22].

2.1 Tipos de Cristais Líquidos

Os cristais líquidos são classificados tanto de acordo com os parâmetros que levam à sua obtenção, como também à forma e os arranjos constituídos pelos seus grãos.

Basicamente, as duas grandes categorias em que podemos dividi-los são a dos cristais líquidos termotrópicos e a dos cristais líquidos liotrópicos.

Os cristais líquidos termotrópicos são materiais compostos por substâncias puras ou misturas de moléculas [16], em que a transição líquido-cristalina ocorre mediante variação de temperatura e pressão [18, 19]. Exemplos de materias que formam essas fases são: PAA, colesterol, esters, etc [2].

As moléculas constituintes da maior parte dos termotrópicos se apresentam na forma de bastões, ou seja, são elipsóides prolatos, denominados de calamíticos (Figura 2-4). No entanto, também há os termotrópicos formados por moléculas que se apresentam na forma de discos, ou seja, elipsóides oblatos, denominados de discóticos (Figura 2-5).

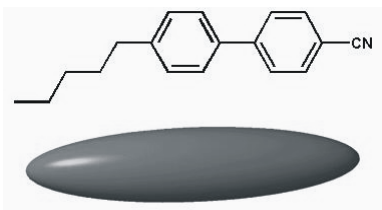


Figura 2-4. Representação da forma das moléculas de cristais líquidos termotrópicos calamíticos, as quais podem ser aproximadas por elipsóides prolatos.

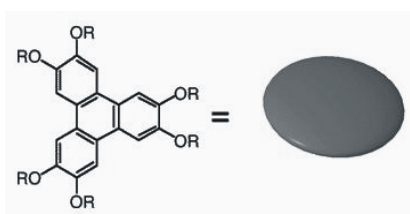


Figura 2-5. Representação da forma das moléculas de cristais líquidos termotrópicos discóticos, as quais podem ser aproximadas por elipsóides oblatos.

Os cristais líquidos liotrópicos são materiais compostos por misturas de substâncias, constituídos pela combinação de uma molécula anfifílica e um solvente, formando agregados na forma de micelas (Figura 2-6), lamelas (Figura 2-7(a)), tubos (Figura 2-7(b)), etc, sendo que nesse caso a transição líquido cristalina ocorre mediante a variação de concentração dos seus constituintes [18, 19], em condições ideais de temperatura e pressão. Exemplos de materiais que formam essa fase são os sabões e vários fosfolípídeos [18, 19].

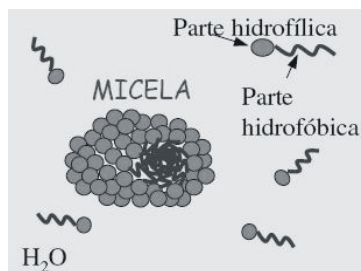


Figura 2-6. Exemplo de estrutura formada por moléculas anfifílicas, denominadas micelas, constituintes básicos dos cristais líquidos liotrópicos.

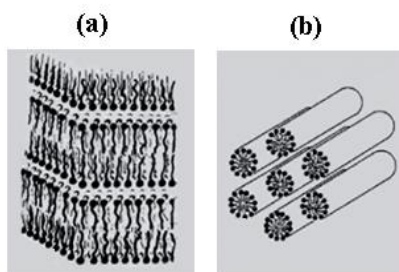


Figura 2-7. Outras estruturas formadas por moléculas anfifílicas, que também constituem fases liotrópicas: (a) lamelas; (b) tubos.

2.1.1 Estrutura e Classificação das Mesofases Termotrópicas

De acordo com cristalógrafo francês Georges Friedel, que no extenso artigo “Os estados mesomorfos da matéria”, publicado no ano de 1922, sintetizou todas as observações feitas até aquela época sobre cristais líquidos [17], esses materiais podem ser classificados como nemáticos, esméticos e colestéricos.

A fase nemática pode ser uniaxial ou biaxial. Constitui o ordenamento mais simples que pode ser obtido. Nesse caso, assim como em um líquido isotrópico, os centros de massa dos grãos nemáticos estão distribuídos de forma completamente aleatória, ou seja, há a ausência de ordem posicional de longo alcance. Porém, seus grãos se mantêm orientados, apresentando seus eixos de simetria aproximadamente paralelos [15], ou seja, existe uma determinada ordem orientacional de longo alcance.

No que diz respeito à fase nemática uniaxial, ela pode ser formada tanto de grãos calamíticos (Figura 2-8), como discóticos (Figura 2-9), constituindo com isso as fases nemática calamítica (N_C) e nemática discótica (N_D). Tal uniaxialidade se traduz no fato de que os eixos de simetria dos seus grãos apresentam-se alinhados segundo uma única direção preferencial, denominada de diretor, o qual é representado pelo vetor \vec{n} .

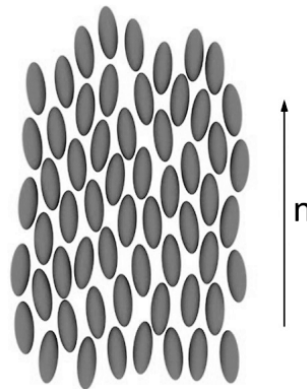


Figura 2-8. Representação do ordenamento dos grãos em cristais líquidos nemáticos calamíticos.

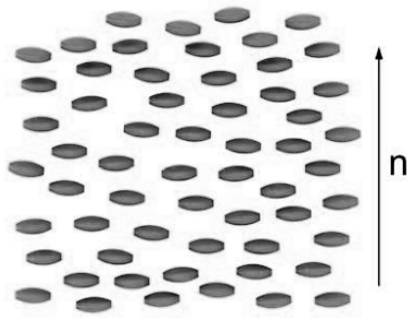


Figura 2-9. Representação do ordenamento dos grãos em cristais líquidos nemáticos discóticos.

O referido ordenamento resulta na obtenção das mesmas propriedades físicas ao longo de qualquer direção perpendicular ao diretor \vec{n} . Assim, se considerarmos o índice de refração, temos que na fase nemática uniaxial ele apresenta um determinado valor perpendicularmente a \vec{n} , e um valor diferente paralelamente a \vec{n} , propriedade denominada de birrefringência.

A fase nemática biaxial (N_B), por sua vez, é formada por grãos com formato aproximado de caixas de fósforos, denominados de ortorrômnicos. Nesse caso, existem flutuações orientacionais em torno dos três eixos de simetria, as quais não são suficientes para degenerar um deles em um único eixo de simetria, conforme está representado na Figura 2-10.

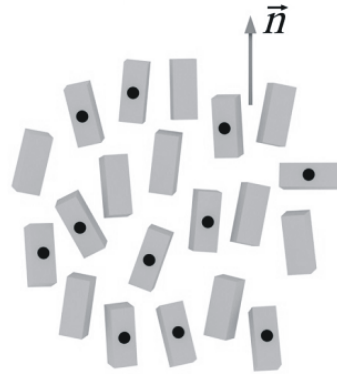


Figura 2-10. Representação da fase nemática biaxial.

Os nemáticos biaxiais apresentam três índices de refração diferentes, segundo as suas três direções ortogonais no espaço, e constituem o único exemplo de líquido a apresentar tal propriedade [16].

Apresentando o mesmo tipo de moléculas de um nemático, mas com o diretor adquirindo um padrão helicoidal através da amostra, temos o cristal líquido nemático colestérico (Figura 2-11). Esta denominação se deve ao fato de que grande parte das moléculas que constituem este estado são associadas ao colesterol [18, 19].

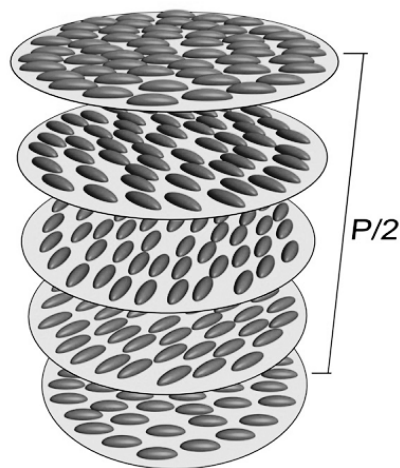


Figura 2-11. Representação da fase colestérica.

Tal estrutura helicoidal apresenta um passo de hélice característico, também denominado pitch (P). O padrão em espiral dos colestéricos resulta em propriedades ópticas particulares, assim como a reflexão seletiva de luz circularmente polarizada [15].

O passo da hélice e o comprimento de onda da luz refletida são matematicamente relacionados, além do que o passo é sensível à temperatura do material. Tal fato faz com que os colestéricos se prestem perfeitamente à fabricação de termômetros: ao entrar em equilíbrio térmico com uma superfície de contato, o colestérico ajusta seu passo à temperatura da superfície, permitindo a reflexão de somente uma componente da luz branca incidente no termômetro.

Uma das aplicações desses termômetros é na avaliação da temperatura corporal em regiões extensas do corpo humano, no intuito de identificar tanto regiões de baixa circulação sanguínea, as quais apresentarão baixa temperatura, como a de identificar a presença de alta vascularização, o que pode indicar a presença de tumores, que por sua vez apresentarão uma temperatura mais elevada [16].

Nos sistemas colestéricos, podemos destacar as denominadas *blue phases*, as quais surgem em sistemas colestéricos de pitch muito pequenos, menores que 5.000Å . Tais fases ocorrem num intervalo muito estreito de temperatura, geralmente em torno de 1°C , entre a fase líquido-cristalina colestérica e a fase líquida isotrópica.

A primeira observação das *blue phases* foi descrita por Reinitzer em sua carta a Lehmann, na qual ele explicou que ao resfriar a fase líquida do benzoato de colesterila apareciam os fenômenos azul e violeta, os quais desapareciam rapidamente, deixando a substância turva, porém líquida. Embora Lehmann a tenha reconhecido como uma fase estável, só na década de 70 foi efetivamente aceito que as *blue phases* são fases termodinamicamente distintas [15].

Existem três fases específicas no que diz respeito às *blue phases*. Elas são conhecidas como BP I, B II e BP III, ocorrendo nessa ordem, considerando-se a temperatura crescente. Todas elas são opticamente ativas, mas são isotrópicas. Podem ter outras cores além do azul, mas são referidas dessa forma apenas por questões históricas.

Com base nas observações das reflexões ópticas de Bragg e outros estudos, constatou-se que a fase I (BP I) é uma rede cúbica de corpo centrado, que a fase II (BP II) é uma rede cúbica simples e que a BP III é provavelmente amorfa. Por outro lado, tem-se que a BP III pode ser quase-cristalina. As estruturas cúbicas das fases BP I e BP II foram obtidas por Onusseit e Stegemeyer e outros, e diagramas ópticos de Kossel confirmaram a sua simetria [15].

Percebeu-se, ainda, que a estrutura helicoidal do colestérico não pode ser deformada continuamente para produzir uma rede cúbica sem que ocorram defeitos. Assim, BP I e BP II são exemplos únicos na natureza de redes tridimensionais regulares compostas por linhas de disclinações.

A ocorrência de *blue phases* também pode ser descrita nos termos da teoria de Landau, sendo que o parâmetro de ordem pode ser expressado como séries de Fourier. Os cálculos mostram, por fim, que as *blue phases* podem ser estruturas cúbicas estáveis de corpo-centrado, ou ainda estruturas cúbicas simples, ou mesmo podem compor uma fase hexagonal na presença de um campo elétrico [15].

Outra classificação referente às mesofases termotrópicas é a dos cristais líquidos esméticos, na qual além de alguma ordem orientacional há também certo grau de ordem posicional, pois os grãos tendem a arranjar-se em camadas, com seus eixos de simetria posicionados perpendicularmente às camadas.

Os centros de massa dos grãos apresentam, em cada camada, uma ordem semelhante a de um líquido isotrópico. Por outro lado, perpendicularmente às camadas, os centros de massa dos grãos apresentam uma ordem posicional de longo alcance.

Pode-se dizer, portanto, que nessa configuração “um sólido cristalino unidimensional coexiste com um líquido isotrópico bi-dimensional” [16].

Há dois tipos principais de fase esmética: o esmético A e o esmético C. No esmético A, as moléculas estão arranjadas perpendicularmente às camadas, como pode ser observado na Figura 2-12. No esmético C, o diretor se mantém inclinado de um ângulo θ relativamente à normal às camadas (Figura 2-13). Mais um exemplo é o esmético B, em que há ordem posicional nos planos esméticos, onde em média cada grão está rodeado por seis outros, posicionados nos vértices de um hexágono (Figura 2-14) [18, 19].

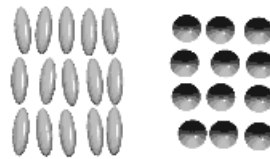


Figura 2-12. Representação da fase esmética A.



Figura 2-13. Representação da fase esmética C



Figura 2-14. Representação da fase esmética B

Dentro da categoria dos cristais líquidos discóticos, além da fase nemática acima mencionada, ainda podemos destacar as fases colunares. Nesse caso, os grãos se organizam em colunas, as quais são paralelas entre si e formam redes bi-dimensionais com arranjos do tipo hexagonal (Figura 2-15(a)), retangular (Figura 2-15(b)) ou oblíquo ((Figura 2-15(c)) [17].



Figura 2-15. Arranjos moleculares das fases colunares: (a) hexagonal; (b) retangular; (c) oblíqua.

Assim como em um líquido isotrópico, as moléculas discóticas podem mover-se livremente dentro de cada coluna, no entanto, as colunas ocupam posições determinadas em relação às outras.

Ainda para os discóticos, além das fases nemáticas e colunares, também foi identificada a fase colestérica [15].

2.1.2 Estrutura e Classificação das Mesofases Liotrópicas

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por dois ou mais componentes, sendo que, em geral, um dos componentes é a água e o outro componente é anfifílico, que consiste de um grupo de cabeças polares ligados a uma ou mais cadeias hidrocarbônicas longas [15]. As cabeças polares são hidrofílicas, ou seja, se ligam à água, enquanto que as cadeias hidrocarbônicas são hidrofóbicas, quer dizer, repelem a água.

Um exemplo desse efeito são os fosfolípidos, os quais são os principais componentes da membrana celular, onde uma parte da molécula é hidrofóbica e a outra parte é hidrofílica [17].

Alterando a temperatura, pressão e a concentração dos diferentes componentes da mistura, obtemos diferentes propriedades mesomórficas [16]. Na Figura 2.16 encontram-se exemplos de arranjos moleculares dos liotrópicos, do tipo lamelar e a hexagonal. No entanto, existem muitas variações dessas estruturas.

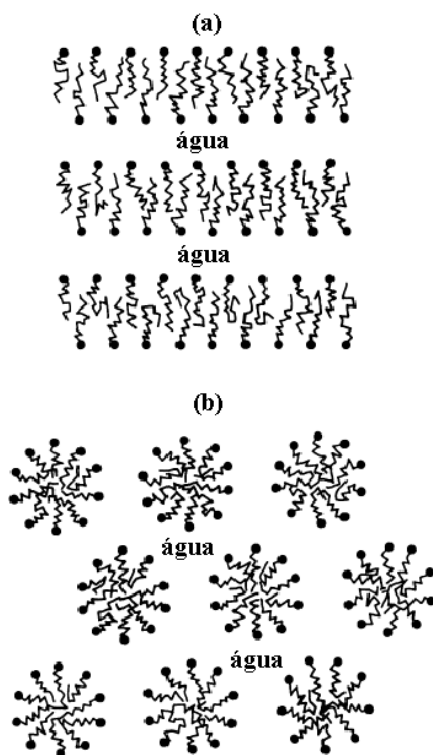


Figura 2-16. Secção transversal de mesofases liotrópicas:

(a) fase lamellar; (b) fase hexagonal.

Na fase lamellar, a água fica encapsulada entre as cabeças polares de camadas adjacentes, enquanto que as caudas hidrocarbônicas permanecem em um meio não-polar (Figura 2-16(a)).

As camadas, na fase isotrópica cúbica, apresentam-se na forma esférica, com as cabeças polares permanecendo na parte externa da esfera e as cadeias hidrocarbônicas permanecendo no seu espaço interno. Nesse caso, as esferas dispõem-se em um arranjo cúbico de corpo centrado, com o espaço entre as unidades preenchido com a água.

Na fase hexagonal, as camadas apresentam-se em uma forma cilíndrica, as quais ficam dispostas paralelamente umas às outras, formando um arranjo hexagonal (Figura 2-16(b)) de forma bastante semelhante à fase colunar em discóticos.

Uma solução de micelas alongadas pode desenvolver um ordenamento do tipo nemático se a concentração for alta o suficiente para isso. A unidade fundamental, em sua forma, é muito semelhante a uma única molécula calamítica. Esse fato faz com que nemáticos termotrópicos e liotrópicos apresentem um comportamento macroscópico idêntico, ou seja, os mesmos defeitos, as mesmas propriedades ópticas e reológicas, etc [17]. Podem ser conduzidas transições a partir de qualquer uma das mesofases diretamente para soluções isotrópicas, em condições adequadas de temperatura.

A ocorrência da fase liotrópica é abundante na natureza, estando presente em sistemas vivos. Apresentam estruturas de grande complexidade e muito ainda falta para serem completamente conhecidas. Suas propriedades físico-químicas permitem diversas aplicações tecnológicas, como nas áreas de cosméticos, sabões, alimentação, restauração de óleo cru e produção de detergentes [15, 16].

Capítulo 3

PARÂMETRO DE ORDEM

Vimos que a fase nemática é constituída por grãos que tendem a alinhar-se na mesma direção, embora seus centros de massa apresentem-se distribuídos aleatoriamente, tal como um líquido isotrópico. A direção preferencial de orientação dos grãos é representado pelo vetor unitário \hat{n} , denominado de diretor [17].

Assim, temos que a fase nemática apresenta-se mais ordenada do que um líquido isotrópico a alta temperatura e esse ordenamento pode ser quantificado por meio do que chamamos de parâmetro de ordem (Q). Na fase menos simétrica, que corresponde ao CLN, temos $Q \neq 0$; já para uma fase simétrica, que corresponde ao líquido isotrópico, temos $Q = 0$.

A escolha conveniente de um parâmetro de ordem é tarefa simples em determinados sistemas físicos. Um exemplo disso é a transição da fase líquida para a gasosa, em que o parâmetro de ordem pode ser tomado como a diferença de densidade entre essas fases, resultando em um Q escalar. Já no caso de um ferromagneto, o parâmetro de ordem é justamente a magnetização \mathbf{M} ; sendo este um vetor com três componentes independentes M_α .

Em se tratando de um material nemático, tal escolha não é tão óbvia, sendo necessária a realização de alguns procedimentos mais criteriosos [2, 24].

3.1 Aproximação Macroscópica

Uma das formas de se distinguir uma mesofase nemática de um líquido isotrópico é através das medidas de suas propriedades tensoriais macroscópicas, as quais, em CLNs, apresentam um comportamento anisotrópico. O parâmetro de ordem macroscópico é obtido justamente através de medidas dessas propriedades anisotrópicas, como por exemplo a constante dielétrica, o índice de refração, a susceptibilidade magnética, etc. Aqui, definiremos o parâmetro de ordem macroscópico a partir da susceptibilidade magnética χ . Com esse intuito, vamos iniciar apresentando a forma da relação entre o momento magnético \mathbf{M} e o campo \mathbf{H} , dada por

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta \quad (3.1)$$

sendo que $\alpha, \beta = x, y, z$ e $\chi_{\alpha\beta}$ são as componentes do tensor susceptibilidade χ .

O tensor χ é simétrico no caso de um campo \mathbf{H} estático e, na fase isotrópica, isso leva a

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta} \quad (3.2)$$

Em se tratando de uma fase uniaxial e considerando o diretor paralelo ao eixo z , pode-se escrever χ na seguinte forma diagonal

$$\chi = \begin{vmatrix} \chi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{vmatrix} \quad (3.3)$$

sendo que χ_{\parallel} e χ_{\perp} são, respectivamente, as componentes da susceptibilidade magnética paralela e perpendicular ao eixo de simetria das moléculas, o qual é, em média, paralelo ao diretor $\hat{\mathbf{n}}$ [2].

Ao compararmos as Eq. (3.2) e (3.3), temos que as condições necessárias para se obter o parâmetro de ordem macroscópico são satisfeitas pela parte anisotrópica da susceptibilidade magnética:

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \quad (3.4)$$

Com isso, pode-se definir um tensor parâmetro de ordem \mathbf{Q} , como:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\chi_{\alpha\beta}}{\Delta\chi_{\max}} \quad (3.5)$$

sendo $\Delta\chi_{\max}$ a anisotropia máxima que pode ser observada em uma fase nemática perfeitamente ordenada. Esta definição representa uma escolha simples para um parâmetro de ordem que leva em consideração as propriedades de simetria das fases.

Em casos gerais, \mathbf{Q} é um tensor simétrico de segunda ordem, apresentando cinco elementos independentes. Com isso, pode-se encontrar um sistema de referência em que ele seja diagonal, sendo que seus elementos diagonais serão os autovalores de \mathbf{Q} , e assim

$$\mathbf{Q} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x-y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

No caso de um nemático biaxial, tal parametrização permite que os três autovalores sejam diferentes quando $x \neq 0$ e $y \neq 0$.

Para um nemático uniaxial obteremos $x \neq 0$ e $y = 0$, já para a fase isotrópica temos que $x = y = 0$.

Já no caso de um sistema de referência arbitrário, em termos dos parâmetros x e y , temos que $Q_{\alpha\beta}$ terá a forma

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}x \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) - \frac{1}{2}y \left[m_\alpha m_\beta - (\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{m}})_\alpha (\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{m}})_\beta \right] \quad (3.7)$$

sendo que $\hat{\mathbf{n}}$, $\hat{\mathbf{m}}$ e $\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{m}}$ são autovetores de \mathbf{Q} e correspondem, respectivamente, aos autovalores x , $-1/2(x + y)$ e $-1/2(x - y)$ [23].

3.2 Relação entre as Aproximações Macroscópica e Microscópica

Na seção anterior não fizemos menção a propriedades moleculares ao introduzirmos o parâmetro de ordem da fase nemática. Agora, vamos construir o denominado parâmetro de ordem microscópico. Pode-se construir tal parâmetro de ordem através de modelos moleculares simples.

Assim, temos alguns modelos que consideram as moléculas como hastes rígidas, longas e axialmente simétricas, o que possibilita determinar um vetor $\hat{\mathbf{n}}$, paralelo a direção preferencial de orientação das moléculas, que é determinada pelo eixo molecular longo.

Tal fato, porém, impossibilita que o parâmetro de ordem seja representado por meio de quantidades escalares ou vetoriais. Para que isso seja mais bem compreendido, observemos que um parâmetro de ordem escalar teria o produto $\langle \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \rangle$, que é unitário.

Por outro lado, no caso de um parâmetro de ordem vetorial, teríamos $\langle \hat{n} \rangle$, que, pelo fato de não haver polarização macroscópica, é nulo. Além disso, um valor não nulo poderia violar a equivalência entre as orientações \hat{n} e $-\hat{n}$.

Faz-se mais adequado, portanto, considerarmos um tensor de segunda ordem e nesse caso, um parâmetro de ordem que descreve o ordenamento da fase nemática é definido por [23, 25]

$$Q_{\alpha\beta}^M = \langle n_\alpha n_\beta \rangle - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.8)$$

sendo que n_α são componentes de \hat{n} em um sistema de referência fixo.

Da mesma forma que o parâmetro de ordem \mathbf{Q} , o parâmetro de ordem macroscópico \mathbf{Q}^M é um tensor de segunda ordem, de traço nulo, que pode ser trabalhado de forma a identificar as fases isotrópicas, nemática uniaxial e biaxial.

Agora, discutiremos as fases isotrópica e uniaxial. Convém ressaltar o fato de que os três autovalores são nulos na fase isotrópica, já a fase nemática uniaxial apresenta dois autovalores iguais. Ao estabelecermos o eixo z de um sistema de referência fixo como o eixo de orientação, o parâmetro de ordem se apresentará na forma

$$\mathbf{Q}^M = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

com

$$S = \frac{3}{2} \langle n_z^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad (3.10)$$

Em um sistema de referência arbitrário

$$Q_{\alpha\beta}^M = S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (3.11)$$

onde

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (3.12)$$

sendo que n_α são as componentes do diretor, θ é o ângulo entre o eixo molecular e \hat{n} e $P_2(\cos \theta)$ é o segundo polinômio de Legendre.

Podemos notar que a Eq. 3.11 é idêntica à Eq. 3.7 para o caso em que $y = 0$ e $x = \frac{2}{3}S$.

Ainda, pode-se obter a relação entre \mathbf{Q} e \mathbf{Q}^M para o modelo de moléculas prolatas rígidas mostrando que a parte anisotrópica da susceptibilidade magnética é proporcional a $S_{\alpha\beta}$

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = N\chi_\alpha Q_{\alpha\beta}^M \quad (3.13)$$

sendo que N é a densidade de partículas e χ_a é a anisotropia da susceptibilidade magnética. Como temos que

$$\Delta\chi_{\max} = N\chi_a \quad (3.14)$$

então, para a estrutura do modelo prolato rígido temos que [24, 25]

$$Q_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\beta}^M \quad (3.15)$$

Os nemáticos são, em sua maioria, uniaxiais e, dessa forma, pode-se utilizar S em lugar de Q^M como parâmetro de ordem, além do que S é normalizado de forma a $S = 1$ corresponder a um estado perfeitamente orientado e $S = 0$ a um estado desordenado.

Capítulo 4

CONDUÇÃO DE CALOR

Dizemos que um material está em equilíbrio térmico quando cada um dos seus elementos apresenta a mesma temperatura que os elementos da vizinhança, ou seja, quando há uma distribuição espacial uniforme da energia térmica. No entanto, se essa distribuição de temperatura não é inicialmente uniforme, ocorrerão trocas de energia térmica entre os elementos vizinhos de forma a conduzir o material ao estado de equilíbrio.

Ao ocorrerem trocas entre dois elementos de matéria com propriedades diferentes, o montante de alguma quantidade que satisfaz uma lei de conservação associada a um elemento decresce e o montante associado ao outro elemento aumenta [26]. Essas trocas são denominadas de fenômenos de transporte, sendo que seus três tipos básicos correspondem à transferência de matéria, energia e momento.

Neste trabalho trataremos especificamente da transferência de energia cinética do movimento molecular, o que ocorre por meio da interação entre moléculas vizinhas, e em qualquer que seja o estado em que a matéria se apresenta. Esse fluxo líquido de energia molecular que ocorre quando a temperatura é não uniforme constitui a condução de calor [26].

4.1 Condução de Calor em um Meio Isotrópico

Nosso objetivo, agora, será obter a relação linear entre fluxo de calor e temperatura para, por fim, chegar à equação de condução de calor em um meio isotrópico.

Consideremos que a temperatura T é uma quantidade escalar e função contínua da posição \vec{x} no material (e possivelmente também do tempo t , o que não afeta a transferência instantânea). Denotamos por \vec{q} a densidade de fluxo de calor devido à condução térmica. O fluxo \vec{q} é relacionado à variação de temperatura através do fluido [20]. A transferência líquida de \vec{q} através de um elemento de superfície no material, por unidade de área daquele elemento, é uma quantidade local que varia com a direção \vec{n} da normal ao elemento de superfície da mesma maneira como o componente, na direção \vec{n} , de um vetor.

Portanto, podemos escrever a transferência líquida por segundo através de um elemento de superfície da área δA e normal \vec{n} como

$$\vec{q} \cdot \vec{n} \cdot \delta A \tag{4.1}$$

sendo o vetor fluxo de calor \vec{q} uma função de \vec{x} , e possivelmente também de t , porém não de \vec{n} .

Como mencionamos, queremos obter agora uma relação entre T e \vec{q} . Faz-se necessário formularmos algumas hipóteses que sejam independentes da natureza do mecanismo molecular fundamental (para que possam ser aplicadas a uma extensa classe de materiais), e é isso que faremos neste tópico.

Primeiramente, temos que para uma variação suficientemente suave da temperatura T em relação à posição, o vetor fluxo de calor dependerá apenas de valores locais de T , bem como de propriedades locais do meio.

Então, o transporte através de um elemento de superfície será determinado somente por movimentos moleculares e interações na vizinhança do elemento de superfície, sendo que fora dessa região T pode ser aproximada por uma função linear da posição, desde que satisfaça a condição

$$\frac{\left|\frac{\partial T}{\partial x}\right|}{\left|\frac{\partial^2 T}{\partial^2 x}\right|} \gg \text{comprimento representativo do movimento molecular ou interação.}$$

Em seguida, temos que, para valores suficientemente pequenos da magnitude $|\nabla T|$, o vetor fluxo de calor varia linearmente com as componentes de ∇T . Podemos então expandir \vec{q} como uma série de potências do gradiente de temperatura, tomando somente os primeiros termos da expansão [20].

Como o termo constante é zero, o vetor fluxo de calor \vec{q} desaparece com $|\nabla T|$.

Assim, obtemos

$$q_i = K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}. \quad (4.2)$$

Tanto q_i como $\partial T/\partial x_j$ são vetores. O fato de que a Eq. (4.2) deve ser válida para todas as escolhas do sistema de coordenadas indica que o coeficiente de transporte K_{ij} é um tensor de segunda ordem, que depende das propriedades locais e possivelmente também do valor local de T , mas não de ∇T .

Complementando esta hipótese temos que, em um material homogêneo, K_{ij} pode depender da posição apenas por meio de alguma dependência do valor local de T .

Dessa forma, a reversão da direção de ∇T deverá conduzir a reversão da direção de \vec{q} , resultando na anulação dos termos de segunda ordem e de todos os outros termos de ordem par na série de Taylor. A estrutura molecular de grande parte dos materiais é estatisticamente isotrópica, e nesse caso K_{ij} será independente da direção.

Assim, todos os eixos ortogonais devem ser eixos principais do coeficiente K_{ij} , e isso será possível somente se

$$K_{ij} = -K\delta_{ij}. \quad (4.3)$$

A constante K é a condutividade térmica do material, sendo, em geral uma função da temperatura e da pressão [20].

Temos, portanto, que a expressão para o vetor fluxo de calor, para todos os pontos do meio, assume a forma

$$\vec{q} = -K\nabla T. \quad (4.4)$$

Uma vez que o calor flui de regiões de temperaturas mais altas para regiões de temperaturas mais baixas, $\vec{q} < 0$ se $\nabla T > 0$. O sinal de menos foi introduzido para manter K como uma quantidade positiva [21].

Essa relação linear é conhecida como Lei de Fourier [27]. Segue que a transferência total de calor por segundo para o material encerrado por uma superfície fechada A , com normal unitária (externa) \vec{n} é

$$- \int K \vec{n} \cdot \nabla T dA = - \int \nabla \cdot (K \nabla T) dV \quad (4.5)$$

de acordo com o Teorema de Gauss. Temos que V é o volume da região encerrada.

A quantidade que é transferida, em nosso caso, o calor, satisfaz a uma lei de conservação. Logo, podemos encontrar uma equação que governa a dependência da temperatura T em posição e tempo.

Vamos considerar o caso em que o meio está em repouso. De acordo com Eq. (4.5), a taxa de ganho de calor pelo material encerrado no volume δV devido ao transporte de calor através da superfície de contorno é

$$\nabla \cdot (K \nabla T) \delta V \quad (4.6)$$

Esse fluxo de calor faz com que o estado termodinâmico do material varie continuamente, mas, assumindo que essa taxa de mudança seja lenta, consideraremos o ganho de calor em um pequeno intervalo de tempo δt , por unidade de massa do material, como a adição de calor δQ

$$\delta Q = \frac{\delta t}{\rho} \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (4.7)$$

Conseqüentemente, ocorre um aumento na entropia por unidade de massa de quantidade $\delta Q/T$.

O resultado dessa adição de calor pode ser expresso em termos de incrementos em T e p por meio de [26]

$$T \delta S = \delta E + p \delta v = c_p \delta T - \beta v T \delta p \quad (4.8)$$

onde S é a entropia por unidade de massa do fluido, E é a energia interna, p é a pressão, ν é a viscosidade, c_p é o calor específico à pressão constante e β é o coeficiente de expansão térmica.

Combinando essa equação com Eq. (4.7) (agora com ρ escrito em lugar de $1/v$), e escrevendo os incrementos em termos de taxas de variação, obtêm-se [26]

$$T \frac{\partial S}{\partial T} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\beta T}{\rho} \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (4.9)$$

Essa é a equação geral que representa o efeito de condução de calor em um meio em repouso, sem considerar os pequenos movimentos que resultam da expansão térmica.

O meio pode ser sólido, líquido ou gasoso, contanto que a tensão em pontos interiores seja puramente normal.

No caso de um meio em repouso e livre para se expandir, resultando em p constante, e para um meio confinado em repouso no qual a temperatura média e a pressão permanecem aproximadamente constante, Eq. (4.9) se reduz a

$$T \frac{\partial S}{\partial T} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (K \nabla T). \quad (4.10)$$

Quando a condutividade térmica K é aproximadamente uniforme através do material, a equação para T torna-se

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T. \quad (4.11)$$

Essa é a equação de condução do calor, onde

$$k = \frac{K}{\rho c_p}. \quad (4.12)$$

Denominamos o parâmetro k de difusividade térmica, ou condutividade termométrica.

Se o fluido contém fontes externas de calor (por exemplo, aquecido por uma corrente elétrica), a equação da condução térmica deve conter correspondentemente outro termo. Seja Q_E a quantidade de calor gerada por essas fontes em unidade de volume do fluido por unidade de tempo; Q_E é, em geral, uma função das coordenadas e do tempo.

Assim, a equação de condução de calor fica [20]

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + Q_E. \quad (4.13)$$

4.2 Condução de Calor em um meio anisotrópico

Em materiais anisotrópicos, como é o caso dos cristais líquidos nemáticos, a condutividade térmica é anisotrópica, resultando em valores diferentes ao longo do diretor e perpendicularmente a ele. De maneira geral, isso é descrito por um tensor simétrico de segunda ordem relacionando o fluxo de calor q_i ao gradiente de temperatura $\partial T / \partial x_j$ [17]

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (4.14)$$

O tensor K_{ij} é a soma dos termos

$$K_{ij} = K_{iso} \delta_{ij} + K_a \left(n_i n_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \quad (4.15)$$

sendo

$$K_{iso} = \frac{K_{\parallel} + 2K_{\perp}}{3} \quad (4.16)$$

e

$$K_a = K_{\parallel} - K_{\perp} \quad (4.17)$$

Os coeficientes K_{\parallel} e K_{\perp} representam a condutividade térmica na direção paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente [17].

Os primeiros valores das condutividades térmicas K_{\parallel} e K_{\perp} foram obtidas para o MBBA [28, 5] e para o 5CB [10]. Nesses materiais, a anisotropia K_a da fase nemática é positiva e as duas condutividades térmicas são da mesma ordem de magnitude que a condutividade da fase isotrópica [17].

Observe-se que, no gráfico abaixo (Figura 4-1), a razão K_{\parallel}/K_{\perp} varia entre 1,4 na transição nemática - isotrópica e 1,8 na transição cristal - nemático. Este gráfico exemplifica o fato conhecido de que K_{\parallel} é maior que K_{\perp} . O resultado deste trabalho é construir uma teoria microscópica para a equação 4.15, e, como resultado prático, prever em que condições K_{\parallel} fica menor que K_{\perp} .

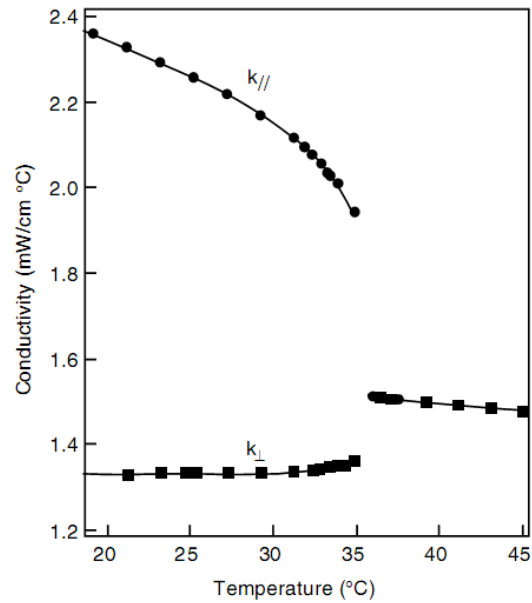


Figura 4-1. Condutividade térmica para o 5CB [10].

Este gráfico exemplifica o fato conhecido de que K_{\parallel} é maior que K_{\perp} .

Capítulo 5

A GEOMETRIA DO GRÃO NEMÁTICO

5.1 O Grão Microscópico

Uma forma simples de se compreender a origem das anisotropias macroscópicas observadas em CLNs é a de atribuir à forma microscópica dos seus grãos a fonte das anisotropias que são observadas macroscopicamente. Tal conceito traz a essência da concepção de de Gennes da passagem de um parâmetro de ordem microscópico para um parâmetro de ordem macroscópico, constituindo também a idéia central da abordagem de HB. Agora iremos apresentar a conexão entre essas duas aproximações, mostrando como a formulação de de Gennes para a transição entre o parâmetro de ordem microscópico e macroscópico tem uma interpretação geométrica direta, sendo a ferramenta destinada para dar uma base formal à abordagem de HB exposta nesse trabalho.

Para fazer isso, vamos considerar inicialmente a expressão analítica para uma esfera \hat{S} e um elipsóide \hat{E} . A equação para uma esfera \hat{S} com raio \hat{r} é dada por

$$\hat{S}_{ij}\hat{s}_i\hat{s}_j = 1, \quad \hat{S}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\hat{r}^2}, \quad i = \{1, 2, 3\}. \quad (5.1)$$

Agora, sendo as dimensões de um elipsóide \hat{E} ao longo das direções ortonormais \vec{p} , \vec{q} e \vec{r} , dadas por \hat{r}_1 , \hat{r}_2 e \hat{r}_3 respectivamente, a equação de \hat{E} será dada por

$$\hat{E}_{ij}\hat{x}_i\hat{x}_j = 1, \quad \hat{E}_{ij} = \frac{\hat{p}_i\hat{p}_j}{\hat{r}_1^2} + \frac{\hat{q}_i\hat{q}_j}{\hat{r}_2^2} + \frac{\hat{r}_i\hat{r}_j}{\hat{r}_3^2}, \quad i = \{1, 2, 3\}. \quad (5.2)$$

Além disso, temos que \vec{p} , \vec{q} e \vec{r} formam uma base ortonormal, assim, qualquer vetor \vec{x} pode ser escrito em termos deles. Em componentes \vec{x} pode ser escrito como

$$x_i = p_i(p_j x_j) + q_i(q_j x_j) + r_i(r_j x_j), \quad (5.3)$$

de onde segue a relação de completeza

$$\hat{p}_i\hat{p}_j + \hat{q}_i\hat{q}_j + \hat{r}_i\hat{r}_j = \delta_{ij}. \quad (5.4)$$

Usando essa equação em Eq. (5.2) chegamos em

$$\hat{E}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\hat{r}_3^2} + \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{p}_i\hat{p}_j + \left(\frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{q}_i\hat{q}_j, \quad (5.5)$$

e, usando a expressão de de Gennes para o parâmetro de ordem microscópico em termos de \vec{p} e \vec{q} ,

$$\hat{Q}_{ij}^p = -\frac{1}{3}\delta_{ij} + \hat{p}_i\hat{p}_j, \quad \hat{Q}_{ij}^q = -\frac{1}{3}\delta_{ij} + \hat{q}_i\hat{q}_j, \quad (5.6)$$

obtemos que

$$\hat{E}_{ij} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_2^2} \right) \hat{Q}_{ij}^p + \left(\frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{Q}_{ij}^q. \quad (5.7)$$

Analisando essa expressão, concluímos que a matriz elipsoidal \hat{E}_{ij} pode ser escrita como a soma de dois tipos de termos, sendo o primeiro proporcional a δ_{ij} , o qual, de acordo com Eq. (5.1), representa uma esfera com um raio \hat{r}_s dado por

$$\frac{1}{\hat{r}_s} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right). \quad (5.8)$$

e o segundo termo é proporcional aos parâmetros de ordem \hat{Q}_{ij}^p e \hat{Q}_{ij}^q .

Com isso, temos que os termos da Eq. (5.7) juntos, nos mostram que um elipsóide pode ser considerado como a soma de uma esfera mais deformações proporcionais aos parâmetros de ordem microscópicos. Ressaltamos aqui que o parâmetro de ordem expressa unicamente a direção da deformação, a quantidade de deformação é dada pelas expressões $(1/\hat{r}_1^2 - 1/\hat{r}_3^2)$ e $(1/\hat{r}_2^2 - 1/\hat{r}_3^2)$ que aparecem em frente a cada parâmetro de ordem.

Observe-se que algumas variáveis apresentam um chapéu. Elas representam variáveis microscópicas. Por outro lado, variáveis sem chapéu são macroscópicas, que resultam da média sobre alguma variável randômica microscópica. Assim, temos que $\hat{Q}_{ij}(\hat{n})$ é um parâmetro de ordem microscópico e \hat{n} é o eixo da simetria molecular/micelar correspondente, enquanto que $Q_{ij}(\vec{n})$ é o parâmetro de ordem macroscópico correspondente, sendo \vec{n} o diretor a ele associado.

Para conectar essas duas quantidades, assumimos que qualquer eixo microscópico \hat{n} de um grão nemático é uma variável randômica que oscila tão rapidamente, que quando é feita a média de $\hat{Q}_{ij}(\hat{n})$, seja no tempo e/ou nas vizinhanças de um ponto,

tal média determina o parâmetro de ordem macroscópico $Q_{ij}(\vec{n})$, sendo que \vec{n} é o diretor usual [2] e Q_{ij} apresenta a mesma forma que a dada em Eq. (5.6), com \hat{n} substituído por \vec{n} .

Matematicamente, para cada um dos termos de Eq. (5.7) teremos [2]

$$\langle \hat{Q}_{ij}(\hat{n}) \rangle = S Q_{ij}(\vec{n}), \quad (5.9)$$

onde $\langle x \rangle$ representa a média estatística da variável randômica x . Como mencionamos acima, S dá a intensidade pela qual as oscilações randômicas fazem com que a anisotropia microscópica seja observada em escala macroscópica.

Multiplicando a expressão acima pelo parâmetro de ordem macroscópico $Q^{ji}(\vec{n})$ e tomando o traço da expressão resultante

$$Q^{ji}(\vec{n}) \langle \hat{Q}_{ij}(\hat{n}) \rangle = S Q^{ji}(\vec{n}) Q_{ij}(\vec{n}), \quad (5.10)$$

obtemos a seguinte expressão para S em termos \hat{n} de e \vec{n}

$$S = \frac{3}{2} \left(-\frac{1}{3} + \langle (\hat{n} \cdot \vec{n})^2 \rangle \right), \quad (5.11)$$

em Eq. (5.10) foi utilizada regra da soma de índices repetidos, sendo que agora índices repetidos estarão sujeitos a essa regra.

5.2 O Grão Termalizado

Assumiremos agora que temos um ensemble de moléculas elipsoidais formando uma estrutura líquido cristalina. Vimos que de acordo com Eq. (5.7), a forma das moléculas é proporcional ao parâmetro de ordem microscópico, portanto, utilizaremos procedimentos de mecânica estatística para encontrar o valor médio de \hat{E}_{ij} .

Vamos definir uma geometria térmica efetiva de \hat{E}_{ij} tomando essa média, utilizando Eq. (5.9). Assim,

$$\begin{aligned}\langle \hat{E}_{ij} \rangle &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \langle \hat{Q}_{ij}^p \rangle + \left(\frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \langle \hat{Q}_{ij}^q \rangle \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) S^p Q_{ij}^p + \left(\frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) S^q Q_{ij}^q\end{aligned}\quad (5.12)$$

onde usamos Eq. (5.9) para assumir que $\langle \hat{Q}_{ij}(\vec{p}) \rangle = S^p Q_{ij}(\vec{p})$ e $\langle \hat{Q}_{ij}(\vec{q}) \rangle = S^q Q_{ij}(\vec{q})$, sendo que S^p e S^q são os parâmetros de ordem que descrevem as vibrações térmicas ao longo das direções \vec{p} e \vec{q} respectivamente. Além disso, assumimos que as dimensões microscópicas do grão \hat{r}_1 , \hat{r}_2 e \hat{r}_3 não se alteram com a temperatura.

Podemos usar nessa expressão a definição macroscópica de parâmetro de ordem

$$Q_{ij}(\vec{n}) = \left(-\frac{1}{3} \delta_{ij} + n_i n_j \right) \quad (5.13)$$

para as direções \vec{p} e \vec{q} , e a versão da Eq. (5.4) para variáveis macroscópicas, obtendo

$$\begin{aligned}\langle \hat{E}_{ij} \rangle &= \left(\frac{1}{3\hat{r}_1^2} (2S^p + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^p + S^q) \right) p_i p_j + \\ &+ \left(\frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (2S^q + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^q + S^p) \right) q_i q_j + \\ &+ \left(\frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 + S^p + S^q) \right) r_i r_j.\end{aligned}\quad (5.14)$$

Em síntese, ao comparar essa expressão com Eq. (5.2), podemos ver que essa equação descreve um elipsóide macroscópico

$$\langle \hat{E}_{ij} \rangle = \frac{1}{r_1^2} p_i p_j + \frac{1}{r_2^2} q_i q_j + \frac{1}{r_3^2} r_i r_j \quad (5.15)$$

com dimensões termalizadas

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r_1^2} &= \left(\frac{1}{3\hat{r}_1^2} (2S^p + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^p + S^q) \right) \\
\frac{1}{r_2^2} &= \left(\frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (2S^q + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^q + S^p) \right) \\
\frac{1}{r_3^2} &= \left(\frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 + S^p + S^q) \right). \quad (5.16)
\end{aligned}$$

Analisando esse resultado, concluímos que, sob agitação térmica, os grãos nemáticos adquirem uma geometria termalizada que depende do parâmetro de ordem e da temperatura. Por exemplo, na fase isotrópica temos que $S^p = S^q = 0$, e

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right). \quad (5.17)$$

Por outro lado, em baixas temperaturas, onde $S^p = S^q = 1$, temos que

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{\hat{r}_1^2}, \quad \frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{\hat{r}_2^2}, \quad \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{\hat{r}_3^2}. \quad (5.18)$$

Esses resultados dão um significado para a geometria térmica do grão nemático, mostrando que quando CLN se aproxima da transição de fase N_I , as moléculas nemáticas altamente anisotrópicas tornam-se cada vez mais isotrópicas devido a agitação térmica.

Mais adiante, veremos que a hipótese HB mostra que essa geometria elipsoidal macroscópica é mais bem expressada introduzindo no sistema uma métrica não ortogonal dependente da temperatura.

Adaptando a expressão anterior para o caso uniaxial, que é a situação que usaremos em nosso estudo, temos $\hat{r}_2^2 = \hat{r}_3^2$, e $S^q = 0$, chegando a

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_1^2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} (2S + 1) + \frac{2}{\hat{r}_2^2} (1 - S) \right), \\ \frac{1}{r_2^2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} (1 - S) + \frac{1}{\hat{r}_2^2} (2 + S) \right), \\ \frac{1}{r_3^2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\hat{r}_1^2} (1 - S) + \frac{1}{\hat{r}_2^2} (2 + S) \right),\end{aligned}\tag{5.19}$$

que mostra que o grão microscópico uniaxial também produz uma geometria uniaxial macroscópica, $r_2^2 = r_3^2$.

Assim, usando Eq. (5.15)

$$\begin{aligned}\langle E_{ij} \rangle &= \frac{1}{r_2^2} \delta_{ij} + \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) p_i p_j \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{2}{r_2^2} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) Q_{ij}(\vec{P}).\end{aligned}\tag{5.20}$$

Vamos também introduzir aqui o conceito de excentricidade de um elipsóide uniaxial, onde teremos uma excentricidade microscópica \hat{e} e outra excentricidade que é termalizada, e . Sendo \hat{r}_1 a medida da dimensão elipsoidal ao longo do seu eixo de simetria, e \hat{r}_2 a medida do eixo degenerado, então temos que a excentricidade elipsoidal microscópica será definida como

$$\hat{e} = 1 - \frac{\hat{r}_2^2}{\hat{r}_1^2}.\tag{5.21}$$

Demonstramos aqui que um ensemble de grãos nemáticos sob agitação térmica também produz uma geometria elipsoidal, com isso, definimos a excentricidade termalizada correspondente como

$$e = 1 - \frac{r_2^2}{r_1^2}.\tag{5.22}$$

Usando Eq. (5.19) essa equação fica

$$e = \frac{3 S \hat{e}}{3 - \hat{e}(S - 1)} \quad (5.23)$$

Quando o CLN se aproxima da fase isotrópica, temos que $S \rightarrow 0$ resultando em $e \rightarrow 0$, por outro lado se $S \rightarrow 1$, resulta em $e \rightarrow \hat{e}$, que reproduz o valor microscópico da excentricidade.

De acordo com essas definições, Eq. (5.20) torna-se

$$\begin{aligned} \langle E_{ij} \rangle &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{2}{r_2^2} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) Q_{ij}(\vec{p}) \\ &= \frac{1}{(3 - \hat{e})r_2^2} ((3 - \hat{e})\delta_{ij} - 3 S \hat{e} Q_{ij}(\vec{p})). \end{aligned} \quad (5.24)$$

Capítulo 6

A TRANSFORMAÇÃO CONFORME DE BAALSS E HESS

6.1 A Transformação Conforme

Vimos anteriormente que a geometria de um grão nemático pode ser encarada como um termo esférico somado a termos que representam deformações proporcionais ao parâmetro de ordem.

Uma vez que esse resultado descreve a geometria micelar efetiva termalizada como um grão esfericamente simétrico que é deformado para se obter um grão elipsoidal, com a forma da deformação conduzida pelo parâmetro de ordem, temos então uma interpretação geométrica para o parâmetro de ordem.

A separação de $\langle E_{ij} \rangle$ em um termo esfericamente simétrico e outro termo apresentando as deformações obtidas constitui a essência da hipótese de HB [29-33].

Considerando a hipótese de Baalss e Hess, vemos que, na decomposição de $\langle E_{ij} \rangle$ demonstrada aqui, a parte esférica corresponderá a um fluido isotrópico, enquanto que os outros termos darão ao fluido as características de um cristal líquido.

Assim, é obtida aqui uma expressão que demonstra claramente a idéia de que um CLN é um líquido normal no qual suas moléculas esféricas foram deformadas, obtendo uma forma elipsoidal.

Pela hipótese de HB, para se obter a física de um NLC a partir de um líquido isotrópico, o problema se resume a encontrar a transformação que deforma uma esfera em um elipsóide.

Com isso, para encontrar essas transformações, vamos considerar inicialmente que, em um ponto da nossa amostra, temos um vetor \vec{s} que será alongado em todas as suas componentes nas direções \vec{p} , \vec{q} , \vec{r} , pelas quantidades \tilde{r}_1 , \tilde{r}_2 and \tilde{r}_3 , respectivamente, as quais representam variáveis macroscópicas que expressam a deformação a ser definida quantitativamente em termos dos parâmetros macroscópicos que foram definidos em Eq. (5.19).

Logo, esse alongamento será dado por

$$\vec{x} = \tilde{r}_1 \vec{p} (\vec{p} \cdot \vec{s}) + \tilde{r}_2 \vec{q} (\vec{q} \cdot \vec{s}) + \tilde{r}_3 \vec{r} (\vec{r} \cdot \vec{s}), \quad (6.1)$$

que pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{x}_i &= \tilde{r}_1 \hat{p}_i (\hat{p}_j \hat{s}_j) + \tilde{r}_2 \hat{q}_i (\hat{q}_j \hat{s}_j) + \tilde{r}_3 \hat{r}_i (\hat{r}_j \hat{s}_j) \\ &= (\tilde{r}_1 \hat{p}_i \hat{p}_j + \tilde{r}_2 \hat{q}_i \hat{q}_j + \tilde{r}_3 \hat{r}_i \hat{r}_j) \hat{s}_j \end{aligned} \quad (6.2)$$

Então

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \tilde{r}_1 \hat{p}_i \hat{p}_j + \tilde{r}_2 \hat{q}_i \hat{q}_j + \tilde{r}_3 \hat{r}_i \hat{r}_j. \quad (6.3)$$

Usando a relação de completeza Eq. (5.4), reescrevemos como

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \tilde{r}_3 \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) \hat{p}_i \hat{p}_j + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) \hat{q}_i \hat{q}_j. \quad (6.4)$$

Em seguida, eliminamos $\hat{p}_i \hat{p}_j$ e $\hat{q}_i \hat{q}_j$ usando a definição de parâmetro de ordem Eq. (5.6),

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \frac{1}{3} (\tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 + \tilde{r}_3) \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) \hat{Q}_{ij}^p + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) \hat{Q}_{ij}^q \quad (6.5)$$

Através de um cálculo direto, obtemos que o inverso dessa equação é dado por

$$\frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_i} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\tilde{r}_1} + \frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \hat{Q}_{ij}^p + \left(\frac{1}{\tilde{r}_2} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \hat{Q}_{ij}^q \quad (6.6)$$

Agora, supondo que temos a equação de uma esfera como foi dado em Eq. (5.1), ao aplicarmos sobre as coordenadas dessa equação a transformação

$$\hat{s}_i = \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_j} \hat{x}_j, \quad (6.7)$$

os símbolos \hat{s} e \hat{x} utilizados nessa equação representam os vetores com simetria esférica e aqueles deformados, respectivamente.

Então, temos

$$\hat{S}_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j = 1 \rightarrow \hat{S}_{ij} \left(\frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \hat{x}_k \right) \left(\frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \hat{x}_l \right) = 1 \rightarrow \hat{S}_{ij} \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \hat{x}_k \hat{x}_l = 1 \rightarrow O_{kl} \hat{x}_k \hat{x}_l = 1, \quad (6.8)$$

sendo que o operador

$$O_{kl} = \hat{S}_{ij} \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \quad (6.9)$$

dá o resultado da ação da transformação HB sobre a esfera.

Através de uma aplicação direta dessa relação, obtemos

$$\begin{aligned}
O_{kl} &= \widehat{S}_{ij} \frac{\partial \widehat{s}_i}{\partial \widehat{x}_k} \frac{\partial \widehat{s}_j}{\partial \widehat{x}_l} \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{(\widehat{r}\widetilde{r}_1)^2} + \frac{1}{(\widehat{r}\widetilde{r}_2)^2} + \frac{1}{(\widehat{r}\widetilde{r}_3)^2} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{(\widehat{r}\widetilde{r}_1)^2} - \frac{1}{(\widehat{r}\widetilde{r}_3)^2} \right) \widehat{Q}_{ij}^p + \left(\frac{1}{(\widehat{r}\widetilde{r}_2)^2} - \frac{1}{(\widehat{r}\widetilde{r}_3)^2} \right) \widehat{Q}_{ij}^q,
\end{aligned} \tag{6.10}$$

Comparando essa equação com a Eq. (5.7), pode-se observar que as quantidades \widetilde{r}_1 , \widetilde{r}_2 e \widetilde{r}_3 realmente atuam como parâmetros da deformação elíptica, ou seja, a esfera original de raio \widehat{r} foi deformada para um elipsóide cujas dimensões foram alteradas por:

$$\begin{aligned}
\widehat{r}_1 &\rightarrow \widehat{r}\widetilde{r}_1, \text{ ao longo da direção } \vec{p}, \\
\widehat{r}_2 &\rightarrow \widehat{r}\widetilde{r}_2, \text{ ao longo da direção } \vec{q}, \\
\widehat{r}_3 &\rightarrow \widehat{r}\widetilde{r}_3, \text{ ao longo da direção } \vec{r}.
\end{aligned}$$

Podemos agora identificar essas transformações com o parâmetro elipsoidal macroscópico que definimos em Eq. (5.16), $\widehat{r}\widetilde{r}_1 \equiv \widehat{r}_1$, $\widehat{r}\widetilde{r}_2 \equiv \widehat{r}_2$, $\widehat{r}\widetilde{r}_3 \equiv \widehat{r}_3$. Sendo \widehat{r}_1 , \widehat{r}_2 e \widehat{r}_3 as dimensões elipsoidais macroscópicas que definimos em Eq. (5.16).

Assim, obtemos

$$\widetilde{r}_1 = \frac{\widehat{r}_1}{\widehat{r}}, \quad \widetilde{r}_2 = \frac{\widehat{r}_2}{\widehat{r}}, \quad \widetilde{r}_3 = \frac{\widehat{r}_3}{\widehat{r}}. \tag{6.11}$$

O que é um bom resultado, e assim podemos tomar a transformação definida em Eq. (6.3) como a transformação que nos leva a encontrar o operador que transforma esferas com raio \widehat{r} em elipses com dimensões \widetilde{r}_1 , \widetilde{r}_2 e \widetilde{r}_3 ao longo das direções perpendiculares \vec{p} , \vec{q} e \vec{r} respectivamente, que consiste justamente no objetivo de Baalss e Hess.

Seguiremos aqui a hipótese de Baalss e Hess assumindo que essa transformação também irá transformar as quantidades físicas macroscópicas de líquidos isotrópicos normais naquelas observadas em CLs anisotrópicos.

Por completude, reescrevemos aqui a série completa de equações que seguem das transformações dadas em Eq. (6.4), Eq. (6.5) e Eq. (6.6).

$$\frac{\partial x_i}{\partial s_j} = \tilde{r}_3 \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) p_i p_j + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) q_i q_j \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{3} (\tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 + \tilde{r}_3) \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) Q_{ij}^p + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) Q_{ij}^q \\ \frac{\partial s_j}{\partial x_i} &= \frac{1}{\tilde{r}_3} \delta_{ij} + \left(\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) p_i p_j + \left(\frac{1}{\tilde{r}_2} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) q_i q_j \quad (6.13) \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\tilde{r}_1} + \frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) Q_{ij}^p + \left(\frac{1}{\tilde{r}_2} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) Q_{ij}^q. \end{aligned}$$

A seguir, daremos exemplos específicos de como isso atua.

6.2 Geometria na Métrica

Um aspecto surpreendente do raciocínio apresentado acima é que Eq. (6.9) equivale exatamente a uma mudança na métrica em um espaço métrico. Para mostrar isso, consideraremos que S_{ij} da Eq. (5.1) é uma esfera de raio $r = 1$, onde $\widehat{S}_{ij} = \delta_{ij}$. Usando (6.9) temos,

$$g_{kl} = \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \delta_{ij}, \quad (6.14)$$

Aqui, para obter uma identificação com a notação usual para uma métrica, fazemos $g_{ij} = O_{ij}$. Com isso, podemos notar que a transformação de uma esfera em um elipsóide, apresentada anteriormente, pode ser interpretada como uma mudança na métrica que descreve as medidas no sistema. Mostraremos que essas idéias constituem a essência da aproximação de HB e, com esse intuito, as equações do desenvolvimento a seguir repetem algumas fórmulas encontradas acima, mas agora no sentido de reforçar a hipótese que conduz à aproximação HB.

Podemos dizer que, segundo a aproximação de HB [29-33], a anisotropia geométrica é determinada pelo potencial de interação anisotrópico das moléculas nemáticas, e essa é justamente a essência do comportamento anisotrópico encontrado na fenomenologia de cristais líquidos.

Assim, a interação entre as moléculas líquido cristalinas podem ser simuladas deformando a geometria da interação entre moléculas esféricas de um líquido isotrópico comum hipotético. Podemos confirmar a hipótese de HB matematicamente assumindo que podemos transformar o potencial de interação elipsoidal Φ_E entre moléculas nemáticas em um potencial de interação esférico Φ_S , uma vez que o vetor \vec{r} conecta duas partículas submetidas a uma transformação afim apropriada.

Ou seja,

$$\Phi_E(r_S) = \Phi_S(r_E), \quad (6.15)$$

onde, os índices E e S representam as simetrias elipsoidal e esférica, respectivamente. Isso quer dizer que, se a distância entre dois pontos é dada por uma métrica na qual dois pontos na superfície equipotencial não-esférica tornam-se equidistantes de um centro potencial, então a física do potencial não-esférico Φ_E pode ser obtida a partir de um potencial esférico Φ_S .

Consequentemente, haverá uma transformação afim que leva a física de líquidos formados por moléculas esféricas à física de líquidos de moléculas elipsoidais, e vice-versa. Então, concluímos que a ferramenta apropriada para formular as idéias geométricas da abordagem de HB é considerar a geometria térmica do grão nemático.

Podemos, com isso, assumir que a superfície equipotencial de uma molécula idealizada de um líquido isotrópico é dada pela superfície esférica S , cujas coordenadas relativas a um ponto central comum dado por s^i , e a distância ds , o ponto central comum obedece a regra

$$ds^2 = \delta_{ij} ds^i ds^j. \quad (6.16)$$

Suponhamos que cada componente s^i da superfície S é deformada continuamente de tal forma a obter uma nova superfície equipotencial descrita agora por uma superfície elipsoidal E , cujas coordenadas são dadas por x^i . Além disso, suponhamos que essa deformação é descrita por uma transformação local ds^i/dx^j entre os elementos infinitesimais dessas superfícies e que satisfaz

$$ds^i = \frac{ds^i}{dx^j} dx^j, \quad \frac{d}{ds^i} = \frac{dx^j}{ds^i} \frac{d}{dx^j}, \quad (6.17)$$

que são conectadas por

$$\frac{ds^i}{dx^m} \frac{dx^m}{ds^j} = \delta_j^i. \quad (6.18)$$

A imposição dada em Eq. (6.15), de que a força da interação molecular ao longo dos pontos correspondentes das superfícies S e E permanece a mesma, pode ser obtida com a condição de que, para um potencial esfericamente simétrico, a interação seja dependente exclusivamente da distância. Conseqüentemente, a condição dada em Eq. (6.15) pode ser obtida impondo-se que a distância efetiva entre pontos no sistema esférico e no deformado permaneça a mesma, isto é,

$$ds^2 = \delta_{ij} ds^i ds^j = \delta_{ij} \frac{ds^i}{dx^k} \frac{ds^j}{dx^l} dx^k dx^l = g_{kl} dx^k dx^l, \quad (6.19)$$

onde

$$g_{ij} = \frac{ds^l}{dx^i} \frac{ds^m}{dx^j} \delta_{lm}. \quad (6.20)$$

O uso de índices superiores e inferiores decorre da regra usual de vetores covariantes e contravariantes, que são relacionados com leis de transformação direta e inversa. Os contravariantes são as componentes tensoriais que se transformam de acordo com vetores que recebem índices superiores e os covariantes são aqueles que se transformam de acordo com a transformação inversa, recebendo índices inferiores.

Portanto, a métrica g_{ij} , dada em Eq. (6.20) é covariante, e sua inversa, g^{ij} , é contravariante, sendo obtida pela regra

$$g_{ik}g^{kj} = \delta_i^j. \quad (6.21)$$

Essas regras fornecem uma métrica para o método de transformação afim; uma vez que uma quantidade física é conhecida em um sistema esfericamente simétrico, Eq. (6.19) diz que é suficiente aplicar sobre ele a transformação para um sistema elipsoidal para obter a expressão correspondente no sistema não-esférico.

Ressaltamos aqui que a aproximação HB não fornece a transformação que deforma um grão simetricamente esférico em um elipsoidal. Entretanto, a aproximação que usamos acima faz isso de forma direta.

Com isso, pode-se concluir que

$$g_{ij} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_3^2} \right) S^p Q_{ij}^p + \left(\frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{r_3^2} \right) S^q Q_{ij}^q \quad (6.22)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial s_j} &= \left\langle \frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} \right\rangle = \frac{1}{3} (r_1 + r_2 + r_3) \delta_{ij} + (r_1 - r_3) S^p Q_{ij}^p + (r_2 - r_3) S^q Q_{ij}^q, \\ \frac{\partial s_j}{\partial x_i} &= \left\langle \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_i} \right\rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right) \delta_{ij} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3} \right) S^p Q_{ij}^p + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} \right) S^q Q_{ij}^q \end{aligned} \quad (6.23)$$

onde assumimos que esfera original tem um raio $r = 1$.

Capítulo 7

DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Até hoje, que seja do nosso conhecimento, não há uma teoria macroscópica para a difusividade térmica em meios nemáticos anisotrópicos. Neste capítulo apresentaremos a aplicação da aproximação da deformação do grão ao problema da difusividade térmica em cristais líquidos nemáticos.

Veremos que além da dependência esperada do parâmetro de ordem, nossos resultados mostrarão que essas quantidades também dependerão da geometria efetiva do grão nemático. Tal resultado possibilitará a realização de predições específicas, e até agora desconhecidas, sobre o comportamento geométrico da difusividade térmica. Por exemplo, mostraremos que a direção dominante da difusividade térmica depende da geometria do grão nemático.

A nossa previsão teórica levou a testes experimentais nos quais estes resultados foram completamente observados; sendo que é esta a maior contribuição desta tese.

7.1 Abordagem Macroscópica para a Aproximação da Deformação do Grão

Para propor uma expressão para a condução de calor em um meio anisotrópico, partimos da equação de condutividade térmica em um meio isotrópico, deduzida anteriormente:

$$\frac{d}{dt}T - K \frac{d^2}{ds_i^2}T = q, \quad (7.1)$$

onde T é a temperatura, t é o tempo, q é o fluxo de calor no ponto e K é a condutividade térmica. Fazendo

$$\frac{d}{ds_i} = \frac{dx_j}{ds_i} \frac{d}{dx_j}, \quad (7.2)$$

chegamos a

$$\frac{d}{dt}T - K \frac{dx_j}{ds_i} \frac{dx_k}{ds_i} \frac{d^2}{dx_j dx_k}T = q. \quad (7.3)$$

Então, a constante de condutividade térmica anisotrópica, será dada por

$$K_{jk} = K \frac{dx_j}{ds_i} \frac{dx_k}{ds_i}. \quad (7.4)$$

Usando a expressão para dx_i/ds_j dado em Eq. (6.12), chegamos em

$$\begin{aligned} K_{jk} &= K (\tilde{r}_3^2 \delta_{ij} + (\tilde{r}_1^2 - \tilde{r}_3^2) p_i p_j + (\tilde{r}_2^2 - \tilde{r}_3^2) q_i q_j) \\ &= K (\tilde{r}_1^2 p_i p_j + \tilde{r}_2^2 q_i q_j + \tilde{r}_3^2 r_i r_j). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Uma comparação com Eq. (5.2) mostra que a condutividade térmica foi transformada em um tensor com geometria elipsoidal, tendo três eixos principais, x_1 , x_2 , x_3 dado respectivamente por $1/(K \tilde{r}_1^2)$, $1/(K \tilde{r}_2^2)$, $1/(K \tilde{r}_3^2)$.

Além disso, para cada um desses eixos, é associada uma condutividade térmica diferente, e elas são dadas respectivamente por

$$K_1 = K \tilde{r}_1^2, \quad K_2 = K \tilde{r}_2^2, \quad K_3 = K \tilde{r}_3^2. \quad (7.6)$$

Agora, usando Eq. (5.16) obtemos

$$\begin{aligned} K_1 &= K \tilde{r}_1^2 \\ &= \frac{3K \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2 \hat{r}_3^2}{r^2 (\hat{r}_2^2 \hat{r}_3^2 (1 + 2S^p) + \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2 (1 - 2S^p + S^q) + \hat{r}_1^2 \hat{r}_3^2 (1 - S^q))} \\ K_2 &= K \tilde{r}_2^2 \\ &= \frac{3K \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2 \hat{r}_3^2}{r^2 (\hat{r}_2^2 \hat{r}_3^2 (1 - S^p) + \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2 (1 + S^p - 2S^q) + \hat{r}_1^2 \hat{r}_3^2 (1 + 2S^q))} \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} K_3 &= K \tilde{r}_3^2 \\ &= \frac{3K \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2 \hat{r}_3^2}{r^2 (\hat{r}_2^2 \hat{r}_3^2 (1 - S^p) + \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2 (1 + S^p + S^q) + \hat{r}_1^2 \hat{r}_3^2 (1 - S^q))} \end{aligned}$$

Além disso, especializando para o caso uniaxial, temos

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{3K \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2}{r^2 (2\hat{r}_1^2 (1 - S) + \hat{r}_2^2 (1 + 2S))} \\ K_2 = K_3 &= \frac{3K \hat{r}_1^2 \hat{r}_2^2}{r^2 (\hat{r}_1^2 (2 + S) + \hat{r}_2^2 (1 - S))}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

E, usando Eq. (5.21) nessas equações, obtemos

$$\begin{aligned} K_1 &= K \frac{\hat{r}_1^2}{r^2} \frac{3(1 - \hat{e})}{(3 - \hat{e}(1 + 2S))} \\ K_2 = K_3 &= K \frac{\hat{r}_1^2}{r^2} \frac{3(1 - \hat{e})}{(3 - \hat{e}(1 - S))}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Observe-se que ambas as equações para K_1 e K_2 dependem da combinação dos parâmetros K , \hat{r}_1^2 e r^2 através da expressão $K\hat{r}_1^2/r^2$.

Conforme será visto adiante, esse comportamento caracteriza a aproximação HB, o parâmetro K caracteriza o comportamento do líquido isotrópico em relação às propriedades físicas que estudamos, nesse caso a condutividade térmica, e a razão \hat{r}_1^2/r^2 é um resultado obtido da deformação que impusemos no sistema.

Como K é um parâmetro desconhecido e \hat{r}_1^2/r^2 é só um produto matemático da aproximação, esses dois parâmetros podem ser unidos em uma única constante de renormalização K .

Além disso, as equações acima também dependem de \hat{e} , a qual é a excentricidade microscópica do grão nemático que, contrariamente aos parâmetros contidos em $K\hat{r}_1^2/r^2$, é um parâmetro efetivamente da teoria, representando uma quantidade microscópica genuína do sistema.

Esse é um resultado impressionante, visto que ele possibilita a medida de quantidades microscópicas do sistema através de medidas macroscópicas. Uma das consequências principais da teoria de difusividade térmica que desenvolvemos aqui é que ela fornece as medidas de \hat{e} , que foi feito efetivamente.

Para fazer isso, observe que a razão K_2/K_1 não depende de $K\hat{r}_1^2/r^2$, e, devido à forma de Eq. (5.21), irá depender somente da excentricidade térmica da partícula, isto é

$$\begin{aligned} \frac{K_2}{K_1} &= \frac{\tilde{r}_2^2}{\tilde{r}_1^2} \\ &= 1 - \frac{3 S \hat{e}}{3 - \hat{e}(1 - S)} \\ &= 1 - e, \end{aligned} \tag{7.10}$$

onde usamos Eq. (5.23).

Portanto, a razão entre as duas constantes de condutividade térmica do grão nemático uniaxial depende somente do parâmetro de ordem escalar e da excentricidade microscópica.

7.2 Discussões e Resultados

O objetivo desta seção é proporcionar um suporte experimental para a expressão da anisotropia da difusividade térmica e, por conseqüência, dar consistência à teoria que leva a isso.

Um aspecto importante do resultado obtido é que ele não depende de nenhum parâmetro ajustável, uma vez que a Eq. (7.10) é inteiramente determinada por S e e , o que pode ser medido na fase nemática. Então, uma verificação experimental dessa equação irá proporcionar um grande suporte para a nossa aproximação para a difusividade térmica nemática e, em particular, para a generalidade da aplicabilidade da transformação conforme de Hess.

Para investigar a validade da equação obtida, notemos inicialmente que, de acordo com ela, o produto das variáveis S e e em seu numerador determina o sinal da anisotropia da difusividade térmica. Será nula na fase isotrópica, $S = 0$ (o que não é um resultado inesperado, pois, se algo diferente ocorresse, teríamos que dizer que tal fórmula está indubitavelmente errada).

Porém, o numerador também é proporcional a e e essa proporcionalidade pode ser facilmente testada. Existem compostos liotrópicos para os quais a forma micelar pode ser mudada e, de acordo com essa fórmula, tal mudança de forma será detectada na difusividade térmica. Essa é uma das propostas desta seção, qual seja, mostrar que é possível detectar a mudança de forma molecular através de dados da difusividade térmica e, conseqüentemente, testar a validade do argumento de Hess.

De acordo com Eq. (7.10), para $e > 0$ (fase nemática calamítica) a anisotropia A na difusividade térmica será positiva e assim,

$$k_{\parallel}/k_{\perp} - 1 > 0. \quad (7.11)$$

Entretanto, para $e < 0$ (fase discótica nemática) ela será negativa e dessa forma é esperada a razão

$$k_{\parallel}/k_{\perp} - 1 < 0. \quad (7.12)$$

Do ponto de vista experimental, essa razão foi recentemente determinada [34] em uma fase nemática à temperatura ambiente ($T = 25^{\circ}C$), através do uso da técnica Z-scan [35], em uma mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e D_2O . Nesse trabalho, usando a mesma técnica Z-scan, apresentamos novas medidas da difusividade térmica (k) em uma fase nemática calamítica [11] a temperatura ambiente ($T = 25^{\circ}C$) para uma concentração particular em alta porcentagem de laurato de potássio ($KL : 27,07$), decanol ($DeOH : 16,7$) e ($D_2O : 66,76$) [36]. A seqüência das fases é a seguinte: reentrante isotrópica ($12,5^{\circ}C$), nemática calamítica ($54,5^{\circ}C$) e isotrópica.

Nesse estudo, as duas difusividades, k_{\parallel} e k_{\perp} , foram obtidas em uma configuração experimental com um feixe de laser atravessando o meio nemático com polarização paralela e perpendicular, respectivamente, ao diretor da amostra nemática. Os detalhes da configuração da técnica experimental Z-scan utilizada nesse trabalho são descritas em (*ANEXO*) [34, 35]. Esses importantes parâmetros são dados na Tabela 7-1.

<i>fase</i>	b/a	e	$k_{\parallel}/k_{\perp}(\text{medido})$	$k_{\parallel}/k_{\perp}(\text{estimado})$
N_C	0.59	0.65	1.18	1.46
N_D	1.39	-0.94	0.93	0.66
N (5CB)	0.36	0.87	1.73	1.90

Tabela 7-1. Valores da razão das dimensões micelares (moleculares), excentricidade e razão das difusividades térmicas em uma fase liotrópica nemática calamítica, uma fase liotrópica nemática discótica e uma fase nemática termotrópica a $T = 25^{\circ}C$.

Do ponto de vista teórico, a razão k_{\parallel}/k_{\perp} pode ser determinada via Eq. (7.10). Levando em conta a razão entre as dimensões micelares (moleculares) [11, 3], excentricidade e parâmetro de ordem ($S \approx 0,5$ para fases nemáticas liotrópicas [37] e $S \approx 0,59$ para a fase nemática termotrópica) [3] obtivemos, de Eq. (7.10) a razão k_{\parallel}/k_{\perp} como indicada na Tabela 7-1.

Como podemos ver na Tabela 7-1, há uma boa concordância dos resultados previstos por nosso modelo em relação à fase nemática estudada nesse trabalho.

Capítulo 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Em nosso trabalho mostramos que a abordagem da transformação conforme HB pode ser usada para produzir uma expressão para a parte anisotrópica da difusividade térmica em CLN. Tal expressão é livre de parâmetros ajustáveis, dependendo apenas do parâmetro de ordem S e da excentricidade \hat{e} do grão nemático. Nossa teoria previu que o resultado experimental já conhecido, de que a difusividade térmica é maior na direção do diretor do que na direção paralela a ele, é válido somente para as fases nemáticas calamíticas ($e > 0$).

Assim, a partir dos nossos resultados, concluímos que em se tratando de uma fase nemática discótica ($e < 0$) será observado o resultado contrário, ou seja, a difusividade térmica será maior na direção perpendicular ao diretor do que na direção paralela a ele.

Há alguns anos, Hess e colaboradores [13] estudaram o problema da auto-difusão em um cristal líquido e chegaram a uma equação parecida com a nossa Eq. (7.10).

Nesse caso, sendo D_{\parallel} e D_{\perp} os coeficientes de difusão na direção paralela e perpendicular à direção do diretor, em termos da nossa notação, pode ser mostrado que a equação obtida por esses autores tem a forma $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3Se/(3 - e(S + 2))$.

As similaridades encontradas na forma dessa equação com a equação Eq. (7.10) obtida acima, indicam que essas equações são intimamente relacionadas e descrevem fenômenos similares. Além disso, para estar em consonância com as descobertas do nosso trabalho, gostaríamos de enfatizar que essa equação também prevê uma mudança na direção da difusão com a mudança da geometria da micela para calamítica discótica, ou seja, a anisotropia da difusão muda de sinal com a excentricidade e .

Ao longo dos anos, têm sido reunidos dados experimentais e estudos teóricos acerca da difusividade térmica em CLN, conduzindo a uma compreensão cada vez melhor sobre como ocorre a condução de calor nestes materiais.

Cabe aqui destacar as potencialidades do uso da aproximação da transformação conforme de Baalss-Hess no estudo do fenômeno anisotrópico em CLN, a qual, além de ter se mostrado válida no estudo da difusividade térmica em CLN, também já foi anteriormente aplicada ao estudo de elasticidade [14] e viscosidade [1], produzindo excelentes resultados.

Este trabalho apresenta os resultados das medidas de difusividade térmica que compreendem as fases liotrópica nemática discótica e calamítica e uma fase termotrópica nemática, as quais confirmam nossa previsão teórica. Se levarmos em consideração as dificuldades experimentais que estão envolvidas na determinação simultânea de S e e , concluímos que obtivemos uma boa concordância.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Baalss and S. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **57**,86 (1986) .
- [2] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*,2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [3] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and F. Scudieri , *Phys. Rev. E* **58**, 5860 (1998).
- [4] W. Urbach, H. Hervet, and F. Rondelez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **46**, 209 (1978).
- [5] Vilanove, E. Guyon, C. Mitescu, and P. Pieranski, *J. Phys.* (Paris) **35**, 153 (1974).
- [6] W. Urbach, H. Hervet, and F. Rondelez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **46**, 409 (1978).
- [7] F. Rondelez, W. Urbach, and H. Hervet, *Phys. Rev. Lett.* **41**,1058 (1978).
- [8] T. Akahane, M. Kondoh, K. Hashimoto, and M. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1000 (1987).
- [9] Y.G. Fuh and R.F. Code, *Can. J. Phys.* **63**, 282 (1985).
- [10] G. Ahlers, D.S. Cannel, L.I. Berge, and S. Sakurai, *Phys. Rev. E*, **49**, 545 (1994).
- [11] A.C. Bento, A.J. Palangana, L.R. Evangelista, M.L. Baesso, J.R.D. Pereira, E.C. da Silva, and A.M. Mansanares, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3371 (1996).

- [12] J. Caerels, E. Schoubs, and J. Thoen, *Liq. Cryst.*, **22**, 659 (1997).
- [13] S. Hess, D. Frenkel and M. P. Allen, *Mol. Phys.* **74**, 765 (1991).
- [14] M. Simões, A. de Campos, and D. Barbato, *Phys. Rev. E*, **75**, 061710 (2007).
- [15] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* 2nd Edition (Cambridge University Press, New York, 1992).
- [16] A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals* (Oxford University Press, New York, 2005).
- [17] P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, (Taylor & Francis, 2005).
- [18] P. J. Collings, *Liquid Crystals - Nature's Delicate Phase of Matter* (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- [19] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, (Taylor & Francis Ltda, 1997).
- [20] L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, 2nd ed., (Pergamon, 1987).
- [21] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, (McGraw-Hill, International Editions, 1985).
- [22] M. Simões and M. Pazetti, *Liquid-Crystals Cosmology*, *EPL Journal*, **92** (2010) 14001.
- [23] E. F. Gramsbergen, L. Longa and W. H. Jeu, *Physics Reports*, **135**, 195 (1986).
- [24] W.H. de Jeu, *Physical properties of liquid crystalline material*, (Gordon and Breach, New York 1980).

- [25] L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 2nd, (Pergamon, Oxford 1969).
- [26] G. K. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics*, (Cambridge University Press, 2000).
- [27] J. H. Spurk, *Fluid Mechanics*, (Springer, Germany Edition, 1997).
- [28] P. Pieranski, F. Brochard, E. Guyon, *J. Physique* (France), **33** (1972) 681.
- [29] D. Baalss and S. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 86 1986.
- [30] D. Baalss and S. Hess, *Z. Naturforsch. A* **43**, 662 1988.
- [31] H. Sollich, D. Baalss, and S. Hess, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **168**, 189 1989.
- [32] S.Hess, J. F.Swarzl, , D., J.Baalss, *Phys. Condens. Matter* SA279 (1990).
- [33] H. Ehrentraut and S. Hess, *Phys. Rev. E* **51**, 2203 1995.
- [34] N. M. Kimura, A. de Campos, P. A. Santoro, M. Simões, S. L. Gomez e A. J. Palangana, *Phys. Lett. A* **370**, 173 (2007).
- [35] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini, S. L. Gómez e A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **74**, 062701 (2006).
- [36] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro e A. J. Palangana, *Eur. Phys. J. E.* **24**, 247 (2007).
- [37] Y. Galerne and J. P. Macerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).
- [38] C. A. Carter and J. M. Harris, *Appl. Opt.* **23**, 225 (1974).

- [39] F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, S. L. Gómez, and P. Palffy-Muhoray, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1342 (2002).
- [40] S. L. Gómez and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* **62**, 675 (2000).

Referências - Figuras

Fig. 2-1, 2-2, 2-3

Disponíveis em <<http://cftc.cii.fc.ul.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo7/topico1.php>>. Acesso em 10 mar. 2011.

Fig. 2-4, 2-5, 2-12, 2-13, 2-14, 2-15

Disponíveis em <<http://cftc.cii.fc.ul.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo7/topico2.php>>. Acesso em 10 mar. 2011.

Fig. 2-6

Disponível em <<http://www.fsc.ufsc.br/~bechtold/LSA/Pesq/crist-liq/pesq-crt-liq.html>>. Acesso em 10 mar. 2011.

Fig. 2-7

Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=s1516-93322005000300003&script=sci_arttext#fig04>. Acesso em 10 mar. 2011.

Fig. 2-16

Collings, Peter J. Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter, pag. 22.

Fig. 2-8, 2-9, 2-10, 2-11

Disponíveis em <http://fep.if.usp.br/~gfcxhp/os_cristais_liquididos.pdf>. Acesso em 10 mar. 2011.

APÊNDICE A: A Técnica Z-Scan

A TÉCNICA Z-SCAN

O Z-scan consiste em uma técnica experimental onde um feixe de laser Gaussiano (TEM_{00}) é focado em uma faixa estreita por uma lente ao longo da direção de propagação do feixe, o qual é definido como sendo o eixo z . Então, movimenta-se a amostra a ser analisada através do plano focal ao longo da direção z e é medida a transmitância longe do foco de uma íris centrada ao longo da direção de propagação do feixe, como uma função da posição z da amostra. Pelo fato de a amostra mover-se ao longo do foco do feixe, focando-a mais adiante ou desfocando, modifica-se a fase da frente de onda, e com isso modifica-se a intensidade detectada.

Podemos observar um esboço do aparato experimental do Z-scan na Figura A-1.

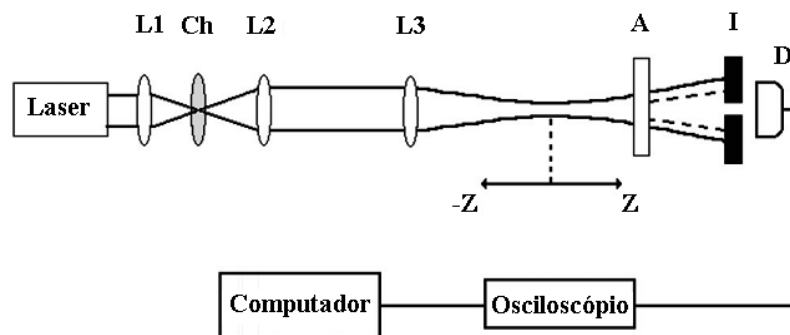


Figura A-1. Aparato experimental da técnica Z-scan. As lentes estão representadas por L1, L2 e L3. Ainda temos o Chopper (Ch), a amostra (A), a íris (I) e o detector (D).

O arranjo experimental utilizado para as medidas usadas na presente tese, também inclui um laser de diodo Ventus MPC600 (da Quantum) com potência ajustada para $47mW$. O raio ω_o do feixe é em torno de $21,5\mu m$. Um chopper mecânico (Standford SR540) provê pulsos de laser ($33ms$) incidentes na amostra. Um osciloscópio modelo TDS3012 (da Tektronix) e uma mesa GPIB permitem a aquisição de dados com resolução temporal.

Pode-se determinar os valores da difusividade térmica para uma resposta óptica não linear ao fitar a dependência espacial em z e a dependência temporal via modelo de lente térmica [38], como descrito por Palffy-Muhoray e outros [39]. Pode-se descrever a transmitância luminosa normalizada (Γ), como uma função de z e do tempo t , como [39]:

$$\Gamma(z, t) = \left[1 + \left(\frac{\theta}{1 + (1 + x^2) t_{co}/2t} \right) \frac{2x}{1 + x^2} \right]^{-1},$$

onde $x = z/z_o$, z_o é o parâmetro confocal, $\theta = 2,303(-dn/dT)\alpha P/\lambda K$ é a mudança de fase [40] (diferença de fase entre o centro e a extremidade exterior do feixe), $t_{co} = \omega_o^2/4k$ é o tempo térmico característico, $k = K/\rho C_P$ é a difusividade térmica, P é a potência do feixe do laser, λ é o comprimento de onda do laser, α é a absorção óptica linear, dn/dT é o coeficiente termo-óptico, K é a condutividade térmica, ρ é a densidade e C_P é o calor específico.

Essa equação é válida sob a condição $\theta \ll 1$ [39]. Em meio líquido cristalino, θ , t_{co} e k são parâmetros anisotrópicos. Tais parâmetros, $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$, $t_{co\parallel}(t_{co\perp})$ e $k_{\parallel}(k_{\perp})$, são definidos nas direções paralela e perpendicular ao diretor da amostra nemática.

A amostra nemática foi condicionada em células de vidro planares lacradas da Helma. Uma orientação uniforme da amostra foi obtida usando um campo eletromagnético ($H = 10kG$) por $24h$ e checada por polarizadores cruzados.

Os eixos do arranjo do laboratório são definidos com as superfícies de contorno paralelas ao plano $x - y$, sendo z o eixo normal à superfície maior da célula da amostra. O plano $x - y$ da amostra é definido com os eixos x e y paralelos a largura e ao comprimento das células, respectivamente. O alinhamento planar da amostra foi produzido por um campo magnético de $10kG$ paralelo ao eixo x do arranjo do laboratório.

Foi adicionada à amostra nemática calamítica uma pequena quantidade de ferrofluido ($< 0,04wt$), a fim de proporcionar uma boa qualidade no alinhamento do diretor da fase N_C . Nessa situação, a orientação do diretor dessa fase calamítica, paralela ao eixo x , é favorecida pela geometria das células de vidro planares, também por efeitos de superfície.

As medidas foram feitas à $T = 25^\circ C$. Os parâmetros anisotrópicos θ , t_{co} e k podem ser obtidos orientando o diretor \hat{n} ao longo das duas direções perpendiculares, e assim as configurações entre \hat{n} e a polarização \vec{E} do feixe de laser serão $\hat{n} \parallel \vec{E}$ e $\hat{n} \perp \vec{E}$.

Mostramos na Figura A-2 um esquema da configuração relativa do diretor nemático, campo magnético e polarização do feixe de laser incidente, para medidas dos parâmetros citados acima, na fase nemática calamítica.

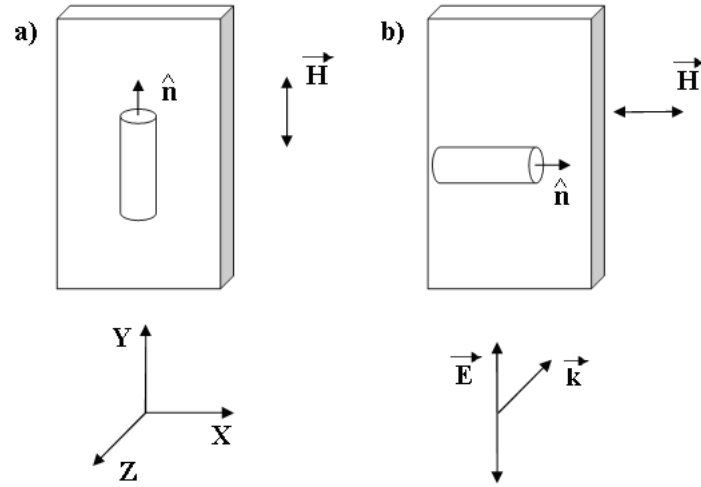


Figura A-2. Configuração experimental do diretor nemático, campo magnético e polarização do feixe de laser para medidas de difusividade térmica (a) k_{\parallel} e (b) k_{\perp} na fase N_c .

As Figuras A-3(a) e A-3(c) apresentam curvas típicas de Z-scan obtidas na fase nemática calamítica à temperatura $T = 25, 0^{\circ}C$. Os dados experimentais são determinados de acordo com a equação da transmitância luminosa por meio de um fitting auto-consistente dos parâmetros θ e t_{co} .

O procedimento do fitting empregado aqui é o mesmo utilizado por Palffy-Muhoray e outros [39]. A Figura A-3(b) mostra uma transmitância típica dependente do tempo à posição z e o fit da transmitância luminosa. As curvas experimentais exibidas nas Figuras A-3(a) e A-3(b) correspondem a fase N_C , para um feixe de laser atravessando o meio nemático com polarização paralela ao eixo óptico da amostra nemática. Da mesma forma, curvas similares foram obtidas em uma direção perpendicular ao eixo óptico da fase nemática (Figuras A-3(c) e A-3(d)).

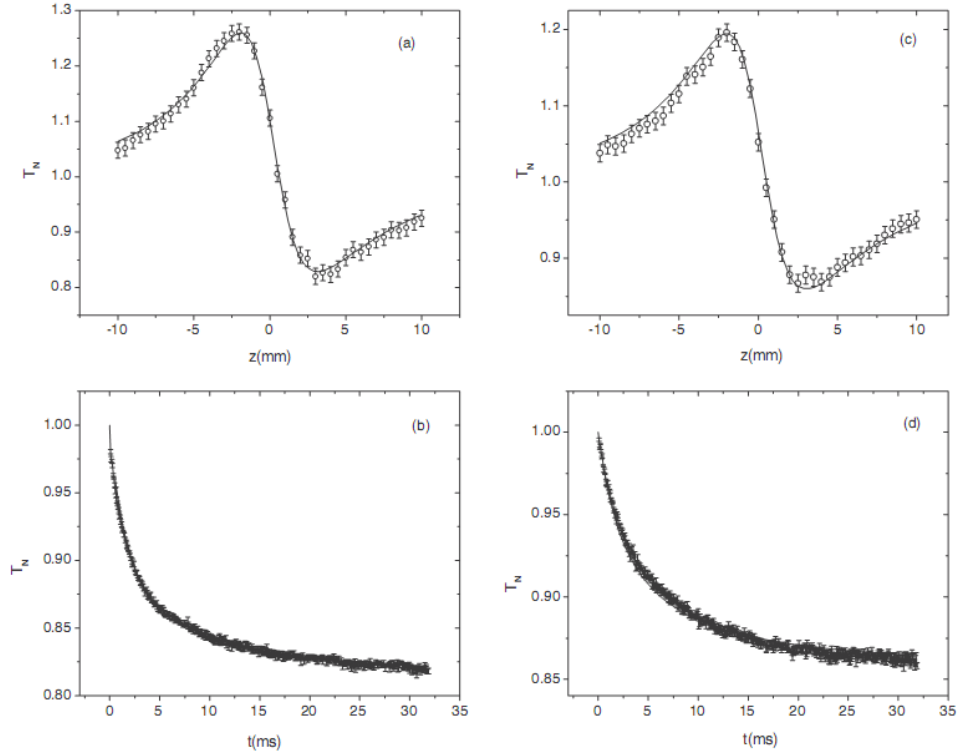


Figura A-3. Curvas típicas de medidas de Z-scan da mistura liotrópica na fase N_C , onde (a) e (b) são referentes a configuração $\hat{n} \parallel \vec{E}$, e (c) e (d) são referentes a configuração $\hat{n} \perp \vec{E}$. As linhas sólidas (a) e (c) correspondem ao fitting da da transmitância luminosa com $t \sim 10t_{co}$ para $\theta_{\parallel} = 2,261 \times 10^{-3}$ e $\theta_{\perp} = 1,798 \times 10^{-3}$, respectivamente [39]. A transmitância típica dependente do tempo em (b) e (d) à posição fixa ($z = 2,5\text{mm}$) e mudança de fase $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$ [40]. As linhas sólidas correspondem ao fitting da equação da da transmitância luminosa com $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp}) = 2,261(1,798) \times 10^{-3}$ para $t_{co\parallel}(t_{co\perp}) = 2,42(2,86)\text{ms}$ [39].

Tomando valores experimentais, $\omega_o = 21,5\mu\text{m}$ e $t_{co} = \omega_o^2/4k$, com os parâmetros anisotrópicos $t_{co\parallel}(t_{co\perp})$ levados em conta, foram obtidas as difusividades térmicas paralela (k_{\parallel}) e perpendicular (k_{\perp}) definidas, respectivamente, em uma direção paralela ou perpendicular ao diretor da amostra nemática, e a razão k_{\parallel}/k_{\perp} , a qual foi dada na Tabela 7-1.

APÊNDICE B: Artigo Publicado

Thermal diffusivity and the conformal transformation on nematic liquid crystals

M. Simões,^{1,*} A. J. Palangana,² A. Steudel,¹ N. M. Kimura,² and S. L. Gómez³

¹*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990—Londrina (PR), Brazil*

²*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790—87020-900—Maringá, Paraná, Brazil*

³*Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus Uvaranas, 84030-000—Ponta Grossa (PR), Brazil*

(Received 23 November 2007; published 29 April 2008)

In this paper, we will study theoretically and experimentally the anisotropy of the thermal diffusivity in nematic liquid crystals. We will show that the Baalss-Hess conformal transformation [D. Baalss and S. Hess, Phys. Rev. Lett. **57**, 86 (1986)], can be used to obtain a free of adjustable parameters equation that describes the anisotropy of the heat diffusion in these materials. The results of this theory will be compared with experimental data. This study will partially confirm the widely known experimental evidences that indicate that the thermal diffusivity is larger in the director direction than in the one perpendicular to it. For calamitic nematic phases this is true; for discotic nematic ones the reverse situation would be found; the diffusivity would become larger in the direction perpendicular to the director. We will also present experimental data supporting this theoretical prediction. The data comprehend the calamitic and discotic nematic lyotropic phases and a nematic thermotropic phase.

DOI: 10.1103/PhysRevE.77.041709

PACS number(s): 42.70.Df, 61.30.-v

I. INTRODUCTION

The anisotropy observed in the thermodynamical properties of the liquid crystals (LC) are among the most unexpected phenomena of the nature; liquid crystals are liquids that present anisotropic behavior. Their anisotropies cover a broad range of properties such as viscosity, elasticity, birefringence, electric permittivity, magnetic susceptibility, thermal diffusion, etc. As each of these properties is function of the degree of alignment of the anisotropic grains that constitute the nematic liquid crystals (NLC) (molecules for thermotropics and micelles for lyotropics) [1], a straightforward idea to understand the origin of the nematic anisotropies is to attribute to the microscopic anisotropy of their grains the source of the anisotropies observed on macroscopic scale [2]. Accordingly, Hess and Baalss (HB) [2–6] assumed that if one could imagine a way by which the molecules of these liquids could be continuously deformed, up to the point in which they become spherical, it would be possible to observe a corresponding reduction of the macroscopic anisotropies, until its vanishing. Inversely, if the idealized spherical molecules of an isotropic liquid could be deformed until they assume the ellipsoidal form of an idealized nematic molecule, the macroscopic physical properties would be transformed on those observed on the NLC. Essentially, these are the fundamentals of the ideas of the (HB) conformal transformation hypotheses, originally applied to the study of the viscosity of the NLC [2] but, later, also applied to the study of diffusion [7] and elasticity [8], all with excellent results.

In their work, HB assumed that the molecular deformations supposed by their reasoning could not be effectively done on the laboratory; these deformations were conjectured to justify the use of a mathematical transformation in which the physics of an anisotropic fluid could be written in terms of the physics of an isotropic one. Nevertheless, as it will be

shown here, it is possible to do what HB assumed as a conjecture. In order to make our study we have looked for a phenomenon for which the HB approach gives new and unquestionable results; the thermal diffusivity. For as long as we know, there is not yet a theory of thermal diffusivity for the nematic phase. Even being expected that nematic materials would present anisotropic heat propagation, a detailed quantitative explanation for this fact is yet missing. Nevertheless, without exception, every experimental data agree that the thermal diffusivity along the direction parallel to the director is greater than the one in the direction perpendicular to it [9–18]. As we will see ahead, the HB approach gives a very precise explanation to it and, furthermore, predicts the conditions in which this rule would be broken: calamitic nematic lyotropic phase being replaced by discotic nematic ones. This prediction is a consequence of the fact that the ratio between the thermal diffusivity along the two main molecular directions is proportional to the eccentricity of the nematic phase [see Eq. (13)]. Consequently, a change in the micellar shape would be immediately detected in the thermal diffusivity, which is exactly the HB conjecture. The aim of this work is to furnish the theoretical fundamentals of this model, present an experimental example in which the HB conjecture can be explicitly observed, and, furthermore, examine a situation in which is presented an experimental measurement in which the thermal diffusivity along the direction perpendicular to the director is greater than the one along the direction parallel to it.

II. FUNDAMENTALS

In order to propose an expression to the heat conduction in an isotropic medium we start from the known equation

$$\frac{d}{dt}T - K\nabla^2T = q, \quad (1)$$

where T is the temperature, t is the time, q is the heat flux at the point (\vec{r}, t) , and K is the thermal conductivity and consid-

*simoes@uel.br

ers the Laplacian operator in a generalized coordinate system [19]. Moreover, we consider the director of a nematic phase uniformly oriented. In this way, the scale factor h_i , $i = 1, 2, 3$, become constant that can be absorbed in K , defining a different K for each direction, $K \rightarrow K/h_i^2 = K_i$. In this context, the above equation can be expressed as

$$\frac{d}{dt}T - K_i \frac{d^2}{dx_i^2}T = q. \quad (2)$$

Furthermore, as a rule, we will use Greek symbols to indicate particles indexes, and latin indexes to indicate its Cartesian components. In order to obtain an expression for the anisotropic nematic thermal conductivity K_i , we recall the standard expression for the coefficient of thermal conductivity along the direction \vec{e}_i , given as a time correlation function [20,21],

$$K_i = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty dt \langle E^i(0) E_i(t) \rangle, \quad (3)$$

where $E_i(t) = \sum_{\alpha=1}^N W^\alpha p_i^\alpha$ is the transversal current, V is the volume of the sample, k_B is the Boltzmann constant, p_i^α is the i Cartesian component of the momentum of the particle α , and W^α is given by

$$W^\alpha = \left[\frac{(\vec{p}^\alpha)^2}{2m} - \langle E^\alpha \rangle \right] + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} [U(\vec{r}^{\alpha\beta}) + \vec{r}^{\alpha\beta} \cdot \vec{F}^{\alpha\beta}], \quad (4)$$

where $\vec{r}^{\alpha\beta}$ is the vector giving the distance between the particles α and β , $\vec{F}^{\alpha\beta}$ is the force between the particles α and β , N is total number of particles in the sample, and $\langle \chi \rangle$ is the statistical average of the random variable χ .

Our procedure to obtain K_i will be to apply on it the Hess conformal transformation, as defined in Ref. [8], and write it in terms of the diffusivity of an hypothetic isotropic fluid. As was done by Hess, it is assumed that the interacting potential $U(\vec{r}^{\alpha\beta})$ is invariant by a conformal transformation that changes a sphere to an ellipsoid having the shape of the nematic micelles (or molecules). As consequence, it follows that the vector components x^i and s^i , used to describe, respectively, elliptical and the spherical symmetric potentials, would transform according to the rule

$$dx^i = \sum_{j=1}^3 \frac{dx^i}{ds^j} ds^j, \quad \frac{d}{dx^i} = \sum_{j=1}^3 \frac{ds^j}{dx^i} \frac{d}{ds^j}, \quad (5)$$

which are constrained by the rule $\sum_{m=1}^3 \frac{ds^i}{dx^m} \frac{dx^m}{ds^j} = \delta_j^i$. According to these relations if E_i and S_i are the transversal currents for the liquids having ellipsoidal and spherical micelles, respectively, we would have,

$$E^i = \sum_{j=1}^3 \frac{dx^i}{ds^j} S^j, \quad E_i = \sum_{j=1}^3 \frac{ds^j}{dx^i} S_j, \quad (6)$$

which are the rules for contravariant and covariant vectors, respectively. Therefore, in terms of a liquid with spherical symmetric micelles, Eq. (3) becomes

$$K_i = \frac{1}{Vk_B T^2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left\langle \frac{dx^i ds^k}{ds^j dx^i} \right\rangle \int_0^\infty dt \langle S^j(0) S_k(t) \rangle, \quad (7)$$

where we have assumed that the connected part in the equation leading Eq. (3) to Eq. (7) can be disregarded. In Ref. [8] it has been shown that the conformal transformations can be written as

$$\frac{dx^i}{ds^j} = a_1 \delta_{ij} + b_1 n_i n_j, \quad \frac{ds^i}{dx^j} = a_2 \delta_{ij} + b_2 n_i n_j, \quad (8)$$

where \vec{n} is the director at the point \vec{x} and

$$a_1 = \frac{1}{a_2}, \quad a_2 = \pm \sqrt{\frac{3 - e(1 - S)}{3 - e(1 + 2S)}}, \quad b_1 = \pm 1 - a_1, \quad (9)$$

$$b_2 = \pm 1 - a_2$$

S is the scalar order parameter and $e = 1 - (\frac{b}{a})^2$ is the micellar eccentricity, where b and a are the respective micellar dimensions along the directions perpendicular and parallel to the director. Using these relations it is obtained,

$$K_i = \frac{1}{\tau V k_B T^2} \{ \langle S^i(0) S_i(t) \rangle + b_1 b_2 n_i n_i \langle [\vec{n} \cdot \vec{S}(0)] [\vec{n} \cdot \vec{S}(t)] \rangle \}, \quad (10)$$

where it has been used that $\langle [\vec{n} \cdot \vec{S}(0)] S_i(t) \rangle = \langle S^i(0) [\vec{n} \cdot \vec{S}(t)] \rangle = 0$. So, for k_i perpendicular to \vec{n} (k_\perp) and, for K_i parallel to \vec{n} (K_\parallel) it is obtained that

$$K_\perp = K_i^S, \quad K_\parallel = (1 + b_1 b_2) k_i^S. \quad (11)$$

Consequently, the anisotropy A of the thermal conductivity, defined as $A = K_\parallel / K_\perp - 1$, is given by

$$A = \frac{3Se}{\sqrt{[3 + e(S - 1)][3 - e(2S + 1)]}}, \quad (12)$$

which is completely determined by the parameters S and e . In addition, the parallel (perpendicular) thermal diffusivity $k_\parallel(k_\perp)$ is related with the parallel (perpendicular) thermal conductivity $K_\parallel(K_\perp)$ by $k_\parallel(k_\perp) = K_\parallel(K_\perp) / \rho C_p$, where ρ is the density and C_p is the specific heat of the nematic sample. In this way, the ratio k_\parallel / k_\perp is given by

$$\frac{k_\parallel}{k_\perp} = 1 + \frac{3Se}{\sqrt{[3 + e(S - 1)][3 - e(2S + 1)]}}. \quad (13)$$

III. RESULTS AND DISCUSSION

The aim of this section is to give experimental support to the above expression for the anisotropy on the thermal diffusivity and, in consequence, afford consistence to the theory leading to it. An important aspect of the above result is that it does not depend on any adjustable parameter; Eq. (13) is entirely determined by S and e , which can be eventually measured in a nematic phase. So, an experimental verification of this equation would afford a strong support to our approach to the nematic thermal diffusivity and, in particular,

to the generality of the applicability of the Hess conformal transformation. In order to investigate the validity of the above equation we notice that, according to it, the product of the variables S and e in its numerator determines the sign of the anisotropy on the heat diffusion. It would be null at the isotropic phase, $S=0$ (which is not an unexpected result, because, if something different happens, we have to say that such a formula is undoubtedly wrong). But, that numerator is also proportional to e and this proportionality could be easily tested. As we have said at the beginning of this paper, there are lyotropic compounds for which the molecular shape can be changed and, according to this formula, such a change of shape would be detected in the thermal diffusivity. This is one of the purposes of this section, to show that it is possible to detect the molecular change of shape through thermal diffusivity data and, consequently, to test the validity of the Hess argument. According to Eq. (13), for $e > 0$ (calamitic nematic phase) the anisotropy A in the thermal conductivity would be positive and $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp} - 1 > 0$. Nevertheless, for $e < 0$ (discotic nematic phase) it would be negative and in this way is expected the ratio $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp} - 1 < 0$. From an experimental point of view, this ratio was recently determined [22] in a discotic nematic phase at room temperature ($T=25^{\circ}\text{C}$), through the use of the Z-scan technique [23], in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol, and D_2O . In this paper, using the same Z-scan technique, we report on new measurements of the thermal diffusivity (κ) in a calamitic nematic phase [17] at room temperature ($T=25^{\circ}\text{C}$) for a particular concentration in weight percentage of potassium laurate (KL:27.07), decanol (DeOH:6.17) and (D_2O :66.76) [24]. The phase sequence is the following: reentrant isotropic (12.5°C) calamitic nematic (54.5°C) isotropic. In this study, the two thermal diffusivities k_{\parallel} and k_{\perp} have been obtained in an experimental configuration as a laser beam travels in the nematic medium with polarization parallel or perpendicular, respectively, to the director of the nematic sample. The details of the experimental Z-scan technique setup utilized in this work are described in Refs. [22,23]. In the Z-scan experimental technique a Gaussian laser beam (TEM_{00}) is focused to a narrow waist by a lens along the propagation direction of the beam defined as being the z axis. The sample is moved through the focal plane along the z direction and the far-field transmittance of an iris centered along the beam propagation direction is measured as a function of the position z of the sample. As the sample moves along the beam focus, further focusing or defocusing modifies the wave front phase, thereby modifying the detected intensity. A sketch of the Z-scan setup is shown in Fig. 1. Our experimental setup includes a diode laser Ventus MPC600 (from Quantum) with power output adjusted to 47 mW. The beam waist radius ω_o is about $21.5 \mu\text{m}$ and a mechanical chopper (Standford SR540) provides laser pulses (33 ms) incident on the sample. Data acquisition with temporal resolution is made by an oscilloscope model TDS3012 (from Tektronix) and a GPIB board.

The values of the thermal diffusivity for a thermal nonlinear optical response can be determined from fitting the spatial dependence on z and the temporal dependence via thermal lens model [25] as described by Palffy-Muhoray *et al.* [26] The normalized light transmittance (Γ), as a function of z and time t , can be written as [26]

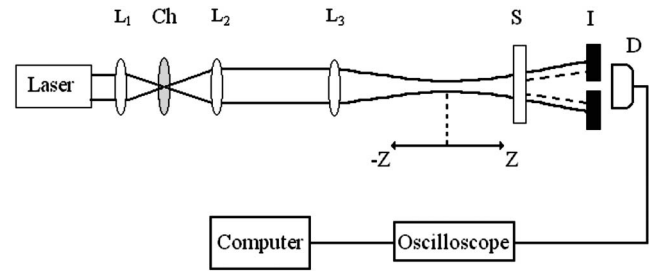


FIG. 1. Sketch of the Z-scan apparatus. L_1 , L_2 , and L_3 are lenses. Chopper (Ch); sample (S); iris (I), and detector (D).

$$\Gamma(z,t) = \left[1 + \left(\frac{\theta}{1 + (1+x^2)t_{co}/2t} \right) \frac{2x}{1+x^2} \right]^{-1}, \quad (14)$$

where $x=z/z_o$, z_o is the confocal parameter, $\theta=2.303(-dn/dT)\alpha P/\lambda K$ is the phase shift [27] (phase difference between the center and the outer edge of the beam), $t_{co}=\omega_o^2/4k$ is the characteristic thermal time, $k=K/\rho C_P$ is the thermal diffusivity, P is the power of the laser beam, λ is the wavelength of the laser, α is the linear optical absorption, dn/dT is the thermo-optical coefficient, K is the thermal conductivity, ρ is the density, and C_P is the specific heat. Equation (14) is valid under the condition $\theta \ll 1$ [26]. In liquid crystal medium, θ , t_{co} , and k are anisotropic parameters. These parameters, $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$, $t_{co\parallel}(t_{co\perp})$, and $k_{\parallel}(k_{\perp})$ are defined in a direction parallel (perpendicular) to the director of the nematic sample. The nematic sample was conditioned in sealed planar glass cells (1 mm of light path) from Hellma. Uniform orientation of the sample was performed using an electromagnet ($H=10 \text{ kG}$) for 24 h and checked by crossed polarizers. The laboratory frame axes are defined with the boundary surfaces parallel to the x - y plane and z is the axis normal to the biggest surface of the sample cell. The x - y plane of the sample is defined with the x (y) axis parallel to the length (width) of the cells. The planar alignment of the sample is produced by a magnetic field of 10 kG parallel to the x axis of the laboratory frame. A small quantity of ferrofluid ($<0.04 \text{ wt}$) was added to the calamitic nematic sample in order to ensure a good quality alignment of the director in the N_C phase. It is important to mention that in

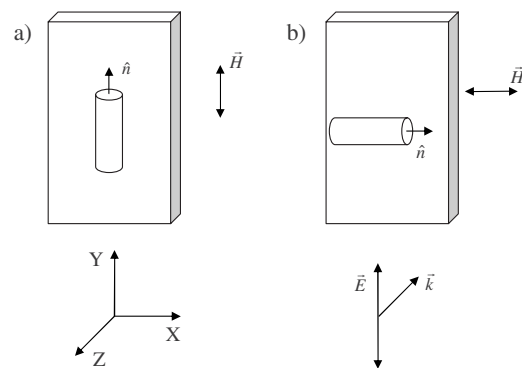


FIG. 2. Experimental configuration of the nematic director, magnetic field, and the laser beam polarization for thermal diffusivity measurements of (a) k_{\parallel} and (b) k_{\perp} on the N_C phase.

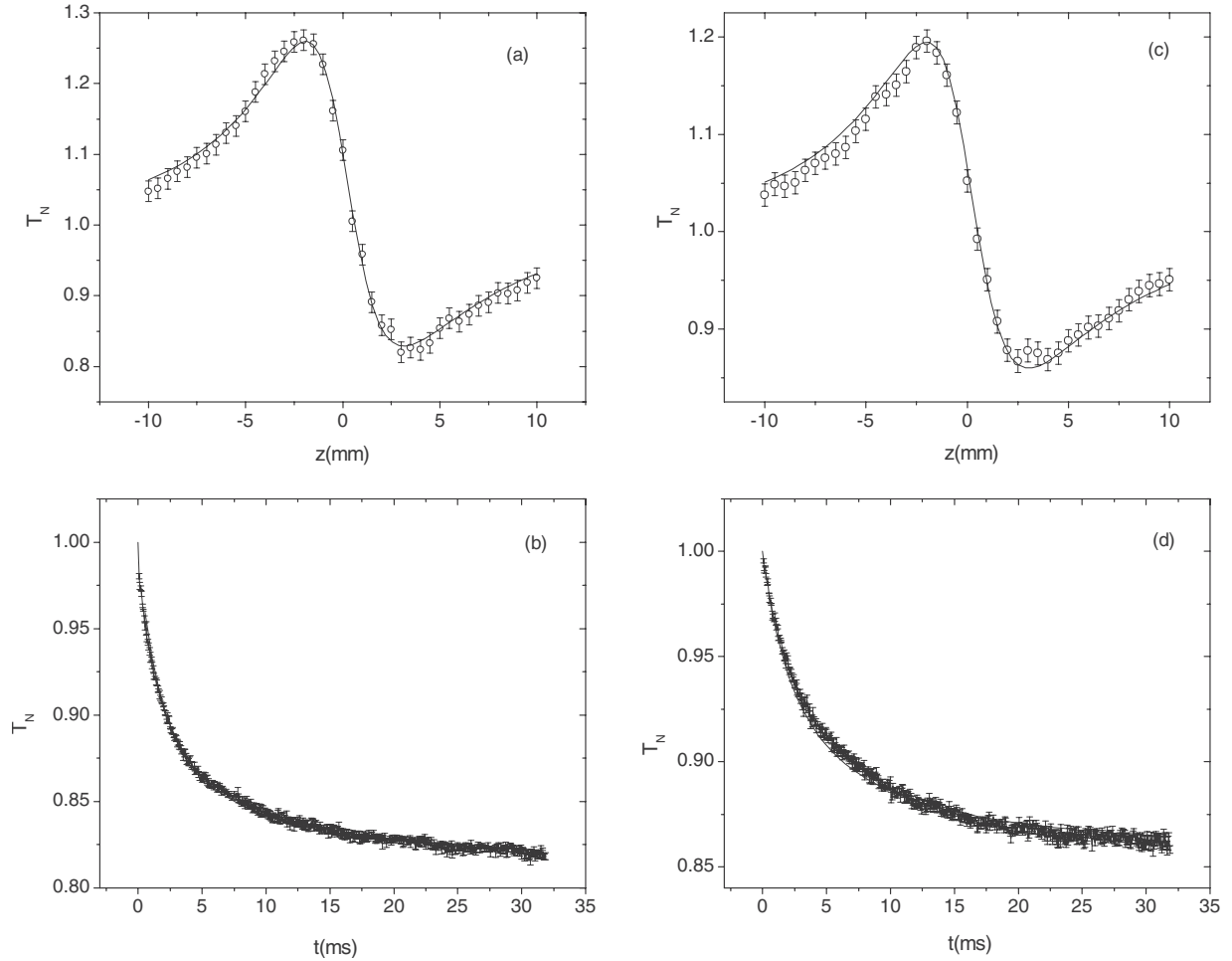


FIG. 3. Typical curves of Z-scan measurements on the lyotropic mixture on the N_C phase, where (a) and (b) concern the configuration $\hat{n} \parallel \vec{E}$, and (c) and (d) concern the configuration $\hat{n} \perp \vec{E}$. The solid lines (a) and (c) correspond to the fitting of Eq. (14) with $t \sim 10t_{co}$ for $\theta_{\parallel} = 2.261 \times 10^{-3}$ and $\theta_{\perp} = 1.798 \times 10^{-3}$, respectively [26]. Typical time dependence transmittance (b) and (d) at fixed ($z=2.5$ mm) position [27] and $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$ phase shift. The solid lines correspond to the fitting of Eq. (14) with $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp}) = 2.261(1.798) \times 10^{-3}$ for $t_{co\parallel}(t_{co\perp}) = 2.42(2.86)$ ms [26].

this case, the geometry of the planar glass cells favors the orientation of the director of this calamitic nematic phase parallel to the x axis also by surface effects. The measurements were made at $T=25$ °C in a controlled temperature device stable at 10 mK. The anisotropic parameters θ , t_{co} , and k can be obtained by orientation of the director \hat{n} along two perpendicular directions, so the configurations between \hat{n} and the laser beam polarization \vec{E} are $\hat{n} \parallel \vec{E}$ and $\hat{n} \perp \vec{E}$, respectively. Figure 2 shows a scheme of the relative configuration of the nematic director, magnetic field, and polarization of incident laser beam for measurements of these parameters in the N_C phase. Figures 3(a) and 3(c) present typical Z-scan curves obtained for the calamitic nematic phase at temperature $T=25.0$ °C. The experimental data are determined according to Eq. (14) by means of a self-consistent fitting of θ and t_{co} parameters. The fitting procedure employed here is the same utilized by Palfy-Muhoray *et al.* [26]. Figure 3(b) shows a typical time dependence transmittance at a fixed z position and the fit from Eq. (14). The experimental curves exhibited in Figs. 3(a) and 3(b) correspond to the N_C phase, for a laser beam traveling in the

nematic medium with polarization parallel to the optic axis of the nematic sample. In the same way, similar curves were obtained in a perpendicular direction to the optic axis of the nematic phase [Figs. 3(c) and 3(d)]. Taking the experimental values $\omega_o = 21.5$ μm and $t_{co} = \omega_o^2/4k$, with $t_{co\parallel}(t_{co\perp})$ anisotropic parameters, into account, we obtain the parallel (k_{\parallel}) and perpendicular (k_{\perp}) thermal diffusivities defined, respectively, in a direction parallel or perpendicular to the director of the nematic sample, and the ratio $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$. These important parameters are given in Table I.

From theoretical point of view, the ratio k_{\parallel}/k_{\perp} can be determined via Eq. (13). Taking the ratio between the micellar and the molecular dimensions [9,17], eccentricity and order parameter ($S \cong 0.5$ for lyotropic nematic phases [28] and $S \cong 0.59$ for a thermotropic nematic phase [9]) into account, we obtain from Eq. (13) the ratio k_{\parallel}/k_{\perp} as indicated in Table I. As we see in Table I, we have obtained a good accordance of the results predicted by our model concerning nematic phase studied in this work. Essentially, we have shown that the conformal transformation approach can be used to produce an adjustable parameters expression for the anisotropic part of the thermal diffusivity in NLC. The expression that

TABLE I. Values of the ratio of the micellar (molecular) dimensions, micellar (molecular) eccentricity, and ratio of the thermal diffusivities in the nematic lyotropic (thermotropic) phases at $T = 25^\circ\text{C}$.

Nematic phase	b/a	e	k_{\parallel}/k_{\perp} (measured)	k_{\parallel}/k_{\perp} (estimated)
N_C	0.59	0.65	1.18	1.46
N_D	1.39	-0.94	0.93	0.66
$N(5CB)$	0.36	0.87	1.73	1.90

we have found depends solely on the order parameter S and the eccentricity e of the nematic micelle or molecule and has predicted that the known experimental result (the thermal diffusivity is larger in the director direction than in the direction perpendicular to it) is only true for nematic phases ($e > 0$). If a discotic nematic phase ($e < 0$) was used the reverse result would be observed.

Some years ago Hess and co-workers studied the problem of (self-)diffusion in a liquid crystal and found a relation that resembles our Eq. (15). If D_{\parallel} and D_{\perp} are, respectively, the diffusion coefficients in the direction parallel and perpendicular to the director direction, in terms of our notation it can be shown that the equation obtained by those authors have the form $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3Se/[3 - e(S+2)]$. The similarities found on the form of this equation and Eq. (13) above, re-

veals that these equations are closely related and would describe similar phenomena. Furthermore, to be in consonance with the experimental findings of our paper, we would like to notice that this equation also predicts a change in the direction of the diffusion as the geometry of the micelle changes from calamitic to discotic, i.e., the diffusion anisotropy changes sign with the eccentricity e .

To sum up, experimental data and theoretical studies of thermal diffusivity in NLC have been gathered to produce a new understanding of the thermal diffusivity in these materials and, furthermore, to illustrate the potentialities of use of the Baalss-Hess conformal transformation approach in the study of anisotropic phenomena in NLC. This work presents the results of such measurements, which comprehend the calamitic and discotic nematic lyotropic phases and a nematic thermotropic phase, and they confirm the theoretical prediction. If we consider the difficulties involved in the simultaneous determination of S and e , it must be concluded that the agreement is good.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq, and Fundação Araucária (PR) for their financial support of this work.

-
- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
 - [2] D. Baalss and S. Hess, Phys. Rev. Lett. **57**, 86 (1986).
 - [3] D. Baalss and S. Hess, Z. Naturforsch., A: Phys. Sci. **43**, 662 (1988).
 - [4] H. Sollich, D. Baalss, and S. Hess, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **168**, 189 (1989).
 - [5] H. Ehrentraut and S. Hess, Phys. Rev. E **51**, 2203 (1995).
 - [6] S. Hess, J. F. Searz, and D. Baalss, J. Phys.: Condens. Matter **2**, SA279 (1990).
 - [7] S. Hess, D. Frenkel, and M. P. Allen, Mol. Phys. **74**, 765 (1991).
 - [8] M. Simões, A. de Campos, and D. Barbato, Phys. Rev. E **75**, 061710 (2007).
 - [9] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and F. Scudieri, Phys. Rev. E **58**, 5860 (1998).
 - [10] W. Urbach, H. Hervet, and F. Rondelez, J. Chem. Phys. **78**, 5113 (1983).
 - [11] R. Vilanove, E. Guyon, C. Mitescu, and P. Pieranski, J. Physiol. (Paris) **35**, 153 (1974).
 - [12] W. Urbach, H. Hervet, and F. Rondelez, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **46**, 209 (1978).
 - [13] F. Rondelez, W. Urbach, and H. Hervet, Phys. Rev. Lett. **41**, 1058 (1978).
 - [14] T. Akahane, M. Kondoh, K. Hashimoto, and M. Nakagawa, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **26**, L1000 (1987).
 - [15] Y. G. Fuh and R. F. Code, Can. J. Phys. **63**, 282 (1985).
 - [16] G. Ahlers, D. S. Cannell, L. I. Berge, and S. Sakurai, Phys. Rev. E **49**, 545 (1994).
 - [17] A. C. Bento, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, E. C. da Silva, and A. M. Mansanares, Appl. Phys. Lett. **68**, 3371 (1996).
 - [18] J. Caerels, E. Schoubs, and J. Thoen, Liq. Cryst. **22**, 659 (1997).
 - [19] P. M. Morse and H. Feshbac, *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1957).
 - [20] D. A. Mc Quarie, *Statistical Mechanics* (H. Harper & Row Publishers Inc., New York, 1976).
 - [21] E. Helfand, Phys. Fluids **4**, 681 (1961).
 - [22] N. M. Kimura, A. de Campos, P. A. Santoro, M. Simões, S. L. Gómez, and A. J. Palangana, Phys. Lett. A **370**, 173 (2007).
 - [23] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini, S. L. Gómez, and A. J. Palangana, Phys. Rev. E **74**, 062701 (2006).
 - [24] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro, and A. J. Palangana, Eur. Phys. J. E **24**, 247 (2007).
 - [25] C. A. Carter and J. M. Harris, Appl. Opt. **23**, 225 (1974).
 - [26] F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, S. L. Gómez, and P. Palfy-Muhoray, J. Opt. Soc. Am. B **19**, 1342 (2002).
 - [27] S. L. Gómez and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E **62**, 675 (2000).
 - [28] Y. Galerne and J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983).