Part III

Estrutura: espalhamento, correlação, simetria, geometria, estruturas

4 Amorfos

Sólidos amorfos ou vidros distinguem-se dos sólidos cristalinos e dos líquidos. Embora seja um objeto de estudo ainda com vários aspectos em aberto, essencialmente, podemos dizer que na transição entre o líquido para o cristal os átomos são ordenados e localizados nos sítios das redes enquanto que nos líquidos a estrutura é desordenada e os átomos não estão localizados (fluidez). No caso do sólido amorfo, os átomos encontram-se localizados, que é a característica dos sólidos, a sua *rigidez* originada da quebra da simetria de translação infinitesimal. Nesse caso, no entanto, contrário dos cristais, embora localizados, os átomos encontram-se desordenados. A transição para os amorfos corresponde a localização dos átomos em uma estrutura desordenada.

O processo de formação dos vidros consiste em resfriar rapidamente o líquido. Quando esse é resfriado abaixo do ponto de fusão, ele não congela ou crisaliza de imediato mas existe em um estado de líquido super-resfriado durante um certo tempo. Se o líquido for resfriado rapidamente, ele não se cristaliza mas forma um vidro. Para óxidos (como o SiO_2) o fluido tem alta viscosidade no estado líquido o que dificulta a difusão dos átomos. A formação do cristal é lenta e velocidades de resfriamento da ordem de $10^{-4} - 10^{-1} K/s$ são suficientes para formar vidros em vez de cristais. Para metais e ligas metálicas a situação é completamente diferente, uma vez que os átomos apresentam grande difusividade nesses materiais. Para obter a fase amorfa é necessário um rápido resfriamento da ordem de $10^6 K/s$. Hoje em dia processos de vitrificação com resfiramento da ordem de $10^{10} - 10^{12} K/s$ são possíveis e quase todos os elementos ou compostos podem ser vitrificados.

A caracterização dos vidros esa na desordem de longo alcance, como no caso dos líquidos. Uma forma de caracterizar os vidros é a célula de Voronoi ou poliédro de Voronoi (ver fig. 1). Essencialmente, o procedimento é similar aquele para construir a célula de Wigner-Seitz. A diferença aqui é que o número de coordenação z (número de faces do poliédro de Voronoi) em um sólido com desordem topológica não é constante. O parâmetro importante para caracterizar a estrutura é o valor médio de z. Vamos discutir rapidamente dois modelos para o vidro. O modelo de Bernal (ref. 5) e o modelo de Zachariasen (ref. 6).

O modelo de Bernal (1959) já foi introduzido rapidamente na discussão dos líquidos. Basicamente ele utiliza bolas de algum material que são colocadas dentro de um recipiente e aplica diferentes pressões. O resultado que observa é a formação de diversos poliédros com formas que correspondem a poliédros de Vororoi para líquidos e vidros. A maioria dos poliédros são pentágonos, com alguns dodecaédros. Simulações de computador são feitas adicionalmente e complementarmente. Nas simulações, potencial de esfera mole é também introduzido no lugar do potencial de esfera dura, procurando uma descrição mais realista. A figura 2 mostra duas estruturas amorfas utilizando o potencial de Lennard-Jones para um modelo de Bernal com 100 átomos. Uma outra forma de caracterizar o vidro é através dos interstícios em torno dos átomos. A figura 3 exemplifica essa caracterização para o modelo de esferas rígidas e esferas moles, onde o estado vítreo aproxima-se de uma deformação de estruturas tetraédricas e octaédricas. O modelo de Bernal tem algum sucesso para explicar os estados amorfos metálicos.

Um outro modelo, anterior, deve-se a W.H. Zachariasen (1932) e visa a compreensão da estrutura dos vidros de SiO_2 . Esse modelo procura identificar o estado amorfo com um modelo de rede aleatórica contínua. Basicamente, a estrutura unitária é um átomo de silício que quer ligar-se com quatro vizinhos, ficam circundado por quatro átomos de oxigênio os quais querem realizar duas ligações com dois vizinhos. Como consequência, uma estrutura amorfa é formada, com algum nível de variação no comprimento e orientação das ligações. A figura 4 mostra os tetraédros de Si-O distorcidos e a formação de uma rede aleatória contínua em duas dimensões e também para o caso tridimensional. Podemos extrair desse modelo também a coordenação média do átomo e sua densidade. A figura 5 mostra uma comparação entre o modelo de rede aleatória contínua e dados experimentais para o Ge.



Figure 1: Diagrama esquemático de um poliédro de Voronoi para sistemas desordenados. Extraído de DG.



Figure 2: Modelo de empacotamento aleatório próximo de Bernal com 100 átomos para (a) esferas rígidas e (b) esferas moles (potencial de Lennard-Jones). Extraído de DG (ref. original J.A. Barker et al., Nature **257**, 120 (1975)).



Figure 3: Distribuição de vazios em um modelo de empacotamento aleatório próximo onde R_0 é o tamanho da esfera, T é o vazio para uma estrutura tetraédria e O para uma estrutura octaédrica. (a) esferas rídigas e (b) esferas moles (potencial de Lennard Jones). Extraído de DG (ref. original J.L. Finney e J. Wallace, J. Non-Cryst. Solids **43**, 165 (1981)).



Figure 4: (a) Modelo de distorção das ligações tetraédricas Si-O para o modelo da rede aleatória contínua e diagrma esquemático em duas dimensões da rede aleatória contínua, proposta por Zachariasen. Extraído de DG (ref. original A.C. Wright et al., J. Non-Cryst. Solids **49**, **63** (1982)). (c) Modelo tridimensional da rede aleatória contínua para o SiO_2 obtido por dinâmica molecuar com o silício e o oxigênio a altas temperaturas e rapidamente resfriados. Extraído de Mr.



Figure 5: Função de distribuição radial para o Ge amorfo. Linhas cheias são o resultado experimental e as linhas tracejadas resultados obtidos do modelo de rede aleatória contínua. Extraído de DG (ref. original A.C. Wright et al., J. Non-Cryst. Solids **49**, 63 (1982)).

4.1 Transição líquido-amorfo/cristal

Uma das caracterizaçãos do ponto de vista do fator de estrutura da fase amorfa quando comparada com a fase líquida é o estreitamento do primeiro pico de correlação, indicando um aumento de ordem de curto alcance, e a quebra do segundo pico em duas estruturas evidenciando uma fase fora do equilíbrio. A figura 6 mostra a comparação entre o fator de estrutura para o Ni líquido e amorfo, onde esses resultados podem ser vizualizados. A figura 7 mostra o fator de distribuição radial para o Ni líquido calculado pelo método EAM e comparado com o resultado experimental a 1773 K juntamente com resultados obtidos do modelo para a formação de sólido amorfo a 300 K após um rápido resfriamento, ou cristalino após um resfriamento lento. Para comparação mostra-se também a formação da fase cristalina a 1000 K. Para comparação os picos de Bragg para um cristal de Ni FCC perfeito são apresentados. Observa-se a formação do dubleto já comentado no caso do Ni amorfo. Para o cristal observamos a clara formação dos picos na posição esperada para a estrutura FCC ideal.



Figure 6: Fator de estrutura estático S(q) para o Ni líquido e amorfo. Extraído de Mr (ref. original Wasada, p. 91, 1980).



Figure 7: (a) Função de distribuição radial calculada pelo método EAM comparada com dados experimentais (Wasada, 1980) para o Ni a 1773 K (46 K acima da temperatura de fusão). (b) Estado amorfo para o Ni a 300 K obtido por resfriamento a $2,48 \times 10^{14} K/s$ e (c) estado cristalino para o Ni a 300 K obtido por resfriamento a $5,95 \times 10^{12} K/s$. As linhas verticais indicam as posições dos máximos de g(r) para uma rede FCC perfeita. Ref. 16.

Um pouco de dinâmica Não é o objeto dessa parte do curso, onde estamos interessados na parte estrutural dos sistemas condensados. No entanto, vamos introduzir alguns resultados recentes (ref. 18) de simulação da dinâmica de fusão de sólidos (filme de ouro no caso) como ilustração do papel que o fator de estrutura desempenha na compreensão da estrutura dos materiais. Postergaremos qualquer discussão mais detalhada da dinâmica para mais adiante.

Os resultados que mostraremos foram obtidos por dinâmica molecular baseado no modelo EAM em filmes de ouro de 20 nm irradiado por pulsos de laser de 200 fs, considerando diferentes intensidades para os pulsos. O sistema simulado foi um cristal fcc com 500 000 átomos e condições periódicas nas interfaces nas direções paralelas as duas superfícies livres (001). As condições do *spot* do laser permitem desprezar a difusão da energia nas direções laterais, paralelas as superfícies livres do filme, dentro da escala de tempo considerada nas simulações. O filme de ouro encontra-se inicialmente em equilíbrio, a T=300 K e zero de pressão. Para identificar o grau de cristalinidade ou de fusão do material um parâmetro de ordem local, ϕ , foi introduzido. Para sua definição, ver a ref. 19.

A figura 8 mostra a evolução da fusão do filme de ouro para um pulso com fluência $180 J/m^2$. Observamos um rápido processo de fusão, com os picos cristalinos inicialmente diminuido de tamanho, seguido de separação dos picos, característico do processo fora de equilíbrio e finalmente com a fusão e formação do metal líquido. A figura 9 mostra a mesma situação para uma fluência de $55 J/m^2$. Observe a diminuição da velocidade do processo de fusão. Finalmente, na figura 10 mostramos a evolução dos picos de Bragg de difração em função do tempo para uma fluência de $18 J/m^2$. Podemos observar três regimes distintos: 1) de 0-4 ps quando o cristal apresenta vibrações térmicas dos átomos e essencialmente os picos diminuem devido ao fator de Debye-Waller. 2) 4-10 ps quando as vibrações atômicas são fortes o suficiente para os termos anarmônicos se fazerem presentes. Temos o efeito do fator de Debye-Waller somado a expansão uniaxial da rede. 3) 10-14 ps quando temos a fusão homogênea do filme de Au, formando uma fase líquida. O estudo dessa dinâmica é complexo, uma vez que o processo encontra-se fora do equilíbrio. No entanto, discutiremos os diversos mecanismos de excitação do sistema mais tarde. Para uma discussão sobre experimentos de difração de elétron resolvidos no tempo ver a ref. 20.



Figure 8: (a) Instantâneos das configurações durante o processo de fusão de um filme de Au submetido a um pulso de laser de 200 fs com fluência $180 J/m^2$. A coloração refere-se ao parâmetro de ordem local ϕ sendo azul quando a ordem é cristalina e vermelho quando ela está na fase líquida. (b) Função de estrutura do mesmo processo sendo o tempo zero a fase cristalina fcc a 300 K. Ref. 20.



Figure 9: (a) Instantâneos das configurações durante o processo de fusão de um filme de Au submetido a um pulso de laser de 200 fs com fluênci
8 $55 J/m^2$. A coloração refere-se ao parâmetro de ordem local
 ϕ sendo azul quando a ordem é cristalina e vermelho quando e
la está na fase líquida. (b) Função de estrutura do mesmo processo sendo o tempo zero a fase cristalina f
cc a 300 K. Ref. 20.



Figure 10: Altura normalizadas dos picos (111), (220) e (311) em função do tempo de irradiação para um filme de Au submetido a um pulso de laser de 200 fs com fluência de $180 J/m^2$. Os picos estão normalizados para seus valores a t=0 que corresponde a T=300 K. As linhas tracejadas correspondem ao fator de Debye-Waller até uma temperatura de $1,25 \times T_m$, que corresponde a estabilidade cristalina. O eixo x superior corresponde a temperatura do filme a diferentes tempos após o pulso de laser. Ref. 20.

5 Macromoléculas

Os líquidos possuem, em sua estrutura média, invariância por rotações e translações arbitrárias. Por outro lado, os cristais apresentam invariância apenas para algumas translações da rede que são discretas e para as operações do seu grupo de simetria. Em outras palavras, o líquido apresenta correlações de curto alcance mas nenhuma ordem de longo alcance enquanto que o sólido cristalino possui ordem de longo alcance tanto em posição como em rotação. A simetria do sólido cristalino é reduzida, em relação ao estado líquido e, eventualmente, pode possuir a menor simetria possível para um certo preenchimento do espaço. Há várias situações em que encontramos estados com ordem intermediária à do líquido e do sólido. Esse é o caso do que convencionamos chamar de "matéria mole". A matéria mole engloba uma grande variedade de sistemas, muitas vezes identificados também por "moléculas gigantes". Embora essas duas denominações não sejam sinônimas, isso é, não englobam o mesmo conjunto de sistemas, há uma grande identificação entre elas. A primeira característica desses sistemas, como o nome diz, é o tamanho de sua unidades básicas, a molécula. Diferente do que se imaginava até o início do século XX, essas moléculas podem assumir dimensões significativas. Essas moléculas têm a forma genérica de cadeias, frequentemente repetindo o mesmo padrão, podendo assumir centenas ou mesmo milhares de unidades $N \sim 10^2 - 10^4$. O polímero mais longo que se conhece é o ADN (DNA, em inglês), o qual pode ter um número de unidades de monômeros da ordem de $N \sim 10^9 - 10^{10}$. Até 1920, considerava-se que os polímeros nada mais eram que soluções coloidais. Somente a partir de 1930, com os trabalhos de H. Staudinger, começaram-se os primeiros trabalhos identificando os polímeros com moléculas em cadeia. Nos anos de 1940-1950 o trabalho em polímeros foi conduzido principalmente por químicos, tendo P. Flory (1908-1982) ganho o primeiro prêmio Nobel pelo trabalho na física de polímeros em 1974. Nos anos de 1960 vários físicos de grande importância como I.M. Lifschitz (Rússia), S.F. Edwards (Inglaterra) e Pierre-Gilles de Gennes (França) dedicaram-se ao estudo dos polímeros. Em 1991, P.-G. de Gennes ganhou o prêmio Nobel de Física pelos seus trabalhos na área.

Uma introdução sobre polímeros pode ser encontrada no livro de A. Yu. Grosber e A. R. Khokhlov (rev. 23). Polímeros são essencialmente moléculas em cadeia, ligadas por ligações fortes, covalentes, apresentando ramificações laterais. Essas podem ligar-se entre diferentes partes do polímerios, por meio de diversas ligações fracas (pontes de hidrogênio, van der Waals, etc), dando origem a sua estrutura enovelada e flexível. A flexibilidade das cadeias têm origem na ligação co-valente direcional, que permite rotação em torno de seu eixo sem necessidade de energia extra (ou muita energia extra). Embora a cristalinidade, ou seja, completa ordem de longo alcance, possa ser importante na matéria mole, na maior parte dos casos o ordenamento molecular situa-se em uma situação intermediária entre o sólido cristalino e o estado líquido. Vamos considerar aqui um caso emblemático e de grande importância que são os cristais líquidos.

5.1 Cristais Líquidos

Cristais Líquidos são fases em *equilíbrio* com as moléculas organizando-se com algum tipo de ordem intermediária entre o sólido cristalino e o líquido desordenado. Para uma discussão detalhada desse material recomendamos as referências 21 e 22. Aqui vamos apenas discutir algumas das propriedades que nos interessam para a sequência do curso, isto é, os aspectos estruturais.

Para os cristais líquidos, temos ordem orientacional mesmo que não tenhamos ordem translacional. Entre os exemplos de cristais líquidos, temos certos compostos orgânicos com formas moleculares altamente anisotrópicas, como os materiais utilizados em telas de cristais líquidos, polímeros compostos por unidades com alto grau de rigidez, podendo estas estar na sua cadeia principal (*backbone*) ou nas cadeias laterais, polímeros ou agregados moleculares que tendem a formar estruturas rígidas tipo-cilindro quando em solução. As figuras 11 e 12 mostras algumas das moléculas que formam um cristal líquido. Observa-se que elas são complexas e altamente anisotrópicas. Em uma primeira aproximação, elas são modeladas por cilindros rígidos ou elipsóides de revolução, com comprimento l maior que a largura a (ver fig. 13). A ordem orientacional é, em geral, obtida por meio de interações repulsivas.



Figure 11: Tipos de blocos para o estado cristalino: (a) moléculas tipo cilindro, (b) moléculas tipo disco, (c) cadeias poliméricas longas conectadas por moléculas tipo cilindro ou tipo disco, (d) membranas compostas por molécuas amfifílicas. Extraído de DG.



Figure 13: (a) Modelo para o preenchimento espacial da molécula $\overline{7}S5$ (ver fig. 12). (b) Modelo de um cilíndro ou de um elipsóide de revolução com comprimento l e diâmetro a. (extraído de CL)





4-*n*-pentylbenzenethio-4'-*n*-heptyloxybenzoate $(\overline{7}S5)$



Figure 12: Exemplo de moléculas tipo cilindro que formam fases de cristais líquidos e a sequência de suas fases em função da temperatura. Os aneis de benzeno dão rigidez às moléculas. A molécula p-azoxyanisole (PAA) pode ser aproximada por um cilindro de comprimento de 20 Å e diâmetro de 5 Å e forma a fase nemática entre 116 °C e 135 °C. (figura extraído de CL).

Vamos introduzir algumas nomenclaturas para as fases dos cristais líquidos (desenvolvida por

Georges Friedel, mineralogista francês, que catalogou os cristais líquidos pela primeira vez em 1922). Pelo grau de simetria e ordem do cristal líquido, eles podem ter três fases:

Nemática (nematic) (N) - do grego $\nu \eta \mu \sigma$, fio. Quando observado por meio de polarizadores cruzados, os defeitos da ordem nemática produzem uma estrutura tipo-fio.

Colestérica (cholesteric) (ou twisted nematic ou chiral nematic) - fase nemática apresentando chiralidade.

Esmética (smetic) (S) - do grego $\sigma \mu \epsilon \gamma \mu \alpha$, sabão, o qual é feito utilizando várias meso-fases em camadas.

De acordo com o tipo de mecanismo que induz o ordenamento, os cristais líquidos podem ser classificados como:

Liotrópicos (lyotropics) - cristais líquidos que sobrem mudança de fase em função da concentração do solvente.

Termotrópicos (thermotropics) - mudam a fase com a temperatura.

5.1.1 Fases isotrópica, nemática e colestérica

A altas temperaturas os eixos das moléculas anisotrópicas encontram-se orientados aleatoriamente e os seus centros de massa estão distribuídos também aleatoriamente. A figura 14(a)-Esquerda exemplifica essa fase. O perfil de intensidade de espalhamento de raios X apresenta dois aneis (fig. 14 (a)-Direita), similares aos apresentados em líquidos, com vetores de onda correspondentes aos comprimentos característicos das moléculas individuais, o comprimento l e o diâmetro a. Quando reduzimos a temperatura, o sistema condensa na sua primeira fase, a fase *nemática* (N), com as moléculas alinhando-se de forma que, na média, elas encontram-se paralelas a uma direção particular, especificada pelo vetor unitário \vec{n} , chamado de *diretor* (ver fig. 14 (b) - Esquerda e fig. 15). A figura 14 (b) e (c) - Direita apresenta esquematicamente dois perfis de intensidade da fase nemática. A intensidade de maior comprimento de onda - menor dimensão espacial - é comprimida na direção do plano perpendicular a \vec{n} . Já a intensidade do menor comprimento de onda é comprimida na direção do eixo \vec{n} . Dois casos são apresentados, em (b) aparecem manchas difusas em torno de $\vec{q} = q_0 \vec{n}$ onde $q_0 = 2\pi/l$ e em (c) aparecem anéis (lembre-se, a figura deve ser girada em torno de \vec{n} para representar o perfil de intensidade tridimensional) em torno do mesmo valor de \vec{q} . Esses dois casos estão associados às fases esméticas que delas derivam.



Figure 14: (Esquerda) Representações esquemáticas da posição e orientação das moléculas nas fases (a) isotrópica, (b) nemática, (c) esmética-A e (d) esmética-C. A direção do alinhamento molecular médio é indicada pelo vetor unitário **n**. A normal ao plano das fases esméticas é indicada pelo vetor unitário **N**. Na fase esmética-A **n** é paralelo a **N**. Figuras (c) e (d) mostram também o arranjo das moléculas no plano perpendicular a **N** para as fases esméticas. Para a fase esmética-C as moléculas alinham-se nesse plano ao longo do vetor diretor-**c**. (Direita) Representação esquemática dos perfis da intensidade de espalhamento de raios X para as fases equivalentes da figura à esquerda: (a) isotrópica, (b) e (c) nemática, (d) esmética-A e (e) e (f) esmética-C. Os perfis de intensidade mostram um corte em um plano que contém o vetor **n**. O perfil tridimensional é obtido rodando os perfis em torno do eixo diretor **n**.



Figure 15: Fase nemática apresentando ordem orientacional de long alcance mas pouca ordem posicional de curto alcance. Extraído de Mr.

Vamos introduzir agora um parâmetro de ordem, que define a simetria orientacional da molécula na estrutura. Vimos que a fase nemática a tendência é a molécula ter seu eixo principal alinhado em torno de uma certa direção \vec{n} . Vamos introduzir um vetor associado a cada molécula e que estabelece a direção do seu eixo (ver figura 16). Temos duas direções possíveis, $\vec{l_1} \in \vec{l_2}$, as quais, na verdade, estabelecem a mesma direção mas sentido oposto. No entanto, a molécula não tem uma direção preferencial. Logo, se fizermos uma média sobre um desses vetores ela tenderá a zero, mesmo na fase nemática. Nesse caso, a descrição mais adequada é por meio de tensores de ordem 2. Vamos, portanto, introduzir o tensor \vec{ll} para descrever a orientação da molécula. O tensor de ordem dois que tem as propriedades que nos interessa é (ver as refs. 21 e 22 para uma discussão detalhada)

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2} (3ll - \bar{I})$$

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} (3l_x^2 - 1) & \frac{3}{2} l_x l_y & \frac{3}{2} l_x l_z \\ \frac{3}{2} l_y l_x & \frac{1}{2} (3l_y^2 - 1) & \frac{3}{2} l_y l_z \\ \frac{3}{2} l_z l_x & \frac{3}{2} l_z l_y & \frac{1}{2} (3l_z^2 - 1) \end{bmatrix}$$
(1)

O parâmetro de ordem orientacional é definido como

$$\bar{Q} = \left\langle \frac{1}{2} (3\vec{l}\vec{l} - \bar{I}) \right\rangle \tag{2}$$

onde $\langle ... \rangle \left(=\frac{1}{N} \sum_{i} ... \right)$ novamente refere-se a média sobre as moléculas do sistema.



Figure 16: (esquerda) Orientação do versor unitário \hat{l} da direção da molécula. (direita) Ângulos de Euler que descrevem a posição da molécula de um cristal líquido em relação ao vetor diretor \hat{n} para a fase nemática. Extraído de DG.

Como em todo tensor de segunda ordem, simétrico, podemos encontrar um sistema de coordenadas para o qual ele é diagonal. Nesse caso, temos para uma orientação \hat{j},\hat{m},\hat{n} a seguinte representação,

$$\bar{Q} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(S-P) & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2}(S+P) & 0\\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}$$
(3)

onde S e P são parâmetros escalares

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3((\vec{l} \cdot \hat{n})^2 - 1) \right\rangle \tag{4}$$

е

$$P = \frac{3}{2} \left\langle (\vec{l} \cdot \hat{j})^2 - (\vec{l} \cdot \hat{m})^2 \right\rangle \tag{5}$$

e a decomposição em autovalores é

$$\bar{Q} = P \frac{1}{2} (\hat{j}\hat{j} - \hat{m}\hat{m}) + S \frac{1}{2} (3\hat{n}\hat{n} - \bar{I})$$
(6)

Consideremos agora os sistemas com simetria uniaxial como os nemáticos e colesteróis (apenas a fase esmética C não é uniaxial). Nesse caso, P anula-se na média e o parâmetro de ordem é simplesmente S, que podemos escrever na forma

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3\cos^2\theta - 1 \right\rangle \tag{7}$$

onde θ é o ângulo entre o vetor unitário \vec{l} de cada molécula e o vetor diretor \hat{n} e a média é realizada sobre todas as moléculas, ou seja, sobre o ângulo θ . É fácil verificar que se o sistema está na fase isotrópica, então S = 0 e se o sistema está perfeitamente alinhado temos S = 1, o que, na prática, nunca ocorre. O parâmetro de ordem portanto assume valores $0 \le S \le 1$, que é o desejado nesse caso.

Uma outra fase para os líquidos cristalinos aparece quando moléculas quirálicas (como o cholesterol nonanoate, ver figura 17). Nesse caso, eles apresentam uma fase chamada de nemática quirálica ou nemática torcida (twisted nematic) normalmente identificada como estado colestérico. A figura 18 mostra os principais parâmetros que caracterizam os colestéricos: o diretor $\vec{n} = (\cos k_0 z, \sin kz, 0)$, o pitch, ou intervalo, $P = \pi/k_0$, e a direção do eixo helicoidal, χ . O cholesteric nonanoate foi o primeiro cristal líquido estudado, por R. Reinitzer e O. Lehman em 1888 (estudando o colesterol das plantas).



Figure 17: Molécula do colesterol nonanoate.



Figure 18: Estrutura de cristal líquido colestérico; p é o *pitch*, **n** é o diretor e χ a direção do eixo helicoidal.

5.1.2 Fases esmética-A e -C

Continuando a reduzir a temperatura, as moléculas de cristal líquido começam a condensar em planos formando as fases esméticas-A (Sm-A). Nesta fase, as moléculas situam-se em camadas bem definidas espaçadas pelo comprimento da molécula. Em cada camada, as moléculas movem-se tipicamente como um líquido, não guardando nenhuma correlação nas posições de uma camada para a outra. Na fase esmética-A as moléculas alinham-se perpendicularmente às camadas. A medida que a fase esmética-A começa a formar-se, as manchas difusas que aparecem no perfil de intensidade de raios X estreitam-se eventualmente convergindo para quase-picos de Bragg (ver fig. 14(c) Esquerda e (d) Direita). A presença de apenas dois picos reflete que há uma variação contínua tipo onda sinusoidal na segregação dos planos e não um ordenamento de onda quadrada como mostra a fig. 14(c). A densidade de número médio molecular escreve-se nesse caso como

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = n_0 + 2n_{q_0} \cos(q_0 z) \tag{8}$$

onde $q_0 = 2\pi/l$ e l é o comprimento da molécula. z é o eixo paralelo a \hat{n} . A transformada de Fourier nos dá o fator de estrutura, com dois picos de Bragg,

$$S(\vec{q}) = |\langle n_{q_0} \rangle|^2 (2\pi)^3 \left[\delta(\vec{q} - q_0 \hat{z}) + \delta(\vec{q} + q_0 \hat{z}) \right]$$
(9)

Na prática, como discutiremos mais tarde, flutuações térmicas impedem a ordem de longo alcance nos cristais líquidos e as funções delta são substituídas por singularidades com leis de potência. A transição nemática - esmética-A é possivelmente de segunda ordem, com a ordem da densidade de massa crescendo continuamente. A formação de dois quase-picos de Bragg sugere que efetivamente o ordenamento nos planos se dá progressivamente, como uma função seno e não como sugere a figura 14 quando teríamos a formação de diversos picos.

A figura 19 mostra a evolução dos quase picos de Bragg na medida que o cristal líquido passa pela transição de fase nemática - esmética-A.

Algumas moléculas alinham-se ao longo de eixos inclinados em relação aos planos esméticos, como mostrado na fig. 14(d). Essa é a fase esmética-C. Ela tem simetria reduzida em relação a fase esmética-A uma vez que as moléculas inclinadas escolhem uma direção particular, com suas projeções no plano perpendicular a \vec{N} alinhando-se em uma direção \vec{c} , chamado de diretor- \vec{c} . O fator de estrutura da ordem nemática, próxima da ordem esmética-C apresenta aneis difusos.



Figure 19: Fator de estrutura $S(\vec{q})$ para $\vec{q} \approx q_0 \hat{n}$ (a) na fase nemática, longe da transição nemáticaesmética-A (NA), (b) na fase nemática próxima da transição NA e (c) na fase esmética-A. $t = (T - T_{NA})/T_{NA}$ é a temperatura reduzida onde T_{NA} é a temperatura de transição NA. Figura extraída de CL (figura original de Cyrus Safinya, tese do MIT, 1981).

Vamos ilustrar o parâmetro de ordem com um exemplo. A figura 20 mostra resultado obtido

da orientação de dois cristais líquidos, 8A e 8B1 cujas moléculas estão representadas na figura 20. A medida que a temperatura diminui, os cristais líquidos mudam sua fase. Para a molécula 8B1, acima de 120 C o sistema está em fase isotrópica. A 120 K ele passa por uma transição de fase e adquire a fase nemática. Já a molécula 8A, apesar da semelhança química, ela vai adquir uma ordem nemática a 72 K. O parâmetro de ordem S é similar nas fases esmética e nemática mas virtualmente desaparece, como esperado, na fase isotrópica.



Figure 20: Parâmetro de ordem para os cristais líquidos 8A e 8B1. Cortesia de Harry Westfahl - LNLS.

5.1.3 Fase Hexática

Reduzindo a temperatura da fase esmética-A, forma-se a fase esmética-B. Essa fase apresenta um ordenamento próximo de um cristal tridimensional, com espalhamento de Bragg nos planos do cristal tridimensional (a figura 21 mostra a fase esmética-B, juntamente com as fases esmética-A e esmética-C). Em muitos casos, a fase esmética-B não forma um cristal verdadeiro, com os planos podendo deslizar um em relação ao outro. Essa fase inicialmente foi identificada como uma fase esmética mas sua estrutura quase-cristalina foi depois classificada como uma outra fase, chamada de *hexática-B*.



Figure 21: Fases esmética A, esmética-B e esmética-C.

Muitas vezes a fase hexática não é realmente cristalina mas possui uma simetria hexagonal. Nesse caso, enquanto a fase esmética-A possui uma invariância por rotação a fase esmética-B ou hexática possui simetria por rotação por $2\pi/6$ em torno de \hat{n} . É importante enfatizar que a ordem orientacional de longo alcance impressiona. Isso porque para formar a ordem nemática temos uma molécula com um eixo formado por ligações químicas fortes e o alinhamento ocorre devido ao efeito coletivo. Já para a ordem orientacional hexática, não há ligações entre as moléculas vizinhas. A ordem orientacional decorre do alinhamento de longo alcance dos vetores de posição que conectam vizinhos próximos. A figura 22 ilustra essa situação, onde comparamos um cristal hexagonal com a fase hexática. Os átomos formam um hexágo com os primeiros vizinhos mas não mantém a ordem translacional de longo alcance, embora mantenham a ordem orientacional.



Figure 22: Comparação entre (a) um cristal hexagonal e (b) a fase hexática. Observe que na fase hexática não há formação de picos de Bragg mas regiões difusas em torno dos picos de Bragg. Extraído de CL.

5.2 Organização dos estados condensados

De uma forma geral, os sólidos rígidos tem sua estrutura dominada pelas interações, tanto a atrativa como a repulsiva. A matéria mole, no entanto, tem na entropia o efeito dominante na estabilização do condensado. Em particular, estruturas cristalinas ou quase cristalinas têm restrições geométricas para as configurações que podem assumir. Vamos discutir aqui algumas dessas restrições em particular referentes a topologia e a geometria diferencial.

5.2.1 Topologia

A topologia estuda as propriedades de objetos que são preservadas sob deformações contínuas mas sem romper ou "colar" partes no objeto. De forma mais formal, topologia é "o estudo de propriedades qualitativas de alguns objetos (espaços topológicos) que são invariantes sob certo tipo de transformação (mapa contínuo), especialmente aquelas propriedades que são invariantes sob certo tipo de equivalênica (homeomorfismo). Resumidamente, a topologia é o estudo da *continuidade* e da *conectividade*. A topologia permite que os objetos possam ser deformados, ignorando totalmente os aspectos métricos da geometria. Por exemplo, uma esfera, um cubo, um dodecaédro, um cilindro, todos são objetos topologicamente equivalentes porque podemos ir de um para o outro por meio de uma sucessão de deformações contínuas. Eles não são equivalentes, por exemplo, a um torus ou uma xícara com uma alça. A diferença básica está na conectividade. Na superfície de uma esfera ou qualquer objeto topologicamente equivalente qualquer circuito fechado na sua superfície pode ser reduzido continuamente até um ponto. Nesse caso dizemos que o objeto tem concectividade simples. Por outro lado essa situação não acontece em um torus. Alguns dos circuitos fechados na sua superfície não podem ser reduzidos a um ponto (ver fig. 23). Nesse caso, temos uma conectividade múltipla.

Vamos introduzir alguns conceitos básicos para a topologia.

Homeomorfismo ou isomorfismo topológico refere-se a uma função contínua entre espaços topológicos que possuem uma função inversa. Ou, ainda, é o isomorfismo na categoriados espaços topológicos, isto é, mapeamentos que preservam as propriedades topológicas de um dado espaço. Dois espaços que são homeomórficos são equivalentes entre eles. Em linguagem menos matemática, o espaço topológico é um objeto geométrico e o homeomorfismo é uma deformação por curvaturas e esticamentos contínuos de um objeto em outro de outra forma (fig. ??). Para um exemplo ver a animação em http://en.wikipedia.org/wiki/File:Mug_and_Torus_morph.gif.

Invariante topológico ou propriedade topológica é a propriedade do espaço topológico (objeto geométrico) que é invariante sob homeomorfismo. O que significa que sempre que um objeto geométrico possua uma propriedade topológica (invariante) todo outro objeto geométrico homeomórfico a ele também possui essa propriedade topológica.



Figure 23: Exemplos de caminhos fechados na superfície de uma esfera (esquerda) e de um torus (direita), no qual eles são não-equivalentes.



Figure 24: Deformação de um torus em forma de rosca (*donut*) em uma superfície com dois lados contendo uma alça, no caso uma xícara. Ref. 24.

Vamos introduzir agora algumas das propriedades topológicas. Entre essas, temos a dimensão e a conectividade. Quantificamos a conectividade como sendo o número mínimo de cortes necessários para separarmos a superfície em regiões com conectividade simples. O número de cortes é denominado genus e designado por g_t . A figura 25 exemplifica para o caso de superfícies bidimensionais, onde temos situações com $g_t = 0, 1, e 4$. Outro invariante topológico é a característica de Euler-Poincaré, χ , definida por

$$\chi = \sum_{p=0}^{n} (-1)^p N_p \tag{10}$$

onde N_0 é o número de vértices, N_1 o número de cantos, N_2 o número de faces, N_3 o número de células. χ descreve a forma ou estrutura do espaço topológico do objeto, independentemente de como ele é curvado. Para qualquer superfície 2D fechada de genus g_t , a característica de Euler-Poincaré é

$$\chi = 2(1 - g_t) \tag{11}$$

Para $g_t = 0$, temos a fórmula de Euler para qualquer poliédro:

$$\chi = N_0 - N_1 + N_2 = 2 \tag{12}$$



Figure 25: Superfícies 2D com valores diferentes para o genus. Extraído de DG.

5.2.2 Curvatura - curvas e superfícies

Em primeiro lugar, definimos a *curvatura* de uma figura. Para isso, consideremos o caso simples de uma curva ou um plano (fig.). Em qualquer ponto P da curva podemos fazer um círculo que melhor se ajusta. Esse círculo caracteriza-se por um raio r. A curvatura κ em qualquer ponto da curva é definida como endo a razão da variação do vetor tangente $\Delta \psi$ e o comprimento do arco Δs , ou seja,

$$\kappa = \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}s} = \lim \frac{\Delta\psi}{\Delta s} = \frac{1}{r} \tag{13}$$

Para uma linha reta, temos $\kappa = 0$ e $r = \infty$. Para um círculo ou uma hélice, r = constante e $\kappa = constante$.

Podemos curvar qualquer linha de muias formas, preenchendo o espaço ou parte dele. Polímeros e biopolímeros tem esse nível de organização.

Para estendermos o conceito de curvatura para uma superfície consideremos o ponto P (fig. 26) com um vetor normal \hat{n} . Qualquer plano contendo \hat{n} é normal a superfíce em P e intersecta a superfície em uma curva com uma curvatura normal κ_n . Variando a orientação do plano rodando em torno de \hat{n} podemos ter vários valores de κ_n . Os valores máximos e mínimos definem as curvaturas principais $\kappa_1 \ e \ \kappa_2$, correspondendo as suas direções principais. Em geral, essas direções são ortogonais. A curvatura média κ_m e a curvatura Gaussiana κ_G são definidas por

$$\kappa_m = \frac{1}{2} \left(\kappa_1^{-1} + \kappa_2^{-2} \right) \tag{14}$$

е

$$\kappa_G = \frac{1}{\kappa_1 \kappa_2} \tag{15}$$

A geometria diferencial descreve as superfícies localmente enquanto que a topologia descreve globalmente. Podemos agora fazer uma conexão entre as duas. Definimos como *integral de curvatura* a área integrada ponderada pela curvatura gaussiana sobre toda a superfície. Ela se relaciona com a característica de Euler-Poincaré *pela fórmula de Gauss-Bonnet*

$$2\pi\chi = \oint \kappa_G \mathrm{d}S \tag{16}$$

De onde temos que todas as superfícies que tenham o mesmo genus são caracterizadas pelo mesmo valor da integral de curvatura.



Figure 26: Construção da curvatura para uma curva planar. Extraído da ref. 24.

Podemos distinguir três tipos de geometria de acordo com o valor local da curvatura gaussiana (ver fig. 28): curvatura parabólica ou euclidiana, com $\kappa_G = 0$, curvatura elíptica, nãoeuclidiana, com $\kappa_G > 0$ e curvatura hiperbólica, não-euclidiana, com $\kappa_G < 0$. Em geral, as superfícies caracterizam-se por possuirem diferentes regios. A geometria média de uma superfície é caracterizada pelo valor médio da curvatura Gaussiana, $\langle \kappa_G \rangle$:

$$\langle \kappa_G \rangle = \frac{\oint \kappa_G \mathrm{d}S}{\oint \mathrm{d}S} = \frac{2(1-g_t)}{S} \tag{17}$$



Figure 27: Curvatura para uma superfície. Extraído de DG.



Figure 28: Tipos de curvaturas: (superior) ambas curvaturas principais tem o mesmo sinal, (meio) uma delas é zero e (c) elas têm sinais opostos.

5.3 Grafeno, fullerenos e nanotubos

Vamos considerar inicialmente o grafeno. Objeto de intenso estudo atualmente, o grande desafio foi (e é) obter uma única camada de grafite, o grafeno, e conseguir estabilizá-la para poder realizar experimentos ou outras aplicações. O sucesso nessa empreitada deu o prêmio Nobel de 2010 para A. Geim e K. Novoselov. A estrutura do grapheno é simples, e basicamente é uma rede hexagonal, bidimensional, formada por dois átomos na base, como ilustrado na figura 29. A primeira zona de Brillouin está representada na fig. 30 com os pontos de simetria destacados. A figura 31 mostra a caracterização por raios X da estrutura hexagonal do grafeno, onde podemos ver a estrutura hexagonal no espaço recíproco. Identificamos o grafeno como sendo um plano Euclidiano com $\kappa_G = 0$.



Figure 29: (a) Rede hexagonal do grafeno com dois átomos na base. (b) Destaque da rede hexagonal mostrando a célula unitária de Wigner-Seitz e os vetores primitivos $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}l$, $d_a = d_b = l/2$ e $\phi = 120^{\circ}$ Extraído da ref. 25.



.

Figure 30: Primeira zona de Brillouin para o grafeno. Ref. 25.



Figure 31: Padrão de difração do grafeno mostrando a estrutura hexagonal. Os picos mostram a difração do grafeno. Os anéis largos são resultado do espalhamento na estrutura amorfa de SiO_2 e Si_3N_4 na qual o grafeno foi depositado e que não foi inteiramente removida. A escala é log para por em evidência um número maior de picos. Ref. 25.

O grafeno não pode existir na estrutura idealizada bidimensional e infinita. Discutiremos a origem dessa restrição mais tarde. Ela está associada a impossibilidade de haver uma quebra espontânea de simetria contínua em sistemas com dimensões menores que três. Esse resultado é conhecido como teorema de Mermin-Wagner (1966). Ela é relaxada pela presença da superfície, de defeitos ou por corrugações. A fig. 32 (ref. 26) mostra a evidência dessas corrugações por meio de difração de elétrons. Em (a) e (b) temos a representação do cristal de grafeno no espaço real perfeito e corrugado, respectivamente. Em (c) temos o espaço recíproco do grafeno para uma camada plana, formada por bastões (em vermelho na figura) diretamente perpendiculares a rede recíproca do grafeno (em preto, hexagonal). Em (d) e (e) temos, para uma folha de grafeno corrugada, onde a superposição de feixes difratados das áreas planas microscópicas transforma os bastões em volumes efetivos em forma de cones tais que os feixes difratados tornam os picos tornam-se regiões menos definidas (indicado pelas

linhas pontilhadas em (e)). Com isso, os padrões de difração obtidos em ângulos de inclinação permite a medida da rugosidade do grafeno. Em (f) mostra-se a evolução dos picos de difração em função do ângulo de inclinação da monocamada do grafeno. A apresentação dos dados procura simular o esquema apresentado em (e). Finalmente em (g) temos a largura a meia altura dos picos gaussianos para (0-110) com os quais a intensidade de difração foi ajustada para as membranas de monocamada e bicamada de grafeno e para a amostra de referência (grafite) em função do ângulo de inclinação. As linhas tracejadas são os ajustes lineares que indicam a rugosidade média. Os resultados mostram com clareza a formação de rugosidade nas monocamadas, estabilizando em estruturas planas a medida que mais camadas são adicionadas na estrutura.



Figure 32: Resultados de difração eletrônica em grafeno suspenso. A descrição da figura está no texto. Extraído da ref. 26.

References

- P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 2000.
- H. Ibach and Hans Lüth, Solid-State Physics: An Introduction to Theory and Experiment, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] N.W. Aschroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College International Edition, 1976.
- [4] M.P. Mader, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [5] J.D. Bernal, Proc. Roy. Soc. A 280, 299 (1964); Nature 185, 68 (1960) e J.D. Bernal e J. Mason, Nature 188, 910 (1960).
- [6] W.D. Zachariasen, J. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- [7] B.K. Vainshtein, Fundamentals of Crystals: symmetry and Methods of Structural Crystallography, vol. 1 de Modern Crystallography, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome II, Hermann, Paris, 1980.
- [9] J. Als-Nielsen e Des McMorrow, Elements of Modern X-Ray Physics, John Wiley & Sons, 2001.
- [10] H.A. Hauptmann, "The Phase Problem of X-Ray Crystallography", Physics Today, p.4, November 1989.
- [11] V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer-Verlag, 2005.
- [12] hansen
- [13] M.S. Daw e M.I. Baskes, Phys. Rev. Letters 50 1285 (1983) e M.S. Daw e M.I. Baskes, Phys. Rev. B 29 6443 (1984).
- [14] S.M. Foiles, Application of the embbeded-atom method to liquid transition metals, Phys. Rev. B32, 3409 (1985).
- [15] Murray S. Daw, Stephen M. Foiles e Michael I. Baskes, The embedded-atom method: a review of theory and applications, Materials Science Reports 9 251-310 (1993).

- [16] J. Lu e J.A. Szpunar, Applications of the embedded-aatom method to glass formation and crystallization of liquid and glass transition-metal nickel, Phil. Mag. A 75, 1057 (1997).
- [17] Y. Waseda and M. Ohtani, Static Structure of Liquid Noble and Transition Metals by X-Ray Diffraction, Phys. Status Solidi B 62, 535 (1974).
- [18] Z. Lin e L. Zhigilei, Time-resolved diffraction profiles and atomic dynamics in shortpulse laser-induced structural transformatins: Molecular dynamics study, Phys. Rev. B 73, 184113 (2006).
- [19] D.S. Ivanov e L.V. Zhigilei, Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films, Phys. Rev. B 68, 064114 (2003).
- [20] J.R. Dwyer et al., Experimental basics for femtosecond electron diffraction studies, J. of Modern Optics 54, 923 (2007).
- [21] P.G. de Gennes e J. Prost, The Physics of Liquid Crystals, Claredon Press, Oxford, 2nd ed. 1995.
- [22] M.J. Stephen e J.P. Straley, *Physics of liquid crystals*, Rev. Mod. Phys. 46, 617 (1974).
- [23] A. Yu. Grosberg e A.R. Khokhlov, Giant Molecules, Academic Press, 1997.
- [24] S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin, e B.W. Ninham, The Language of shape: the role of curvature in condensed matter, physics, chemistry and biology, Elsevier, 1997.
- [25] B. Shevitski, Structure properties of graphene and nanotubes (2010).
- [26] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth e S. Roth, The structure of suspended graphene, Nature 446, 60 (2007).