
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rodolfo Teixeira de Souza

REORIENTAÇÃO MOLECULAR, CORRENTE ELÉTRICA E ENERGIA DE ANCORAMENTO EM
NEMÁTICOS

Maringá, Junho de 2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rodolfo Teixeira de Souza

REORIENTAÇÃO MOLECULAR, CORRENTE ELÉTRICA E
ENERGIA DE ANCORAMENTO EM NEMÁTICOS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Dissertação de mestrado apresentada
à Universidade Estadual de Maringá
para a obtenção do título de mestre em
Física.

Maringá, Junho de 2009

Agradecimentos

Sou primeiramente grato a Deus por ter me concedido o dom da vida e ter me dado o presente de nascer na família que nasci.

À meu pai Benedito Teixeira de Souza, minha mãe Maria Juventina de Souza, minha irmã Flavia Aparecida de Souza Valter pela educação, carinho, atenção e paciência.

À minha amiga e namorada Tatiane Oliveira da Silva por estar ao meu lado e ajudar a tornar-me um ser humano melhor.

Agradeço também aos amigos e companheiros de trabalho, em especial aos amigos Cesar Yednak, Haroldo Valentin, Josiane Cristina Dias e Marcos Paulo Belançon.

Ao meu amigo Felipe Cecílio da Fonseca.

Ao professor Luiz Roberto Evangelista pelas longas, estimulantes e valiosas discussões.

Ao Professor Renio Mendes pelos ensinamentos durante todo o curso de graduação e pós-graduação.

À professora Hatsumi Mukai a quem serei sempre grato pela paciência e ensinamentos.

À Akiko Nisida pela paciência e competência na secretaria do PFI.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para esse trabalho.

Resumo

As deformações elásticas nos cristais líquidos nemáticos são obtidas mediante minimização da energia livre. Quando o cristal líquido é confinado, a superfície pode induzir deformações que se espalham por toda a amostra. Se um campo externo é aplicado, as moléculas tendem a orientar-se na direção do campo se a anisotropia dielétrica for positiva ou perpendicular à ele se negativa. Assim, tanto campos externos quanto interações com a superfície afetam o perfil do diretor. Quando investigamos a amostra do ponto de vista das respostas elétricas, podemos tratar o meio nemático como um circuito de resistência e capacitância em paralelo. Quando o ancoramento é forte, enfatizamos a presença de um pico na corrente no momento da transição de Fréedericksz. Se o ancoramento é fraco, podemos conectar a corrente elétrica no ponto de máxima intensidade com a energia de ancoramento. Se considerarmos um potencial maior que o potencial crítico de Fréedericksz, suficiente para que o diretor, no meio da amostra, já esteja paralelo ao campo, podemos considerar a amostra como uma célula híbrida, e obter uma expressão para o perfil do diretor. Tal expressão permite obter uma relação analítica entre a corrente e a energia de ancoramento. Para que esse objetivo seja alcançado, a densidade de energia livre é investigada; as contribuições do campo elétrico e a energia de superfície, bem como as condições de contorno, são discutidas; diversas aplicações são apresentadas; o perfil de resistência, capacitância e corrente elétrica para as situações de ancoramento forte e fraco é mostrado; finalmente, uma forma alternativa de estimar a energia de ancoramento é proposta.

Abstract

The elastic deformations in liquid crystals are investigated by minimizing the free energy. When the liquid crystal is confined, the surface can induce deformations which spread for the entire sample. If an external field is applied, the molecules tend to orient in the direction of the field, if the dielectric anisotropy is positive, or perpendicular to it, if negative. Consequently, external fields as well as surface interactions affect the director profile. When investigating the electric response of a given sample, we can consider the nematic system as a parallel of a resistance and a capacitance. If the anchoring is strong, under the action of an external voltage that increases linearly with time, we detect the presence of a peak in the current in correspondence to the Fréedericksz transition moment. If the anchoring is weak, it is possible to connect the maximum value of the electric current with the anchoring energy. When we consider a potential much higher than the Fréedericksz critical potential, in the middle of the sample the director is practically parallel to the field. In this manner, the system can be approximated by a hybrid cell for which it is possible to obtain an exact expression for the director profile. This expression allows us to obtain an analytical relationship between the current and the anchoring energy. To accomplish this task, the free energy density is investigated; the contributions of the electric field, of the surface anchoring, and the role boundary conditions are discussed; several applications are presented; the resistance, the capacitance and the electrical current profiles are shown; finally, an alternative way to estimate the anchoring energy is proposed.

*"Serenidade e
simplicidade..."*

Sumário

Resumo	2
Abstract	3
Introdução	7
1 O Meio Líquido Cristalino	9
1.1 Uma breve história dos cristais líquidos	10
1.2 Tipos e fases dos cristais líquidos	14
2 Teoria na Fase Nemática	20
2.1 Teoria de Maier-Saupe:	
transição nemática-isotrópica	21
2.2 Teoria elástica do contínuo	25
2.3 Contribuições à energia livre	31
2.3.1 Contribuição elétrica	32
2.3.2 Contribuição de superfície	35
2.4 Problema variacional e condições de contorno	39
2.4.1 Ancoramento forte	39
2.4.2 Ancoramento fraco	41
2.5 Dinâmica no meio nemático	43
3 Estudo da Célula Nemática	45
3.1 Efeitos de superfície	45
3.1.1 Cristal líquido em superfície ranhurada	45
3.1.2 Célula híbrida - ancoramento forte/fraco	49
3.1.3 Célula híbrida em ancoramento forte: homeotrópico/pre-tilt	53
3.2 Transição de Fréedericksz	55

3.2.1	Ancoramento forte	55
3.2.2	Ancoramento fraco	61
3.3	Dinâmica e geometria cilíndrica	65
3.3.1	Comportamento estático	69
3.3.2	Comportamento dinâmico	71
4	Respostas Elétricas da Célula Nemática	74
4.1	Ancoramento forte	77
4.2	Generalização - ancoramento fraco	82
	Conclusões e Perspectivas	92
	Referências Bibliográficas	94

Introdução

Físicos teóricos veem beleza em expressões matemáticas que, depois de um árduo trabalho algébrico, conseguem dar conta de descrever como o fenômeno ocorre. Físicos experimentais veem essa beleza em gráficos que levaram tempo e dedicação para serem obtidos. E não físicos veem beleza em imagens que a natureza proporciona. Desse ponto de vista, o meio líquido-cristalino oferece deleite para todos os gostos de beleza: matemática bem fundamentada, técnicas experimentais bem detalhadas, e belíssimas imagens que deixam a todos admirados, físicos e não físicos. Os fenômenos de birrefringência dos cristais líquidos geram efeitos extremamente coloridos quando observados em um microscópio com luz polarizada atravessando a amostra. As texturas das fases são obras de arte da natureza. E quando se tem a oportunidade de observar uma transição de fase, não há como não se surpreender com o espetáculo.

Os cristais líquidos estão dentro de uma grande classe de materiais conhecidos como *fluidos complexos*. Esse grupo compreende materiais que possuem alto grau de organização e fenômenos peculiares. Além dos CL (cristais líquidos), ferrofluido, colóides, suspensões, sangue, água, dentre inúmeros outros compreendem uma das maiores classes de materiais. Muito têm se estudado, e muito também tem se investido no estudo desses materiais.

O grande objetivo para esse trabalho é estudar, no âmbito teórico, como se comportam resistência, capacitância e corrente elétrica em uma amostra de cristal líquido sujeita a aplicação de uma diferença de potencial, considerando que ela possa ser tratada como um paralelo de resistência e capacitância. Quando a situação de ancoramento fraco é considerada, isto é, quando a energia que ancora as moléculas na parede é da ordem da energia de volume, podemos encontrar uma forma de obter o parâmetro fenomenológico W , que representa a energia de superfície, à corrente elétrica. Isto fornece uma técnica alternativa e simples de estimar o valor dessa grandeza. Para isso, precisamos introduzir a teoria que determina quantitativamente como as moléculas se orientam na presença desse campo, e como os efeitos de superfície podem também interferir na orientação.

Para situar o leitor, no primeiro capítulo fazemos uma rápida passagem sobre os principais acontecimentos que contribuíram para o início dos estudos e para a descoberta do meio líquido cristalino. Em seguida, mostramos as principais características dos tipos de cristais líquidos e das mesofases que podem ser encontradas.

O segundo capítulo é dedicado à fundamentação da teoria da fase nemática, nossa fase de maior interesse. Para tal, começamos com a abordagem de Maier-Saupe que descreve por meio de uma teoria auto-consistente, a transição de fase nemática-isotrópica, e reproduzimos o comportamento da curva do parâmetro de ordem em função da temperatura. Em um segundo momento, apresentamos a teoria elástica, obtendo a expressão para a densidade de energia livre proposta por Frank, que descreve as deformações e a elas associa três constantes elásticas. Em seguida, as contribuições de campos externos e contribuições de superfície são inseridas na energia livre. As condições impostas pelos contornos da amostra são obtidas em seguida. Por fim, uma rápida passagem sobre a dinâmica no meio nemático é realizada.

Diversas aplicações são mostradas no terceiro capítulo: o pioneiro trabalho de Berreman onde a parede confinante possui perfil senoidal é reproduzido; em seguida, duas situações de célula híbrida, uma delas com duas condições diferentes de ancoramento, e outra com condições de ancoramento forte mas com eixo fácil de diferentes orientações além de campo elétrico aplicado. O fenômeno da transição de Fréedericksz é investigado no fim desse capítulo, nas situações de ancoramento forte e fraco.

O último capítulo corresponde à principal parte do trabalho: a determinação do comportamento da resistência, da capacitância e da corrente elétrica para as situações de ancoramento forte e fraco. Para esta última, é obtida uma expressão analítica, sob algumas aproximações, que conecta o ponto de máxima intensidade da corrente elétrica que atravessa a amostra à energia de ancoramento.

Por fim, são apresentadas algumas conclusões e idéias para futuros trabalhos e extensões.

No que diz respeito ao sistema de unidades, usamos o sistema internacional.

Capítulo 1

O Meio Líquido Cristalino

Os cristais líquidos são materiais maravilhosos, dotados de alto grau de ordenamento molecular e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos (característica de cristais sólidos), e alto grau de fluidez e desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases (característica de líquido isotrópico). De uma maneira bem resumida, a fase líquido-cristalina é uma fase intermediária entre a fase sólida-cristalina e líquido-isotrópica [1] (fig. 1.1).

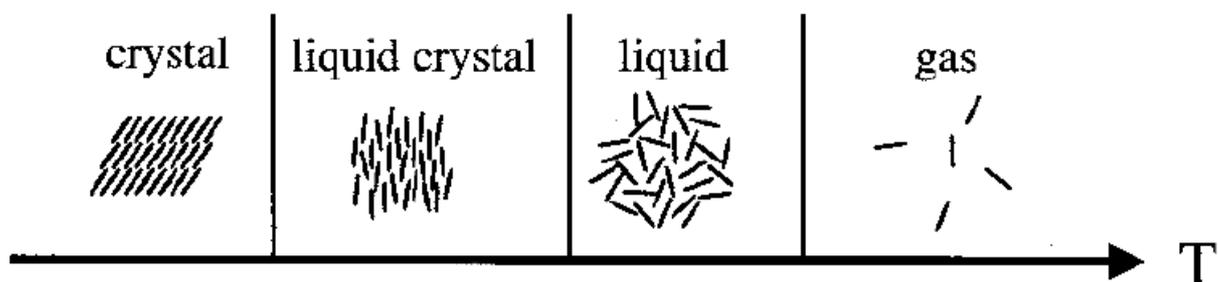


Figura 1.1: Cristal líquido, fase intermediária entre a fase sólida cristalina e a fase líquida isotrópica [4] onde as moléculas apresentam certo grau de ordenamento.

O grande interesse no estudo dessa classe de materiais inclui aspectos de física básica como transição de fase, forças intermoleculares e interfaciais até aplicações tecnológicas na indústria alimentícia, cosméticos, *displays*, dentre outros. Diversas áreas do conhecimento se interessam pelo estudo desses materiais [2]: física, química, engenharias, biologia.

Devido à sua estrutura bem organizada, os cristais líquidos apresentam anisotropia em suas características magnéticas, elétricas e ópticas, tal como um sólido cristalino. Dentro dessa fase existem diversas outras mesofases, classificadas de acordo com a estrutura e orientação.

Neste capítulo, apresentamos os principais aspectos dos materiais que apresentam a fase líquida-cristalina, bem como uma rápida passagem sobre os principais eventos que permearam o surgimento dos estudos desses materiais. Por fim, apresentamos brevemente as características das mesofases dos cristais líquidos.

1.1 Uma breve história dos cristais líquidos

Na penúltima década do século XIX, um austríaco de nome Friedrich Reinitzer (fig. 1.2) (1858-1927), botânico e bioquímico, estudava colesterol de cenouras no Instituto de Fisiologia Vegetal da Universidade Alemã de Praga, com o objetivo de determinar sua fórmula química. Reinitzer observou fenômenos desconhecidos à medida que ia aquecendo esse material. Diferentemente de materiais comuns, o ponto de fusão não era bem definido. Quando aquecido à temperatura de $145,5^{\circ}\text{C}$ o sólido sofria transição para uma fase líquida turva tornando-se transparente aos $178,5^{\circ}\text{C}$; ou seja, uma faixa de temperatura de 33°C em que não se podia dizer qual fase o material estava, já que não estava completamente líquido, mas também não completamente sólido. Quando o caminho inverso era tomado, ou seja, quando resfriava-se o material, o mesmo resultado era, então, observado: aos $178,5^{\circ}\text{C}$ tornava-se líquido turvo, e aos $145,5^{\circ}\text{C}$ tornava-se sólido. Como o fenômeno era de natureza física, e não química, Reinitzer pediu ajuda para um afamado cristalógrafo alemão que trabalhava na Escola Politécnica de Aachen: Otto Lehmann (fig. 1.2), que mostrou-se muito interessado no assunto. Os dois trocaram correspondências por 40 dias. Apesar do muito que ainda havia por esclarecer, Reinitzer concluiu que o que tinha era suficiente para publicação. O primeiro artigo publicado por Reinitzer, a respeito desse estranho fenômeno, depois das correspondências com Lehmann, surgiu em maio de 1888, intitulado *Contribuições ao estudo do colesterol*¹. Reinitzer não mais contribuiu para grandes esclarecimentos. Essa tarefa foi realizada por Lehmann, que passou a investigar as propriedades físico-químicas daquele material. Ainda na mesma década, Lehmann publicou diversos artigos nos quais apresentava observações dos materiais que apresentavam dois pontos de fusão, e outros ainda que apresentavam três.

Fato ainda mais estranho observado por Lehmann, é que estando nessas fases o material apresentava uma propriedade até então exclusiva de sólidos: a *birrefringência*; em alguns casos, até maior que na maioria dos sólidos cristalinos; esse fenômeno é fruto da anisotropia

¹em alemão: *Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*



Figura 1.2: Friedrich Reinitzer (esquerda), primeiro cientista a notar a existência da fase intermediária entre a fase sólida e a fase líquida. Otto Lehmann (direita) investiu sua carreira no estudo desses materiais.

na estrutura de ordenamento e posicionamento das moléculas, característica de cristais sólidos; todavia, inevitavelmente, o material insistia em fluir. Em razão disso, em 1900 ele nomeou o material estudado como *Cristal Líquido*. Lehmann deu nomes às mesofases observadas por ele como *cristais que fluem*, *cristais líquidos viscosos*, e *cristais líquidos que formam gotas*.



Figura 1.3: Georges Friedel, afamado e respeitado cristalógrafo, assim como Lehmann.

Em um artigo de revisão de quase 200 páginas, publicado na revista *Annales de Physique* de Paris, em 1922, intitulado *Os Estados Mesomorfos da Matéria*, Georges Friedel (fig. 1.3), cristalógrafo francês, adotou a nomenclatura atual em física dos cristais líquidos: os cristais

líquidos viscosos seriam os *esméticos*; os cristais líquidos que formam gotas seriam então chamados de *nemáticos*; e *colestéricos* foi o nome dado aos cristais que fluem. Friedel iniciou também uma grande discussão quanto ao nome "Cristal Líquido" dado por Lehmann. De fato, o primeiro parágrafo da introdução do artigo dá uma idéia do tamanho da discussão:

"Eu uso do termo mesomórfico para designar os estados da matéria observada por Lehmann, nos anos que seguiram a 1889, e para o qual ele inventou os termos '*crystal líquido*' e '*fluido cristalino*'. Lehmann teve o grande mérito de chamar a atenção para estes materiais, mas ele cometeu um grave erro ao dar-lhes tais nomes. Os inadequados nomes foram repetidos e repetidos ao longo dos últimos 30 anos. Como resultado, muitas pessoas supõem que essas substâncias são meramente materiais cristalinos, embora muito mais fluido do que os até agora conhecidos. O caso é completamente o oposto. Na verdade, estes materiais são infinitamente mais interessantes do que seriam se eles fossem simplesmente cristais exibindo algum inesperado grau de fluidez."

Infelizmente, Lehmann não conseguiria responder ao Prof. Friedel, já que, de forma inesperada e súbita, falecera no mesmo ano, em 17 de junho. Apesar da tentativa do Prof. Friedel em modificar a terminologia usada e de estar com a razão física para fazê-lo, o nome **Cristal Líquido** já havia se difundido, e não havia como voltar atrás.

Cronologicamente, as observações de fluidos que apresentam anisotropia estrutural e, conseqüentemente, birrefringência foram relatadas anteriormente, em 1856, por um médico de Frankfurt, Dr. Christof Freiherr von Mettenheimer, seguindo o estudo iniciado pelo também médico patologista Rudolph Ludwing Carl Virchow ² sobre as propriedades da *mielina*, composto biológico que envolve os neurônios ³. Quando está em solução aquosa, a mielina, como é típico de compostos anfífilos, a partir de certa concentração crítica, forma agregados simétricos (conchas com um ponto em comum ou cilindros com eixo comum) chamados *micelas*.

²além de médico, fora patologista, antropólogo e político tendo fundado o Partido Progressista Prussiano

³As mielininas são de extrema importância para as conexões nervosas. A deterioração desse composto origina uma doença chamada *Adreno Leuco Distrofia*, que foi tema do filme *Lorenzo's Oil* de 1992 dirigido por George Miller.

Tais micelas organizam-se dentro da solução dando origem à anisotropia estrutural. As fases existentes desse composto são determinadas, principalmente, pela concentração. Para diferenciar esses dois grandes grupos deu-se o nome de *Cristal Líquido Liotrópico* à esse cristal líquido micelar e de *Cristal Líquido Termotrópico* aos cristais líquidos orgânicos, aqueles que mudam de fase com a temperatura. As mielinas também despertaram o interesse do Prof. Lehmann, quando viu um trabalho de 1894 de um professor de Física da Universidade de Berlin chamado Georg Quincke a respeito da birrefringência observada na mielina [3].

Um personagem cuja contribuição nos será de grande utilidade é Vsevolod Konstantinovitch Freédericksz (fig. 1.4). Físico soviético nascido em 1885, estudou os efeitos de campos externos aplicados em amostras de cristal líquido, cujo efeito, que levou seu nome, foi apresentado ao congresso soviético de física em 1926. Com aspecto aristocrático, despertou a antipatia do governo soviético, tendo sido preso em 1936. Deportado para sibéria, contraiu pneumonia e morreu em casa uma semana depois de ter sido liberado em 1944.



Figura 1.4: Vsevolod Konstantinovitch Freédericksz descobriu o efeito que levou seu nome, e será detalhadamente estudado neste trabalho.

As estruturas das mesofases líquido-cristalinas em meios liotrópicos são de natureza diferente daquelas encontradas nos termotrópicos, e apresentam birrefringência, porém, muito menor que seus correspondentes orgânicos. Isto será melhor observado na próxima seção, onde faremos um breve resumo sobre os tipos e as fases dos cristais líquidos.

1.2 Tipos e fases dos cristais líquidos

Os cristais líquidos são formados por moléculas anisométricas, ou seja, moléculas em que uma ou duas dimensões são muito maiores que a terceira. Quanto à forma, os cristais líquidos podem ser divididos em *calamíticos*, *discóticos*, *sanídicos* e *poliméricos*. Assim, conforme a forma geométrica das moléculas constituintes, podem-se assimilar respectivamente a bastonetes, discos, réguas, ou, para o caso dos polímeros, uma cadeia [5].

1.2.1 Tipos de cristais líquidos

Três grandes classes de cristais líquidos podem ser diferenciadas. Essa diferença se revela tanto nos parâmetros relevantes nas transições de fase, quanto da estrutura interna e síntese: os *poliméricos*, os *liotrópicos* e os *termotrópicos*. Vejamos, a seguir, cada um deles.

- **Cristais líquidos liotrópicos - (CLL)**

Os cristais líquidos liotrópicos são normalmente formados por um ou mais compostos anfifílicos em um solvente, em geral água. Compostos anfifílicos são compostos que possuem numa mesma molécula duas partes que muito diferem em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, tem boa afinidade com a água, e outros solventes polares. A outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em meio apolares, e por essa razão, averso à água. Pode-se dizer que este composto é formado por uma cabeça polar e uma cauda carbônica apolar [2]. Na fig. 1.5 é mostrada a formação das micelas.

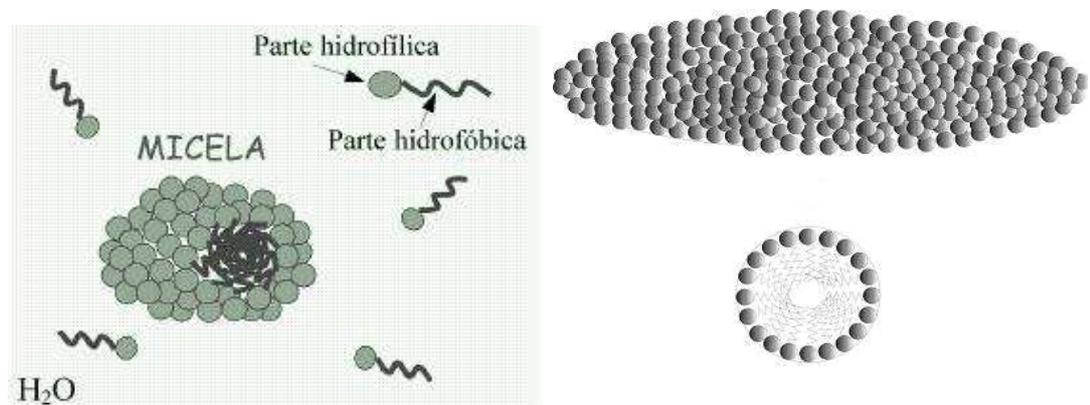


Figura 1.5: Estrutura da molécula e da formação das micelas em um cristal líquido liotrópico [2].

Em soluções de moléculas anfifílicas, acima de uma certa concentração crítica, formam-se aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes denominadas

micelas. Nas micelas, as cabeças hidrofílicas ficam sempre em contato com a água, e as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior do aglomerado, sem contato com o solvente. As transições de fase em CLL ocorrem principalmente devido à variações na concentração dos compostos anfílicos, mas podem ocorrer ainda com variações na temperatura e pressão em menor grau.

- **Cristais líquidos poliméricos - (CLP)**

Cristais líquidos poliméricos são basicamente formados por monômeros. Podem existir três tipos, de acordo com o grau de flexibilidade e arranjo molecular. O tipo *Vynil*, é o mais flexível; o tipo *Dupont Kevlar* é semi-flexível, e a *cadeia polipeptídea* é a mais rígida. Em geral, cristais líquidos poliméricos têm se mostrado útil para aplicações ópticas. Os três tipos são mostrados na fig. 1.6.

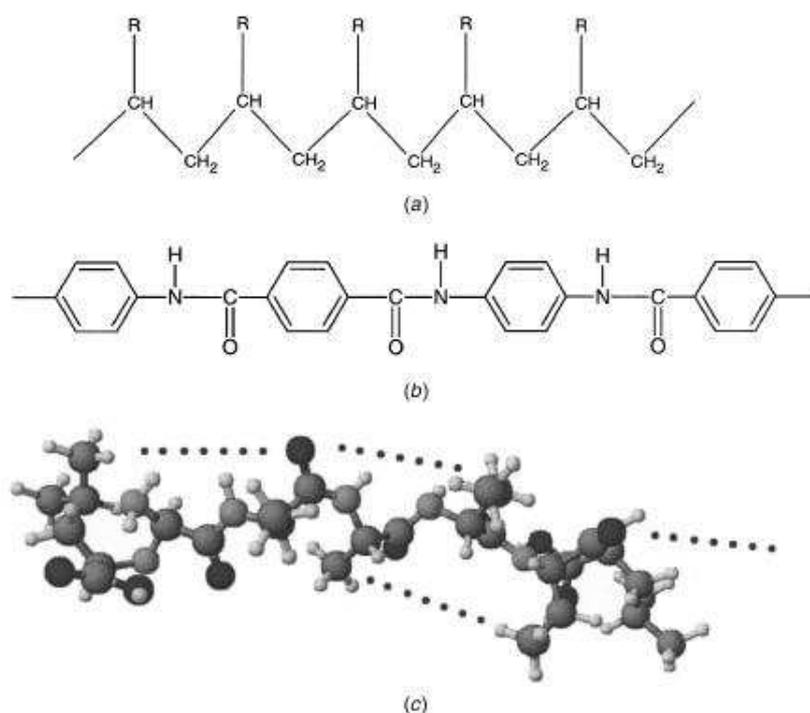


Figura 1.6: Os três tipos diferentes de cristais líquidos poliméricos. (a) tipo Vinyl; (b) polímero Kevlar; (c) cadeia polipeptídea [1].

- **Cristais líquidos termotrópicos - (CLT)**

Os cristais líquidos com maior número de aplicações, principalmente no que diz respeito a mostradores de informação, são os termotrópicos. Em geral, são constituídos por moléculas orgânicas e podem ser observadas em diversos formatos. Os CLT exibem diversas mesofases, em que os parâmetros mais importantes nas transições de fases são

a pressão e, em maior grau, a temperatura. Um esquema da estrutura de um CLT é mostrado na fig. 1.7.



Figura 1.7: Estrutura de um cristal líquido termotrópico.

Nosso trabalho é aplicável principalmente aos cristais líquidos termotrópicos. Assim, vamos mostrar algumas características das principais mesofases encontradas nesses tipos de CL, embora fases de estruturas semelhantes também possam ser encontradas nos liotrópicos.

1.2.2 Mesofases

As classificações das mesofases se dão principalmente em relação à simetria, ao grau de ordenamento posicional e ao número de dimensões da fase. Podem ser divididas em três grandes grupos: a mesofase *nemática*, e que é de nosso maior interesse, a mesofase *colestérica* e a mesofase *esmética*.

O reconhecimento das mesofases é feito muitas vezes pela textura da amostra. A textura é um efeito visual que a amostra apresenta quando colocada entre polarizadores cruzados e atravessada por uma luz branca. Os efeitos de birrefringência produzem belas e impressionantes imagens, como serão vistas nas figs. 1.9, 1.11 e 1.13.

- **Mesofase nemática**

A mesofase nemática pode ser obtida com moléculas anisométricas de todas as formas possíveis, embora, por simplicidade, vamos considerar o caso calamítico, onde as moléculas se assemelham a bastões. Nessa mesofase, os centros de massa das moléculas⁴ são espalhados aleatoriamente, e sua posição varia no tempo, devido à difusão, tal como em um líquido isotrópico. A diferença fundamental, e esse será o ponto de partida para o

⁴Moléculas estão relacionadas com cristais líquidos termotrópicos, entretanto, não há qualquer distinção, nesse aspecto, com os liotrópicos. Sendo assim, moléculas subentende-se também micelas.

estudo da densidade de energia, está na organização dessas moléculas uma em relação às outras. As moléculas se orientam, em média, em uma mesma direção, usualmente chamado de \vec{n} . As moléculas não fazem distinção entre a situação \vec{n} e $-\vec{n}$; as extremidades das moléculas podem até diferir uma da outra, mas o diretor assume essa propriedade. Essa organização se estende até grandes distâncias, comparadas ao tamanho das moléculas, o que não acontece com os líquidos isotrópicos. Um esquema é mostrado na fig. (1.8).

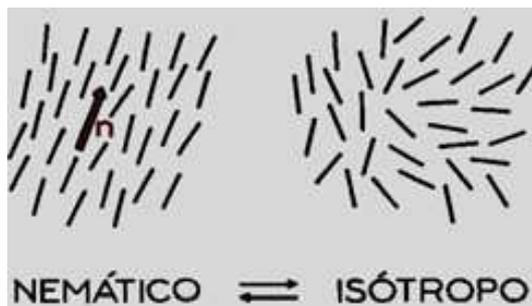


Figura 1.8: Esquema da organização de cristal líquido nemático em comparação com o líquido isotrópico [5].

A característica de anisotropia óptica dos cristais líquidos deve-se ao ordenamento orientacional. Como as moléculas têm certa orientação preferencial, a velocidade de uma onda luminosa que atravessa o meio depende dessa orientação; conseqüentemente, existem dois índices de refração (para um meio uniaxial): o ordinário e o extraordinário, caracterizando o fenômeno de birrefringência, cuja medida corresponde à diferença entre os dois. Nos nemáticos, a birrefringência é da ordem de 10^{-1} para cristais líquidos termotrópicos, superior à grande maioria dos cristais sólidos, onde esse valor é da ordem de 10^{-2} , e é esse valor elevado de birrefringência que permite usar películas finas de cristal líquido nas aplicações com efeitos eletro-ópticos. Para cristais líquidos liotrópicos, esse valor é muito menor, da ordem de 10^{-4} , e não são tão aplicáveis quanto os termotrópicos.

Macroscopicamente, a anisotropia do cristal líquido é uma característica local, isto é, a direção do diretor numa amostra real pode variar gradualmente de região a região e, desde modo, também o eixo óptico. Isso pode ser bem observado nas texturas obtidas em microscópios de luz polarizada. Tais variações do diretor são, em geral, suaves, exceto nas vizinhanças de certos pontos, ou linhas. Tais pontos são tratados como defeitos, que são singularidades do campo diretor na amostra. Esses pontos são identificáveis em texturas como pontos escuros, como os das figs. 1.9, de onde saem linhas escuras, normalmente

aos pares.



Figura 1.9: Texturas de cristal líquido na fase nemática [4, 5].

- **Mesofase colestérica**

A mesofase colestérica, ou também chamada de nemática quirais, pode ser entendida como um nemático girado em torno de um eixo normal ao diretor, numa estrutura helicoidal, como na fig. 1.10. Esse comportamento é fruto da quiralidade das moléculas. Moléculas quirais são moléculas que diferem de suas respectivas imagens especulares. Texturas da fase colestérica são mostradas na fig. 1.11.

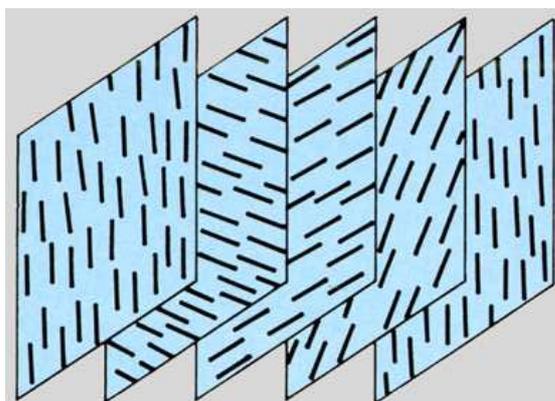


Figura 1.10: Esquema da estrutura molecular de um cristal líquido na fase colestérica [5].

- **Mesofase esmética**

Em cristais líquidos nemáticos, a distribuição espacial das moléculas é aleatória, mas não há ordem posicional de longo alcance. Nos esméticos, as moléculas se dispõem em camadas sobrepostas, de iguais espessuras, estabelecendo, assim, uma periodicidade espacial segundo a direção normal às camadas. A ordem orientacional é como nos nemáticos, mas com flutuações menores. A fase esmética é dividida em três outras fases chamadas esméticas A, C e C*. Na fase A, as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal ao plano das camadas. Na fase C, existe um grau de inclinação da normal em

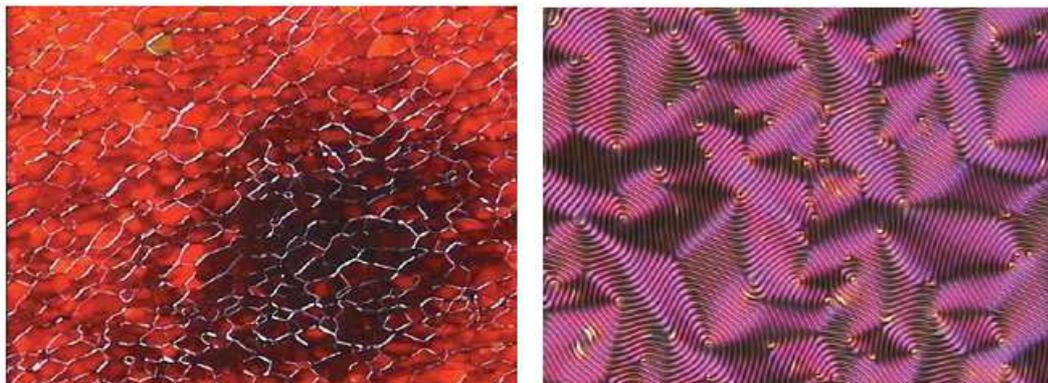


Figura 1.11: Texturas da fase colestérica [4].

relação ao diretor. E na fase C^* , existe um grau de rotação do diretor em cada um dos planos. Um esquema dessas fases é mostrada na fig. 1.12. Em cristais líquidos liotrópicos, a fase equivalente à fase esmética é chamada de lamelar.

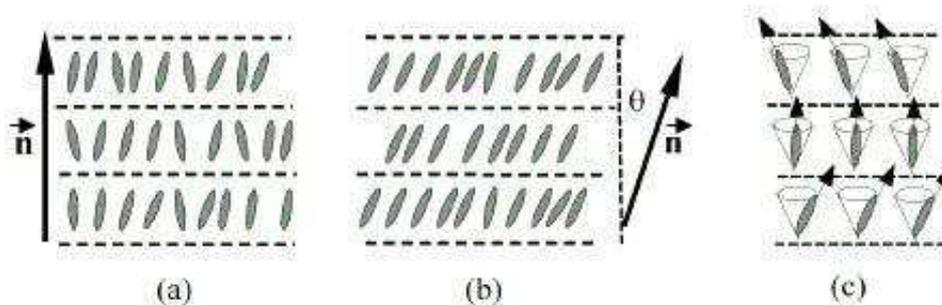


Figura 1.12: Esquema da fase esmética; a) esmética A; b) esmética C; c) esmética C^* [2].

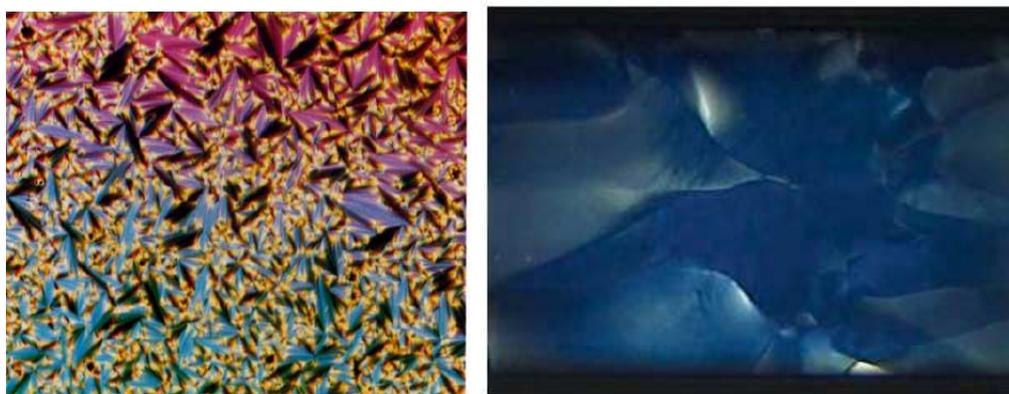


Figura 1.13: Textura da fase esmética e esmética *blue phase* à direita [4, 5].

No próximo capítulo, a análise da fase nemática será retomada com maiores detalhes.

Capítulo 2

Teoria na Fase Nemática

O tratamento padrão da mecânica estatística consiste em tomar a hamiltoniana do sistema, calcular a função de partição, se usado o ensemble canônico, e a partir dela fazer a conexão com a termodinâmica para tirar as propriedades desejadas. Apesar do procedimento matemático estar bem definido, a física envolvida para o meio líquido-cristalino não é completamente clara: como é a hamiltoniana do sistema? Não é bem fundamentado na literatura como ocorre, de fato, a interação entre as moléculas de cristal líquido que consegue manter a ordem orientacional em cada uma das fases líquido-cristalinas. O truque para conseguir desviar-se desse problema é propor um potencial efetivo, fenomenológico, baseado em aproximações, que leve em conta apenas os parâmetros necessários para aquele determinado estudo. Com esse espírito, o modelo proposto por Saupe e Maier sugere um potencial efetivo no qual a interação entre moléculas vizinhas é de caráter apenas orientacional; esse modelo é usado para descrever a transição da fase nemática para a fase isotrópica e será visto com maiores detalhes neste capítulo. Outro famoso exemplo é o modelo de McMillan para descrever a transição da fase nemática para a fase esmética, no qual o potencial efetivo usado traz um termo orientacional, como no modelo de Maier-Saupe, e um termo posicional periódico; o modelo obteve bastante sucesso na descrição dessa transição.

Tratar as deformações da fase nemática quando a temperatura está fixa é um problema ainda mais complicado. Uma teoria capaz de explicar quantitativamente, por primeiros princípios como a fase nemática se distorce, também não está muito clara; e, se estivesse, seria intratável analiticamente devido à complexidade do meio. Um procedimento conhecido como *Teoria elástica do contínuo*, muito usado da física dos sólidos, foi usado para que, de algum modo, as deformações fossem quantificadas e as propriedades pudessem ser tratadas do ponto

de vista teórico. Esse procedimento consiste de uma aproximação harmônica da energia livre, na qual as propriedades de anisotropia e simetria da fase nemática são usadas para se obter um potencial elástico que, por meio de três constantes elásticas, dá conta de descrever as configurações estáticas do diretor da fase nemática. Todavia, estamos lidando com um líquido e qualquer variação temporal da configuração do diretor gera um movimento do fluido como um todo, sendo necessário implementar esta teoria inserindo elementos de hidrodinâmica para um tratamento mais completo.

Neste capítulo, iniciaremos com a teoria de Maier-Saupe, na transição da fase isotrópica para a fase nemática. Em seguida, vamos considerar as distorções da fase nemática para obter a densidade de energia livre para um meio estático na ausência e na presença de campo elétrico externo. Discutiremos as equações de equilíbrio e condições de contorno para determinar a configuração do diretor. E, por fim, algumas considerações serão feitas acerca da dinâmica no meio nemático.

2.1 Teoria de Maier-Saupe: transição nemática-isotrópica

De maneira geral, cristais líquidos podem ser separados em duas fases: orientada (anisotrópica), e desorientada (isotrópica) [1]. Na fase ordenada, o tratamento teórico feito pela teoria elástica do contínuo, muito usada também nos sólidos, dá conta de descrever as deformações. Contudo, por se tratar de um líquido, elementos de hidrodinâmica devem ser incorporados. Na fase desordenada, o comportamento é semelhante àquele de um líquido anisotrópico, exceto para temperaturas muito próximas da transição para a fase líquido-cristalina onde o sistema fica muito sensível a efeitos de campos externos, em razão da divergência da correlação.

No final da década de 50, W. Maier e A. Saupe (fig 2.1) propuseram um modelo para descrever a transição de fase nemática (anisotrópica) \rightarrow isotrópica [6, 7]. Para reproduzi-lo, precisamos definir o parâmetro de ordem para esse sistema.

Seja \vec{a} um vetor que representa a direção do eixo longo de uma única molécula de cristal líquido e \vec{n} o vetor que representa a orientação média das moléculas. Os vetores estão ilustrados na fig. 2.2. Definido estes dois vetores, notamos que o valor médio $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a}) \rangle$ é um valor nulo,

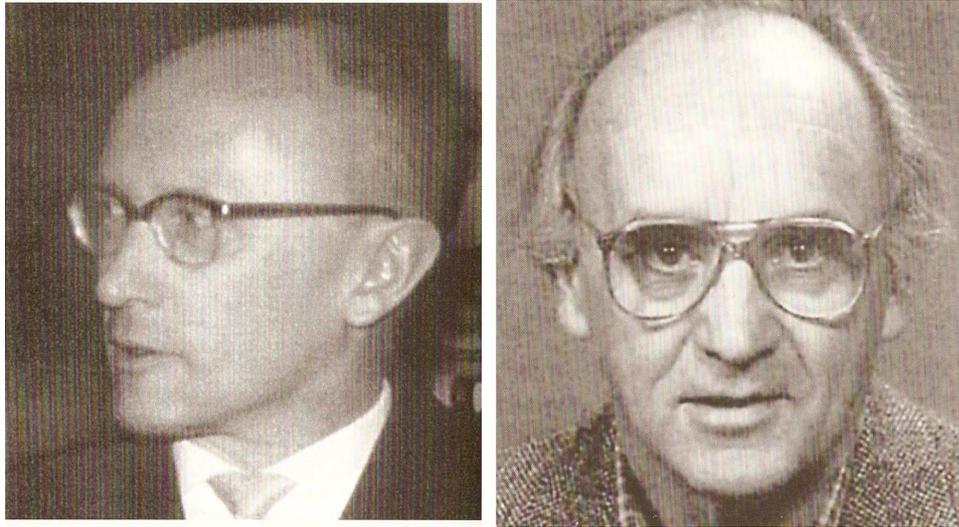


Figura 2.1: Wilhelm Maier (esquerda) e seu aluno de doutorado Alfred Saupe (direita). Ambos alemães, propuseram o modelo matemático para a transição nemática-isotrópica [3].

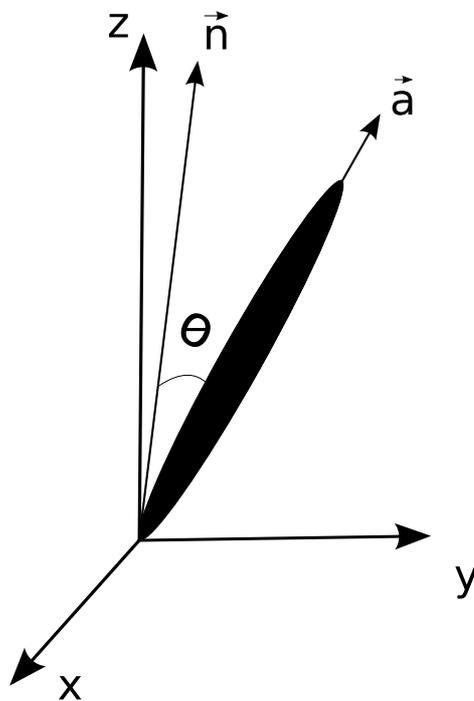


Figura 2.2: Ilustração dos vetores \vec{a} e \vec{n} .

em virtude da simetria da fase nemática ¹ ou da fase isotrópica. Porém, a quantidade

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = \langle (\cos \theta)^2 \rangle,$$

com θ o ângulo entre \vec{a} e \vec{n} , é uma medida não nula e indica o quanto as moléculas dispersam da orientação média. Na fase isotrópica, este valor pode ser calculado de forma muito simples:

¹É importante perceber a importância de sempre tomar cuidado com a simetria da fase nemática; o fato de que os estados \vec{n} e $-\vec{n}$ são idênticos será crucial no momento de obter a densidade de energia.

como \vec{a} pode se orientar em todas as direções, podemos integrar sobre todo o ângulo sólido

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{3}.$$

Numa fase totalmente orientada, esta grandeza assume valor igual a 1, já que todas as moléculas se orientam na mesma direção de \vec{n} . Desta maneira, tal valor médio pode ser usado para definir um parâmetro de ordem que simboliza em que fase o sistema se encontra; de fato, definimos

$$S = \frac{3}{2} \left(\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right), \quad (2.1)$$

que assume esta forma para que seja obtido $S = 1$ na fase totalmente orientada e $S = 0$ na fase isotrópica. Podemos notar que:

$$S = \left\langle \frac{3}{2} (\cos \theta)^2 - \frac{1}{2} \right\rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (2.2)$$

onde $P_2(\cos \theta)$ é o segundo polinômio de Legendre.

Determinado o parâmetro de ordem, podemos agora estabelecer algumas aproximações que conduzem a uma forma simplificada do potencial de interação entre duas moléculas. Essas aproximações foram propostas por Maier e Saupe numa série de trabalhos publicados entre os anos de 1958 e 1960 [8]. Eles sugeriram que a parte orientacional da interação de van der Waals, entre um par de moléculas apolares em formato de bastão, reduz-se a um campo interno sentido por uma molécula produzido pela média sobre as posições e orientações de todas as suas vizinhas; admitiram que não há anisotropia nas correlações posicionais (simetria cilíndrica); e ainda, que a distribuição das orientações de cada moléculas é suficientemente descrita pela média do parâmetro de ordem. Essas aproximações resultam em um potencial efetivo que pode ser escrito, em forma simplificada, como:

$$U(\theta) = -\frac{A}{V^2} S P_2(\cos \theta), \quad (2.3)$$

onde V é o volume molecular, e A é uma constante que não depende da temperatura, volume ou pressão e tem dimensão de energia vezes volume ao quadrado, e θ o ângulo como definido anteriormente. Notamos que $U = 0$ se $S = 0$.

Definindo $J = A/V^2$, podemos escrever a distribuição de probabilidades de se obter uma molécula com energia J com ângulo de eixo longo igual a θ , proveniente da teoria estatística de Maxwell-Boltzmann:

$$p(\theta) = \frac{1}{Z(T)} e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}, \quad (2.4)$$

com $\beta = 1/k_B T$ e $Z(T)$ a função de partição do sistema, definida por:

$$Z(T) = 2\pi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)} = 4\pi \int_0^1 d(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}. \quad (2.5)$$

A distribuição de probabilidades $p(\theta)$ permite obter o valor médio de qualquer grandeza física presente no sistema, inclusive o valor médio de $P_2(\cos \theta)$. Desse modo, usamos a autoconsistência da teoria para obter a seguinte expressão:

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = S = \frac{\int_0^1 d(\cos \theta) P_2(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}}{\int_0^1 d(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}}, \quad (2.6)$$

que será a equação chave para determinar a evolução do parâmetro de ordem com a temperatura. Escrevendo esta expressão explicitamente, temos

$$S = \frac{\int_0^1 dx \left(\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}\right) e^{\beta J S \left(\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}\right)}}{\int_0^1 dx e^{\beta J S \left(\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}\right)}} = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\int_0^1 dx x^2 e^{\beta J S \left(\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}\right)}}{\int_0^1 dx e^{\beta J S \left(\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}\right)}}. \quad (2.7)$$

Dividindo o termo em comum no denominador e no numerador, e definindo $T_R = 3k_B T/2J$ (temperatura reduzida), obtemos

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\int_0^1 dx x^2 e^{(S/T_R)x^2}}{\int_0^1 dx e^{(S/T_R)x^2}}, \quad (2.8)$$

que é uma relação de autoconsistência, e precisa ser resolvida numericamente. Podemos analisar graficamente a eq. (2.8) para tirar algumas conclusões importantes. Na fig. (2.3) mostramos os dois lados da eq. (2.8) para dois diferentes valores de T_R . Vemos que para T_R maior que um certo valor, denotado por T_{RC} , há apenas uma intersecção entre as duas curvas, que corresponde à solução trivial. Abaixo de T_{RC} , as curvas se interceptam mais que uma vez, e, conseqüentemente, o sistema admite mais que uma solução. Usando um programa de computador que procura raízes para a equação

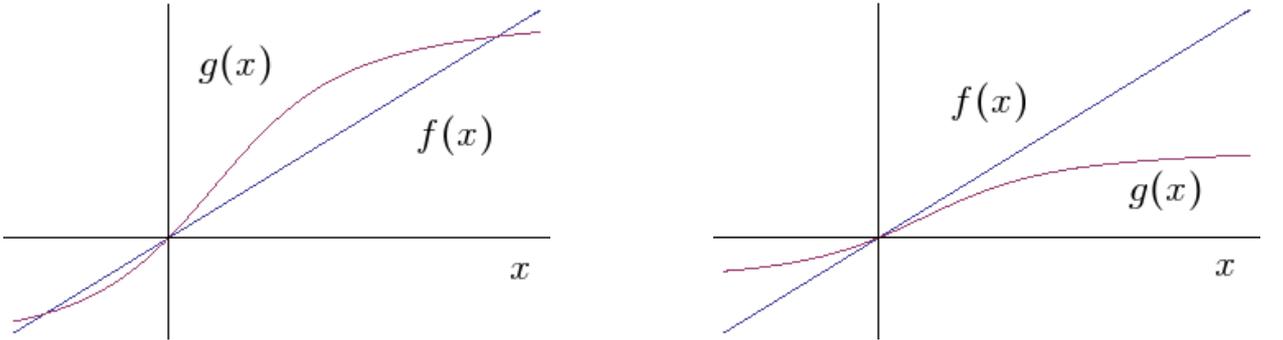


Figura 2.3: Definimos $f(S) = S$, $g(S) = -1/2 + 3 \int_0^1 dx x^2 e^{S/T_R x^2} / 2 \int_0^1 dx e^{S/T_R x^2}$. Mostramos a curva para dois diferentes T_R , cujo T_R da curva à direita é maior que o da esquerda; notamos que abaixo de um certo T_{RC} há solução diferente da trivial; acima desse valor crítico, há apenas a solução $S = 0$.

$$-S - \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\int_0^1 dx x^2 e^{S/T_R x^2}}{\int_0^1 dx e^{S/T_R x^2}} = 0, \quad (2.9)$$

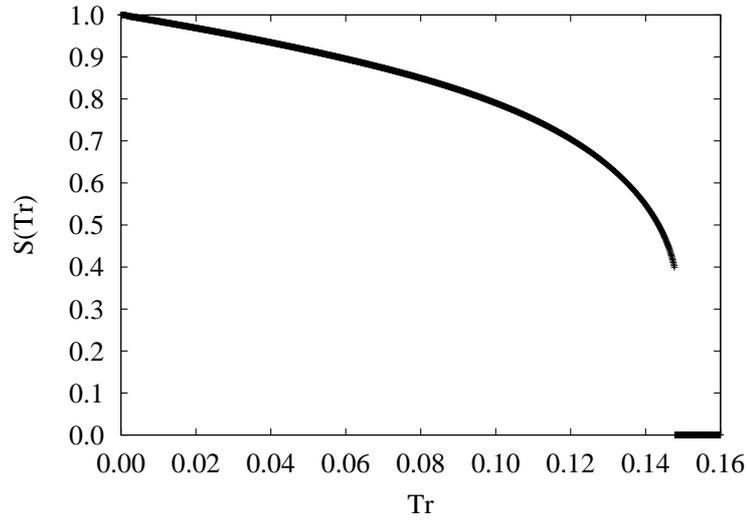


Figura 2.4: Gráfico de S em função da temperatura reduzida T_R . Podemos ver claramente uma transição de primeira ordem para o sistema.

para valores de T_R , obtemos um gráfico de $S \times T_R$ mostrado na fig. (2.4).

É notável que o parâmetro de ordem salte de $S \approx 0.43$ para $S = 0$ na temperatura de transição $T_{RC} = 0.1468$, o que indica transição de fase de primeira ordem, que é o primeiro grande resultado da teoria, já que esse tipo de transição é observado experimentalmente. Resolvendo para T obtemos $T_C = 0.2202 Jk_B$. Este resultado mostra a existência da fase orientada (fase nemática) para uma temperatura abaixo de T_C .

Apesar de os resultados obtidos por este modelo estarem em acordo com grande parte dos dados experimentais, o modelo apresenta algumas falhas. O fato de a lei de dependência do parâmetro de ordem com a temperatura ser a mesma para todos os cristais líquidos não é observada experimentalmente. Um melhor acordo com resultados experimentais requer uma teoria melhorada que leve em conta a forma não perfeitamente cilíndrica das moléculas. Porém, a teoria de Maier-Saupe é simples, clara e fornece um bom ponto de partida nos estudo teóricos da fase nemática [1].

2.2 Teoria elástica do contínuo

Estando na fase nemática e à temperatura fixa, variações na energia afetarão a direção do diretor \vec{n} . Se considerarmos uma amostra confinada em superfícies que impõem certas condições de borda, é de se esperar que o diretor assuma direções diferentes em diferentes pontos da amostra. Desse modo, o diretor nem sempre é uniforme dentro da amostra; fato

que pode ser comprovado ao olharmos para uma textura de cristal líquido nemático. Neste cenário, podemos construir a teoria elástica se considerarmos que o parâmetro de ordem é espacialmente constante, e se as variações do diretor são suaves e pequenas. Antes, porém, vamos introduzir alguns conceitos e notações.

Vamos trabalhar com notação de índices, na qual uma coordenada genérica assume a forma x_j com o índice j variando de 1 a 3, respeitando a regra: $x_1 \rightarrow x, x_2 \rightarrow y, x_3 \rightarrow z$. Um vetor \vec{a} pode, então, ser escrito como

$$\vec{a} = a_1\hat{e}_1 + a_2\hat{e}_2 + a_3\hat{e}_3, \quad (2.10)$$

onde os elementos \hat{e}_j são os vetores da base do sistema cartesiano. Em um dado espaço vetorial existe um conjunto de vetores linearmente independentes (vetores da base), em que combinações lineares destes vetores conseguem reproduzir qualquer outro vetor do espaço; como na eq. (2.10) em que o vetor \vec{a} foi escrito como uma combinação linear dos vetores da base do sistema cartesiano. Desse modo, o produto escalar de dois vetores \vec{a} e \vec{b} é

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3 = \sum_{i=1}^3 a_i b_i. \quad (2.11)$$

Introduzimos a convenção de soma proposta por Einstein, em que índices repetidos num mesmo termo permite que o símbolo de somatório fique implícito, e o produto interno (2.11) possa ser escrito simplesmente como

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_i b_i.$$

O tensor simétrico δ_{ij} , chamado *delta de Kronecker*, é definido como

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases}. \quad (2.12)$$

O tensor totalmente antissimétrico, conhecido como *Tensor de Levi-Civita* ou *alternador* [11], e_{ijk} é definido como

$$e_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{se os índices forem diferentes e em ordem cíclica;} \\ -1, & \text{se os índices forem diferentes e em ordem não cíclica;} \\ 0, & \text{se pelo menos dois índices forem iguais.} \end{cases} \quad (2.13)$$

Definimos a notação de derivada da i -ésima componente do vetor \vec{a} com relação a j -ésima variável como

$$\frac{\partial a_i}{\partial x_j} \equiv a_{i,j};$$

o divergente de \vec{a} torna-se

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{a} = a_{i,i}$$

e usando o tensor de Levi-Civita, o rotacional do vetor \vec{a} pode ser escrito como

$$\vec{\nabla} \times \vec{a} = \epsilon_{ijk} a_{j,k} \hat{e}_i. \quad (2.14)$$

Tendo em mãos estas propriedades e definições, estamos mais preparados para construir a teoria elástica. Considerando que o meio esteja não distorcido, todas as moléculas da amostra estão, na média, orientadas em uma mesma direção e a energia é a menor possível. Seja esta energia f_0 [9]. Todavia, se o meio está distorcido, então $\vec{n} \equiv \vec{n}(\vec{r})$ passa a ser um campo vetorial que varia região a região. Este vetor deve ser um vetor unitário, e o campo vetorial deve satisfazer a condição de normalização $\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = n_i(\vec{r}) \cdot n_i(\vec{r}) = 1$. Podemos, então, supor que a energia livre seja função das variações espaciais do diretor \vec{n} . Consideraremos, numa primeira aproximação, que a densidade de energia livre f seja função apenas da derivada primeira do diretor

$$f = f(n_{i,j}), \quad (2.15)$$

em que $n_{i,j}$ é chamado tensor das deformações. Esse tensor apresenta uma importante propriedade:

$$n_i n_{i,j} = n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \frac{\partial (n_i n_i)}{\partial x_j} = 0. \quad (2.16)$$

Existem expressões para energia livre em que derivadas de ordem superiores são consideradas, contudo para os nossos propósitos, esta aproximação é suficiente [9].

Vamos impor que

$$f(n_i) = f(-n_i), \quad (2.17)$$

em virtude da simetria da fase nemática. Tomamos como pequenas as variações de \vec{n} e desenvolvemos a eq. (2.15) em termos de uma série de McLaurin até segunda ordem para obter

$$f = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \mathcal{O}(n_{i,j} n_{k,l} n_{p,q}). \quad (2.18)$$

Definimos os tensores de segunda e quarta ordem respectivamente como

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad (2.19)$$

e

$$K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0. \quad (2.20)$$

Assim, a expressão para a densidade de energia (2.18) torna-se

$$f \approx f_o + L_{ij}n_{i,j} + K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l}. \quad (2.21)$$

Não sabemos quem são os elementos $L_{i,j}$ e K_{ijkl} . O que podemos fazer é tentar encontrar uma base de tensores que nos permitirá expressar \mathbf{L} e \mathbf{K} como uma combinação linear dos elementos da base. Sabemos que \mathbf{L} é um tensor de segunda ordem, ou seja, possui dois índices; precisamos encontrar objetos com dois índices inseridos no contexto que estamos trabalhando para fazer deles a nossa base; a delta de Kronecker, o Tensor de Levi-Civita (contraído de 1 índice por meio de uma componente de \vec{n}) e o produto de componentes do vetor \vec{n} podem ser os elementos da base desejada. De fato, escrevemos o tensor \mathbf{L} como

$$L_{ij} = L_1n_in_j + L_2\delta_{ij} + L_3n_ke_{kij}, \quad (2.22)$$

com L_i constantes fenomenológicas a serem determinadas e interpretadas. Podemos notar que os dois primeiros termos sofrem uma mudança de sinal ao substituir \vec{n} por $-\vec{n}$ e multiplicarmos por $n_{i,j}$. Assim, tomamos L_1 e L_2 iguais a zero. Fazendo L_3 simplesmente L , temos,

$$L_{ij}n_{i,j} = Ln_ke_{kij}n_{i,j}, \quad (2.23)$$

onde reconhece-se esta grandeza como o produto escalar de \vec{n} com seu rotacional (eq. (2.14)). Assim,

$$L_{ij}n_{i,j} = -L(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}). \quad (2.24)$$

Este termo é diferente de zero apenas na fase colestérica, já que a fase apresenta deformação espontaneamente, e não nos será útil para a análise da fase nemática.

É possível decompor o tensor \mathbf{K} de maneira semelhante à empregada na decomposição do tensor \mathbf{L} ; devemos, contudo, procurar objetos com quatro índices. Atentemo-nos ao fato que $K_{ijkl} = K_{klij}$ porque f deve ser uma função bem comportada, e a comutatividade com relação à derivada deve ser verificada²; por essa razão, termos com o tensor de Levi-Civita podem ser ignorados por que mudam de sinal na troca de índices. Assim, uma boa escolha para o conjunto de vetores base do sistema são o produto de quatro componentes de \vec{n} , o produto de duas deltas, e produtos de duas componentes de \vec{n} com a delta. Desse modo, \mathbf{K} pode ser

²Matematicamente quer dizer que

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}$$

escrito como

$$\begin{aligned}
K_{ijkl} = & K_1 n_i n_j n_k n_l + K_2' n_i n_j \delta_{kl} + K_2'' n_k n_l \delta_{ij} \\
& + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K_4' n_i n_l \delta_{jk} + K_4'' n_j n_k \delta_{il} \\
& + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk},
\end{aligned} \tag{2.25}$$

com K_i sendo constantes fenomenológicas a serem determinadas e interpretadas. Estas são as dez decomposições do tensor K_{ijkl} . Quando inserirmos \mathbf{K} na expressão da densidade de energia livre, todos os índices serão somados; com este argumento, vemos que os termos identificados com um e dois apóstrofos (') contribuirão da mesma forma e podem ser reduzidos a apenas um de cada. Dessa forma a expressão (2.25) reduz-se a

$$\begin{aligned}
K_{ijkl} = & K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\
& + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk}.
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Quando esta expressão for multiplicada por $n_{i,j} n_{k,l}$ haverá, em alguns casos, a existência de termos do tipo $n_k n_{k,l}$, que são termos nulos como vimos na eq. (2.16). Isto implica que o termo em que existir tal produto não contribuirá para f , e, dessa forma, torna-se possível fazer com que os K_i para $i = 1, 2, 3, 4$ sejam nulos. Quanto aos demais termos, temos

$$\begin{aligned}
n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} &= (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2, \\
\delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= n_{i,i} n_{k,k} = (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2, \\
\delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} &= n_{l,j} n_{j,l} = (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 - \vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}), \\
\delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} &= n_{k,j} n_{j,k} + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2.
\end{aligned}$$

Reagrupando os termos e deixando em evidência os operadores em comum, a densidade de energia livre torna-se

$$\begin{aligned}
f_{\text{Frank}} = & \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \\
& - (K_{22} + K_{24}) \vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}),
\end{aligned} \tag{2.27}$$

onde

$$\begin{aligned}
K_{11} &= K_6 + K_7 + K_8, \\
K_{22} &= K_7, \\
K_{33} &= K_5 + K_7, \\
K_{24} &= K_8.
\end{aligned}$$

A expressão (2.27) fornece a energia por unidade de volume da fase nemática. Usando o teorema de Gauss, vemos que o último termo fornece apenas as contribuições de superfície, e pode, por ora, ser ignorado. Finalmente, obtemos

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2, \quad (2.28)$$

que é a expressão conhecida como *densidade de energia livre de Frank* e as constantes K_{ii} são as constantes elásticas (análogas à constante de mola da lei de Hooke) chamadas respectivamente de *splay* (divergência), *twist* (torção) e *bend* (flexão) (fig. 2.5).

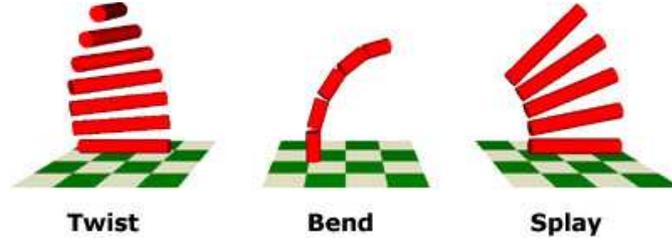


Figura 2.5: Deformações relacionadas com as constantes elásticas.

Quando contribuições de derivadas de ordem superiores são consideradas, o procedimento é análogo, apenas mais trabalhoso; o problema é que mais constantes são obtidas e torna-se complicado interpretá-las. Se derivadas de segunda ordem são envolvidas [9] surge uma nova constante simbolizada por K_{13} que vem somada à energia de Frank com um termo da forma

$$f_{SP} = K_{13}\nabla \cdot (\vec{n} \cdot \nabla \cdot \vec{n});$$

onde o subscrito SP indica o tipo de deformação causada por este termo (*splay-bend*), que também fornece um termo de superfície. A existência ou não dessa constante, introduziu na literatura o que ficou conhecido como *paradoxo de Oldano-Barbero* [12].

Para que a eq. (2.27) possa fornecer o perfil do diretor, é preciso utilizar-se de uma forma prática para escrever o vetor \vec{n} . Para este fim, vamos escrever o campo diretor $\vec{n}(\vec{r})$ como combinações lineares dos vetores base \hat{e}_i , com os coeficientes $n_i \equiv n_i(\vec{r})$. Este procedimento leva o problema de encontrar o campo vetorial a encontrar as funções $n_i(\vec{r})$. Como \vec{n} é unitário, podemos escrevê-lo em um sistema de coordenadas cartesiano, da seguinte forma:

$$\vec{n}(\vec{r}) = \sin \phi(\vec{r}) \cos \theta(\vec{r}) \hat{x} + \cos \phi(\vec{r}) \hat{y} + \sin \phi(\vec{r}) \sin \theta(\vec{r}) \hat{z} \quad (2.29)$$

com θ o ângulo entre a projeção do diretor no plano xz e o eixo z , e ϕ o ângulo entre o diretor e o eixo y , como indicado na fig. (2.6). Desse modo, encontrar \vec{n} consiste em determinar as funções $\phi(\vec{r})$ e $\theta(\vec{r})$ de acordo com a geometria usada.

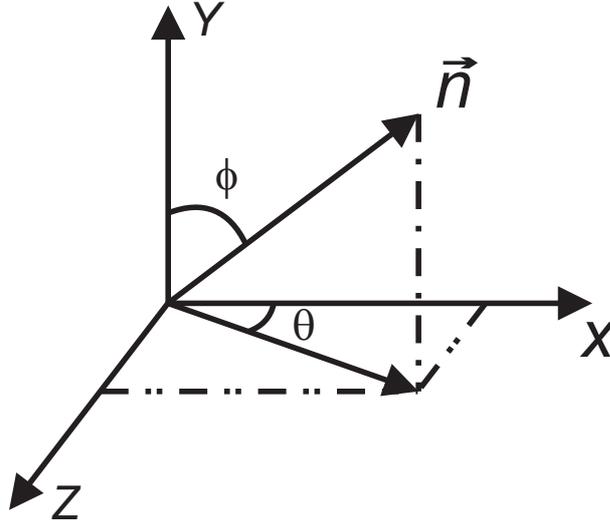


Figura 2.6: \vec{n} pode ser escrito em função dos vetores base e dos ângulos θ e ϕ .

Uma aproximação muito comum é considerar o sistema como elasticamente isotrópico. Isso equivale a considerar $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, conhecida com aproximação constante única [1]. Com essa aproximação, a energia livre adquire a forma

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2}K \left[(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right]. \quad (2.30)$$

Usando a identidade

$$(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 = (\nabla \times \vec{n})^2,$$

obtemos a expressão para esta aproximação

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2}K \left[(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\nabla \times \vec{n})^2 \right]. \quad (2.31)$$

Esta aproximação é útil pois, na maioria das vezes, lineariza as equações de equilíbrio (se não considerarmos outras interações).

2.3 Contribuições à energia livre

A expressão (2.28) fornece a energia por unidade de volume para uma amostra de cristal líquido livre, sem ação de agentes externos. Quando existe um campo elétrico (ou magnético) ou o cristal líquido é confinado, temos que inserir os termos destas contribuições. Uma amostra confinada também interage com a superfície, esta interação interfere na orientação e produz efeitos que se prolongam por todo o volume da amostra; desse modo, termos de superfície também devem ser considerados e acrescidos na energia livre.

2.3.1 Contribuição elétrica

Em grande parte dos experimentos em cristal líquido e a grande maioria das aplicações tecnológicas há a aplicação de um campo externo, elétrico ou magnético, que opera como um instrumento capaz de modificar a orientação média das moléculas. Quando um campo elétrico é aplicado numa molécula qualquer, ela pode responder a esse campo de diferentes formas.

Grande parte das moléculas são neutras eletricamente, inclusive muitos cristais líquidos. Contudo, as ligações entre os átomos da molécula causam uma pequena carga numa extremidade e outra carga com mesmo módulo e sinal oposto na outra extremidade, formando um *dipolo elétrico* induzido; como a molécula de cristal líquido tem forma alongada, existem duas situações onde podem estar localizadas essas pequenas cargas: nos extremos do bastão, ou, ao lado, no comprimento do bastão. As duas possibilidades são análogas na ausência de campo; contudo no caso de campo elétrico aplicado, essas situações são bem distintas. No primeiro caso, as moléculas devem tender à direção do campo. Para o segundo caso, as moléculas devem tender a alinhar-se perpendicularmente ao campo. Ambas situações estão expressas nas figs. 2.7 e 2.8

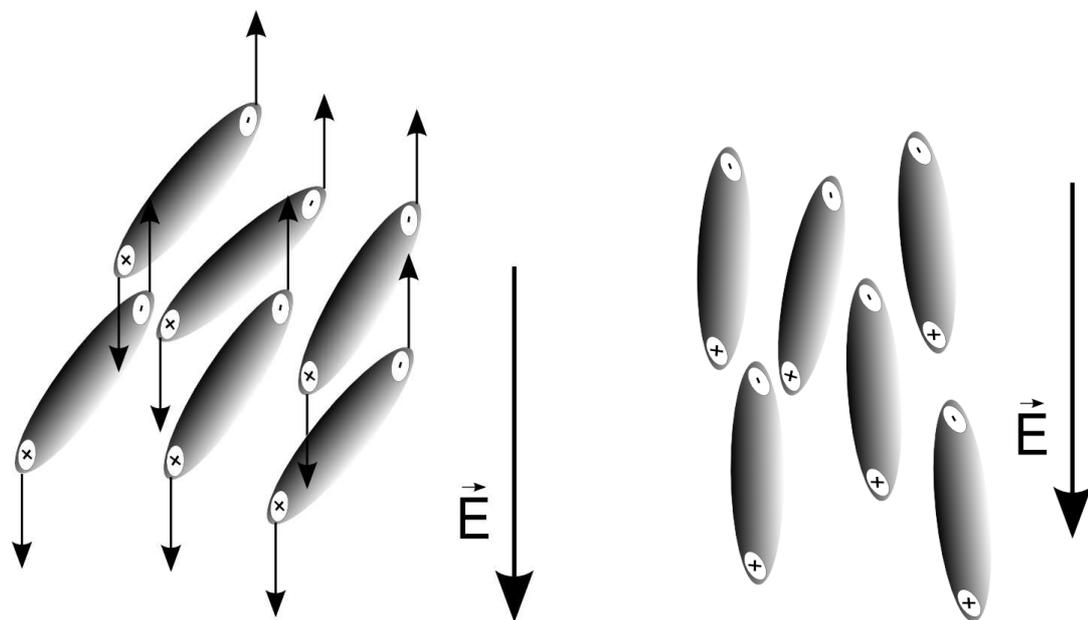


Figura 2.7: Quando as moléculas têm momento de dipolo na direção do eixo longo, e um campo é aplicado, o diretor tende a ficar paralelo ao campo.

A ordem orientacional não torna-se maior do que na ausência de campo; isto é, o parâmetro de ordem não deve mudar consideravelmente com a aplicação do campo. O campo elétrico tende a alinhar o diretor na direção do campo, se as cargas estiverem na extremidade do bastão, e

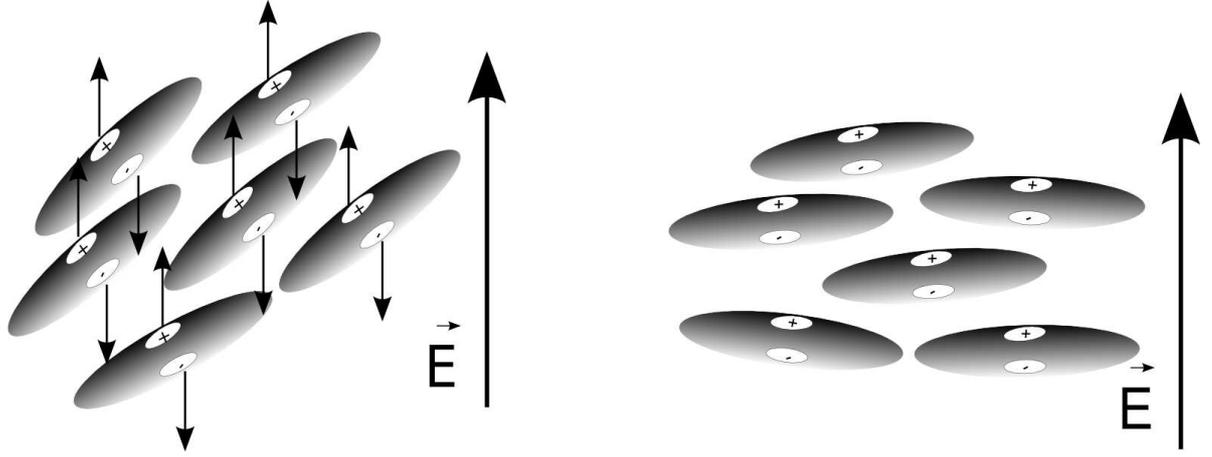


Figura 2.8: Se o momento de dipolo é perpendicular ao eixo longo das moléculas, o diretor tende a alinha-se perpendicular ao campo.

perpendicularmente ao campo se as cargas estiverem ao longo da molécula de cristal líquido. A intensidade do campo elétrico necessária para orientar o diretor é relativamente pequena dada a liberdade do diretor orientar-se em qualquer direção; em uma situação livre (amostra de espessura infinita), qualquer intensidade, por menor que seja, faz a amostra se orientar na direção do campo. Essa afirmativa será demonstrada no capítulo seguinte (seção 3.2.2).

Para analisar a densidade de energia em uma molécula de CLN sob a ação de um campo elétrico externo, pode ser usado um processo semelhante ao usado na seção anterior. Supomos que f seja função também das componentes de \vec{E} :

$$f = f(n_{i,j}, E_i).$$

Fazendo isso, desenvolvemos f até a segunda ordem

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} - \frac{1}{2}\epsilon_{ij}E_iE_j - e_{ijk}n_{i,j}E_k = f_0 + f_{\text{Frank}} - \frac{1}{2}\epsilon_{ij}E_iE_j - e_{ijk}n_{i,j}E_k, \quad (2.32)$$

onde os termos de primeira ordem foram omitidos, devido aos efeitos da simetria da fase nemática. Escrevendo o objeto ϵ_{ij} como fizemos com o tensor \mathbf{L} , em termos dos vetores da base do nosso espaço de dois índices, obtemos (desprezando o termo com o tensor de Levi-Civita)

$$\epsilon_{ij} = a n_i n_j + b \delta_{ij}, \quad (2.33)$$

onde a e b são duas constantes a serem determinadas; uma das condições para determiná-las é o traço deste objeto; observando que $\delta_{ii} = 3$, então

$$\epsilon_{ii} = a + 3b.$$

A segunda equação necessária para obter os valores das constantes pode ser obtida da multiplicação da equação em ambos os termos por $n_i n_j$ assim obtemos

$$n_i n_j \epsilon_{ij} = a (n_i n_i)(n_j n_j) + b \delta_{ij} n_i n_j = a (n_i n_i)^2 + b (n_i n_i) = a + b.$$

Podemos usar, sem perder a generalidade, um sistema de referência onde \vec{n} está na direção do eixo z , de forma que o tensor ϵ_{ij} é escrito como

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

As componentes perpendicular e paralela referem-se ao vetor \vec{n} . Dessa forma, torna-se possível identificar

$$\epsilon_{ii} = 2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel},$$

e

$$n_i n_j \epsilon_{ij} = \epsilon_{\parallel},$$

porque $n_i = 0$ para $i = (1, 2)$, e $n_i = 1$ para $i = 3$. Agora, a e b , são facilmente obtidos

$$a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = \epsilon_a \quad \text{e} \quad b = \epsilon_{\perp}. \quad (2.34)$$

A quantidade ϵ_a é chamada *anisotropia dielétrica*. Obtido o tensor ϵ_{ij} , o segundo termo da eq. (2.32) pode ser reescrito como

$$\frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j = \frac{1}{2} \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 + \frac{1}{2} E^2. \quad (2.35)$$

Ainda é necessário desenvolver o último termo da eq. (2.32); para simplificar a notação, escrevemos

$$e_{ijk} n_{i,j} = P_k,$$

expressão que representa a polarização induzida por uma deformação, e o tensor e é chamado *tensor flexoelétrico*. Decompondo o tensor e_{ijk}

$$e_{ijk} = e_1 n_i n_j n_k + e_2 n_i \delta_{jk} + e_3 n_j \delta_{ik} + e_4 n_k \delta_{ij}. \quad (2.36)$$

Como $n_i n_{i,j} = 0$, o resultado obtido para P_k é

$$P_k = e_3 n_j \delta_{ik} n_{i,j} + e_4 n_k \delta_{ij} n_{i,j}, \quad (2.37)$$

escrevendo em notação vetorial

$$n_j \delta_{ik} n_{i,j} = n_j n_{k,j} = -(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})_k,$$

$$n_k \delta_{ij} n_{i,j} = n_k n_{i,i} = n_k \vec{\nabla} \cdot \vec{n}. \quad (2.38)$$

Usando estes resultados e renomeando as constantes para $e_4 = e_{11}$ e $e_3 = e_{33}$, o vetor \vec{P} é escrito como

$$\vec{P} = e_{11} \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} - e_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}). \quad (2.39)$$

Por fim, a densidade de energia para uma amostra nemática de cristal líquido sob a ação de um campo elétrico externo é dada por

$$f = f_0 + f_{\text{Frank}} - \frac{1}{2} \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 + \frac{1}{2} E^2 - \vec{P} \cdot \vec{E}. \quad (2.40)$$

Para fins práticos, os termos que não dependem do diretor podem ser omitidos, já que serão eliminados quando o princípio variacional for aplicado. O termo flexoelétrico ($\vec{P} \cdot \vec{E}$) eventualmente pode ser desprezado uma vez que o efeito é muito sutil, trata-se de um efeito semelhante ao piezoelétrico em cristais sólidos. Assim, a densidade de energia com um campo elétrico aplicado pode ser escrita como

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2} \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2. \quad (2.41)$$

O termo de contribuição elétrica na energia livre se resume ao último termo da eq. (2.41). O termo de anisotropia dielétrica pode ser positivo ou negativo, de acordo com a eq. (2.34). Se ϵ_a é negativo, a situação que minimiza a contribuição elétrica da energia livre é com o diretor perpendicular ao campo, o que fisicamente significa que o momento de dipolo das moléculas é perpendicular ao eixo longo. Se ϵ_a é positivo, a situação de menor energia é a do diretor paralelo ao campo, resultado do momento de dipolo paralelo ao eixo longo.

Se um campo magnético \vec{B} for aplicado, o resultado final será análogo à eq. (2.41). A grande maioria dos cristais líquidos é diamagnética e responde muito fracamente ao estímulo magnético. A energia livre por unidade de volume é dada por

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{B})^2. \quad (2.42)$$

2.3.2 Contribuição de superfície

Nas seções precedentes, vimos como uma amostra de cristal líquido, do ponto de vista elástico, se comporta. Vimos uma expressão para a energia por unidade de volume e vimos como o diretor se altera na presença de um campo. Porém, tudo o que foi visto vale para o interior da amostra: a amostra interage com a superfície e isso afeta todo o comportamento no volume; a essa interação damos o nome de *ancoramento*.

Desde o princípio do século XIX, mais precisamente desde 1836, é de conhecimento científico que sólidos cristalinos em contato com outro cristal sólido de diferentes constituintes químicos podem ser orientados em razão deste contato [13]. Em 1913 e 1916, respectivamente Maugin e Grandjean, reportaram que gotas de cristais líquidos poderiam se orientar em contato com substratos sólidos. Contudo, não apenas o contato com interface sólidas induz orientação: contatos com outras fases podem provocar um alinhamento de cristais líquidos. Por exemplo, uma gota de cristal líquido pode ter sua orientação alterada pelo ar do ambiente ou pelo vapor.

Diversos procedimentos podem ser usados para o tratamento da superfície que confina a amostra de cristal líquido, mas as técnicas usadas são basicamente duas: trabalho mecânico e depósito de substâncias químicas (surfactantes, polímeros). Ambos os métodos podem ainda ser combinados.

Quando a primeira técnica é usada, o resultado normalmente é uma orientação planar (o diretor paralelo à placa) ou em uma orientação inclinada. Os primeiros trabalhos com essa técnica datam do fim da década de 30, com Zöcher e Cooper. Eles friccionavam algodão, ou algum outro material macio, nas placas de vidro e como resultado obtinham ranhuras na superfície, que pode, numa primeira aproximação, ser considerada com formato senoidal. Um trabalho famoso proposto por Berreman [18], na década de 70, encontra o perfil do diretor em uma amostra semi-infinita limitada por uma placa com esse perfil e a energia adicionada por essas ranhuras. No capítulo seguinte reproduziremos esse trabalho em detalhes.

Se forem depositados surfactantes ou polímero nas placas, é possível obter orientação homeotrópica onde o diretor se orienta perpendicularmente à placa. Surfactantes podem orientar um cristal líquido formando ligações químicas com as moléculas ou por meio de efeitos estéricos das interações moleculares, o efeito pode ser observado na fig. 2.9. Atualmente, com o desenvolvimento da nanotecnologia, o uso de nanofilmes poliméricos, pode gerar efeitos ainda mais complexos. Por exemplo, se a placa for coberta por um nanofilme fotossensível, a orientação do diretor na borda pode ser alterada pela excitação (luminosa) externa. Esse efeito permite o controle do eixo fácil, isto é, a orientação imposta pela superfície.

Duas situações distintas de ancoramento são observadas em amostras de cristal líquido. Se a energia de ancoramento é muito maior que a energia de volume, dizemos que o ancoramento é forte; teoricamente, seria necessário um campo elétrico (ou magnético) de intensidade infinita para que fosse possível modificar a orientação do diretor na parede. Se a energia de ancoramento é da ordem da energia de volume, dizemos que o ancoramento é fraco e efeitos no volume podem afetar o comportamento do diretor na superfície confinante e vice-versa. A diferença

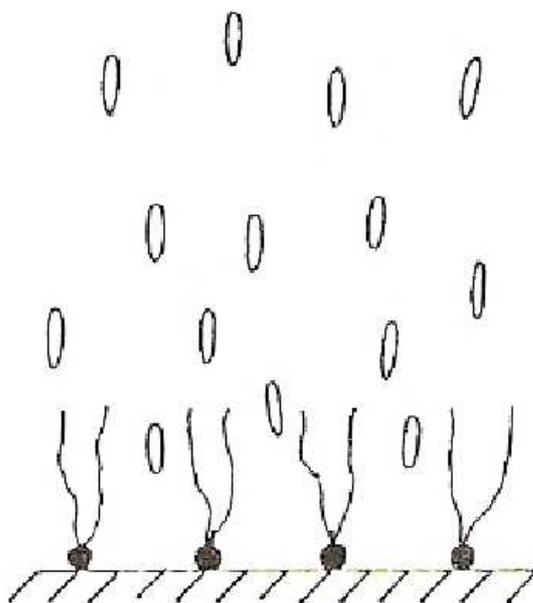


Figura 2.9: Surfactante causando alinhamento homeotrópico na superfície [13].

entre as duas situações de ancoramento ficará mais clara na próxima seção onde discutiremos matematicamente como devem ser as condições de contorno para o problema de determinar o perfil do diretor.

A origem real da energia de ancoramento vem das interações químicas das moléculas com a superfície, e das interações de van der Waals, que fazem com que, de uma maneira efetiva, seja de origem geométrica. Por essa razão, um tratamento matemático exato torna-se inviável. Podemos, entretanto, utilizar de procedimento fenomenológico para tratar a energia de ancoramento. Esse procedimento deve agrupar todas as interações com a superfície, inclusive o termo de superfície desprezado quando obtivemos a densidade de energia livre de Frank (eq. (2.27)). Diversas funções foram propostas para tentar ajustar os dados experimentais. A mais comum é a chamada fórmula de Rapini-Papoular [14], proposta por eles em 1969, cuja representação matemática é dada por

$$f_s(\alpha) = \frac{W}{2} \sin^2(\alpha - \alpha_0). \quad (2.43)$$

com W a intensidade da energia de ancoramento, e α é o ângulo do diretor na superfície, que pode ser escrito em função de θ ou ϕ definidos pela eq. (2.29), e α_0 é o ângulo imposto pela superfície (eixo fácil). Além de simples, esta expressão consegue dar conta da grande maioria dos dados experimentais.

Outras formas propostas para o potencial são: uma generalização da eq. (2.43)

$$f_s(\alpha) = \sum_i W_i \text{sen}^{2i}(\alpha - \alpha_0),$$

proposta por Yang e Rosenblatt em 1983 [15]; expansão em senos de Fourier

$$f_s(\alpha) = \sum_i W_i \text{sen } 2i(\alpha - \alpha_0),$$

proposta por Barbero e colaboradores em 1984 [16]; e na forma de função elíptica de Jacobi

$$f_s(\alpha) = W \text{sn}^2(\alpha - \alpha_0, c),$$

com $0 \leq c \leq 1$ o módulo da função elíptica, proposta por Barnik e colaboradores em 1983 [17].

No que segue neste trabalho, quando nos referirmos à energia de ancoramento estaremos nos referindo à fórmula de Rapini Papoular (eq. (2.43)). A fig. 2.10 mostra os gráficos dessas funções para contribuições com dois termos das somas.

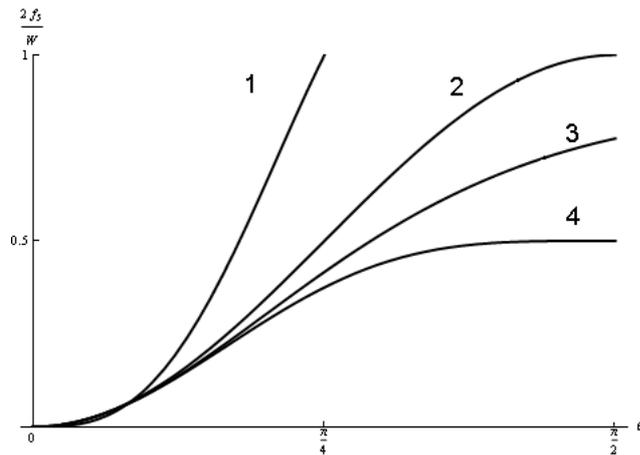


Figura 2.10: Potenciais de ancoramento. Com $W_1 = -4W_2 = W/2$. Barbero (1), Yang (2), Rapini-Papoular (3), Barnik, com $c = \pi/4$ (4).

Atualmente, há diversas técnicas experimentais de determinar a energia de ancoramento W . Uma das mais utilizadas [13] é a técnica de usar uma célula híbrida na qual em uma das placas a superfície é tratada de forma a obter ancoramento forte e na outra placa permite-se ancoramento fraco. Essa técnica será discutida em maiores detalhes no próximo capítulo. Uma outra técnica consiste em estudar a influência das flutuações térmicas do diretor por meio de espalhamento de luz quando a energia do volume é comparável à energia de superfície. É possível ainda, obter a energia de ancoramento analisando a diferença na temperatura de transição da fase nemática devido à presença da superfície. Os dados experimentais fornecem $W \sim 10^{-1}$ a 10^{-4} erg/cm² (10^{-8} a 10^{-11} J/cm²).

2.4 Problema variacional e condições de contorno

Para obter uma expressão que minimiza a densidade de energia e assim, obter a configuração do diretor vamos supor que a amostra tenha volume V e que o diretor seja escrito como na eq. (2.29) com $\phi = 0$, ou seja, vamos permitir distorções apenas no plano xz . Vamos supor também que $\theta(\vec{r}) = \theta(z)$. Estas considerações não fazem com que a generalidade seja perdida: apenas simplificam o cálculo; por fim, a generalização para distorções em três dimensões será imediata.

2.4.1 Ancoramento forte

A energia total de uma amostra de placas paralelas de espessura d (*slab*) é escrita como

$$\mathcal{F}[\theta(z)] = \int f[\theta(z), \theta'(z); z] dV,$$

com $\theta'(z) = d\theta/dz$. Resolvendo a integral sobre x e sobre y , a energia por unidade de área é dada por

$$F[\theta(z)] = \int_{z_A}^{z_B} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz, \quad (2.44)$$

onde $z_A = -d/2$ e $z_B = d/2$.

Queremos encontrar uma função $\theta(z)$ que minimize F . Se F fosse uma função ordinária da variável x e o nosso objetivo fosse encontrar o ponto x_0 que faz com que $F(x_0)$ seja um mínimo, seria necessário que

$$\left. \frac{dF(x)}{dx} \right|_{x=x_0} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{d^2F(x)}{dx^2} \right|_{x=x_0} > 0.$$

A primeira condição garante que, em x_0 , F tenha um extremo. A segunda condição garante que este extremo seja um mínimo. Contudo, F não é uma função ordinária, F é um funcional, isto é, uma função de outra função. Isso explica a necessidade de encontrar uma função que minimize F . Assim, precisamos calcular $\delta F = 0$, em que δ representa a derivada funcional de F .

Vamos admitir que uma certa função $\tilde{\theta}(z)$ seja a função procurada. Assim, $\theta(z)$ difere de $\tilde{\theta}(z)$ por um $\delta(z)$ (fig. 2.4.1):

$$\delta\theta(z) = \theta(z) - \tilde{\theta}(z).$$

Em virtude das condições de ancoramento forte, podemos impor que θ e $\tilde{\theta}$ assumam as mesmas condições de borda:

$$\theta(z_A) = \theta_1 \quad \text{e} \quad \theta(z_B) = \theta_2. \quad (2.45)$$

Vamos, dessa forma, supor que

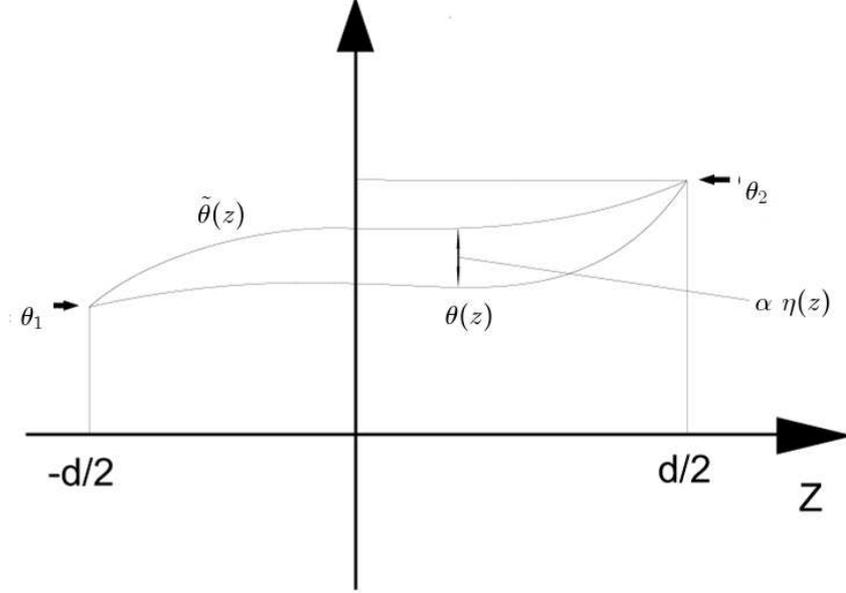


Figura 2.11: Representação gráfica do problema variacional para o caso de ancoramento fraco.

$$\theta(z) = \tilde{\theta}(z) + \alpha \eta(z), \quad (2.46)$$

em que α é um parâmetro pequeno e $\eta(z)$ é uma função bem comportada tal que $\eta(z_A) = \eta(z_B) = 0$, em razão das condições de contorno. Substituindo $\theta(z)$, como na eq. (2.46), no integrando da eq. (2.44), podemos interpretar F como uma função ordinária do parâmetro α ; desse modo, calculamos a derivada de em F relação a α para encontrar as condições que levam a $dF/d\alpha = 0$ em $\alpha = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{dF[\theta(z)]}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} &= \frac{d}{d\alpha} \int_{z_A}^{z_B} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz \Big|_{\alpha=0} \\ &= \int_{z_A}^{z_B} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \theta'}{\partial \alpha} \right) dz \Big|_{\alpha=0} \\ &= \int_{z_A}^{z_B} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} \eta(z) + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \eta(z)}{\partial z} \right) dz = 0. \end{aligned} \quad (2.47)$$

A segunda integral pode ser resolvida por partes:

$$\int_{z_A}^{z_B} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} \frac{\partial \eta(z)}{\partial z} dz = \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} \eta(z) \Big|_{z_A}^{z_B} - \int_{z_A}^{z_B} \eta(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} \right) dz. \quad (2.48)$$

Substituindo (2.48) em (2.47) temos

$$\int_{z_A}^{z_B} \left[\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \right] \eta(z) dz + \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \eta(z) \Big|_{z_A}^{z_B} = 0. \quad (2.49)$$

Lembrando que $\eta(z_A) = \eta(z_B) = 0$, o segundo termo em (2.49) se anula e a eq. (2.49) torna-se

$$\int_{z_A}^{z_B} \left[\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \right] \eta(z) dz = 0,$$

Desse modo, a função que minimiza F deve satisfazer a equação diferencial

$$\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} = 0 \quad -\frac{d}{2} < z < \frac{d}{2}, \quad (2.50)$$

que é a conhecida equação de Euler-Lagrange, que quando somadas às condições de contorno (eq. (2.45)) fornece o perfil do diretor na situação de ancoramento forte.

A generalização para n dimensões, em que hajam l ângulos é dada por

$$\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}_i} - \frac{d}{dx_i} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}_{l,i}} = 0, \quad (2.51)$$

onde a soma em i de 1 a n está implícita.

2.4.2 Ancoramento fraco

Em situações de ancoramento fraco é preciso atentar-se para algumas sutilezas. A energia de ancoramento é da ordem da energia de volume da amostra, e distorções no volume podem afetar a superfície. O problema variacional consiste, novamente, em determinar a função que minimiza a energia livre, porém a energia livre agora deve ser modificada para incluir os termos de superfície. Seja, então, a energia por unidade de área dada por

$$F[\theta(z)] = \int_{z_A}^{z_B} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz + \xi_1(\theta_1) + \xi_2(\theta_2), \quad (2.52)$$

com $\xi_i(\theta_i)$ a energia de ancoramento por unidade de área, e com θ_i 's definidos na eq. (2.45).

Supomos novamente que $\tilde{\theta}(z)$ minimiza a equação (2.52), e satisfaça as condições de contorno dadas por (2.45). Escrevemos novamente a relação

$$\theta(z) = \tilde{\theta}(z) + \alpha \eta(z), \quad (2.53)$$

contudo, agora, $\eta(z_A)$ e $\eta(z_B)$ são arbitrários, como pode ser visto na fig. 2.12. Procuramos novamente as condições que conduzem $F(\alpha)$ um mínimo em $\alpha = 0$. Fazemos

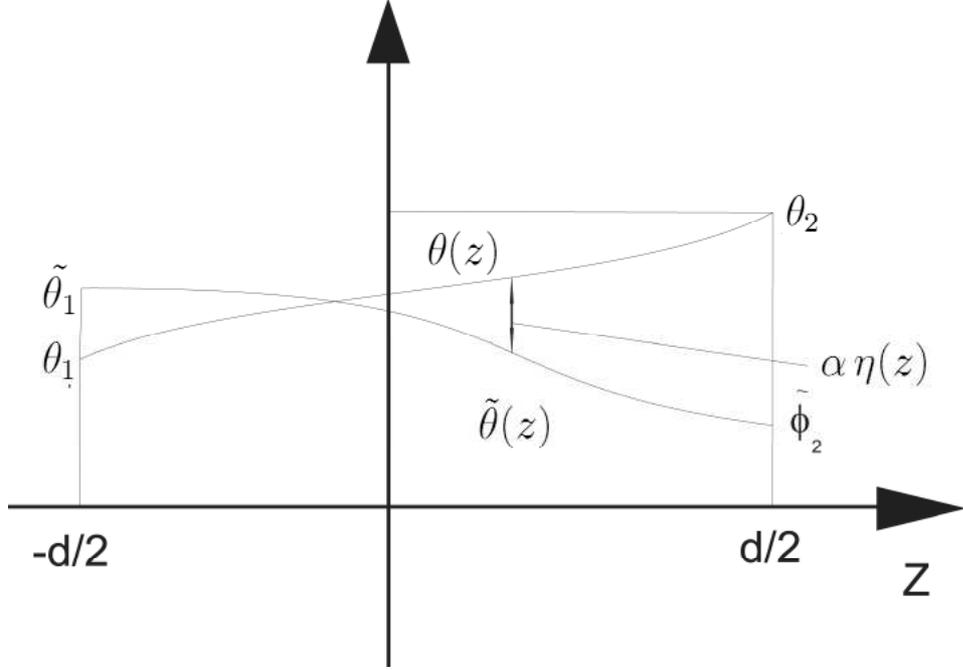


Figura 2.12: Representação esquemática do problema variacional para o caso de ancoramento fraco.

$$\frac{dF[\theta(z)]}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} = \int_{z_A}^{z_B} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \theta'}{\partial \alpha} \right) dz \Big|_{\alpha=0} + \frac{d\xi_1(\theta_1)}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} + \frac{d\xi_2(\theta_2)}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0}, \quad (2.54)$$

lembrando que

$$\xi_1(\theta_1) = \xi_1[(\tilde{\theta}_1) + \alpha \eta(z_A)] \quad e \quad \xi_2(\theta_2) = \xi_2[(\tilde{\theta}_2) + \alpha \eta(z_B)].$$

Resolvemos, novamente, a segunda integral por partes

$$\begin{aligned} \int_{z_A}^{z_B} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \frac{\partial \eta(z)}{\partial z} dz &= \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \eta(z) \Big|_{z_A}^{z_B} - \int_{z_A}^{z_B} \eta(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \right) dz \\ &= \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \eta(z) \Big|_{z_A} - \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \eta(z) \Big|_{z_B} - \int_{z_A}^{z_B} \eta(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \right) dz. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Substituindo na eq. (2.54), encontramos

$$\begin{aligned} \frac{dF[\theta(z)]}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} &= \int_{z_A}^{z_B} \left[\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \right] \eta(z) dz \Big|_{\alpha=0} \\ &+ \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \right)_{z_B} + \frac{d\xi_2}{d\tilde{\theta}_2} \right] \eta(z_B) \Big|_{\alpha=0} \\ &+ \left[- \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} \right)_{z_A} + \frac{d\xi_1}{d\tilde{\theta}_1} \right] \eta(z_A) \Big|_{\alpha=0} = 0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

onde $z_A = -d/2$ e $z_B = d/2$. Fazendo nulo termo a termo vemos que $\tilde{\theta}$ deve satisfazer a equação de Euler-Lagrange (2.50), mas o termo de ancoramento na energia livre impõe as

seguintes condições de contorno

$$-\frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{d\xi_1}{d\theta_1} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{d\xi_2}{d\theta_2} = 0. \quad (2.57)$$

Podemos, com estas equações, determinar o perfil do diretor. Obviamente, esta tarefa nem sempre é simples. Alguns problemas impõem condições de contorno, ou mesmo a própria equação diferencial, que na maioria das vezes é não-linear, não solúvel analiticamente, sendo preciso deixar de considerar algumas generalidades para se conseguir estudar o fenômeno desejado. Por essa razão, aproximações como a de usar apenas uma constante elástica, como já discutido, ou trabalhar no regime de pequenas distorções, ou ainda abrir mão completamente de soluções analíticas e partir para soluções numéricas são procedimentos muitas vezes usados para se obter o perfil do diretor.

2.5 Dinâmica no meio nemático

Tratar da dinâmica em meios líquidos isotrópicos não é tarefa simples. Em cristais líquidos é ainda pior. Quando, por exemplo, o meio nemático é levemente agitado, há um movimento do fluido como um todo; tal movimento move as moléculas, movendo também o diretor; o diretor que, por sua vez sofre deformação elástica, tende a evitar tal deformação, causando o movimento das moléculas que, por sua vez, movem o fluido. Desse modo, resolver o problema de determinar a evolução temporal do diretor sujeito a variações de velocidade do fluido consiste, na grande maioria dos casos, em resolver equações acopladas de \vec{n} e a velocidade do fluido \vec{v} , uma tarefa árdua na grande maioria dos casos. Nesse contexto, há o aparecimento de diversas constantes de viscosidade, em várias direções, inclusive em direções relativas de \vec{n} e \vec{v} . Esse assunto está muito bem discutido e fundamentado na ref. [11]. Se formos tratar de forma exata a interação do campo com o cristal líquido, teríamos que introduzir fenômenos dinâmicos, já que o campo modifica o perfil do diretor que movimentando o fluido que move o diretor, mas essas variações extras são muito sutis e podem ser desprezadas.

Contudo, podemos usar a aproximação em que as variações do diretor são pequenas: mas não tão pequenas que sejam desprezadas, mas pequenas a ponto de não provocar grandes variações na velocidade do fluido. Nesse sentido, podemos estudar as variações temporais do diretor sem nos preocuparmos com a velocidade do fluido.

Sob essas condições, podemos obter a equação de evolução temporal do diretor; para isso, usamos o resultado que fornece a relação entre a segunda lei de Newton e a minimização da

energia livre, da forma

$$\frac{\delta f}{\delta z} + \lambda \frac{\partial \theta}{\partial t} = M \frac{d^2 \theta}{dt^2}, \quad (2.58)$$

onde o termo de derivada temporal de primeira ordem no tempo se refere ao torque viscoso, com λ uma constante de viscosidade efetiva do nemático, M a massa total do fluido e

$$\frac{\delta f}{\delta z} = \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'}$$

Se as variações do diretor são pequenas, a derivada segunda de θ pode ser desprezada, restando apenas o termo de torque viscoso. Desse modo, a equação que governa a dinâmica na aproximação de pequenas variações é da forma

$$\frac{\delta f}{\delta z} = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (2.59)$$

que muitas vezes consiste de uma equação de difusão com termos não-lineares.

No próximo capítulo, veremos algumas aplicações de como utilizar as equações que minimizam a energia livre para obter a configuração do diretor, e por fim estudaremos a dinâmica num sistema onde as deformações podem ser causadas apenas pela geometria.

Capítulo 3

Estudo da Célula Nemática

As propriedades anisotrópicas do cristal líquido estão intimamente relacionada com o perfil do diretor. Neste capítulo, iremos estudar alguns efeitos de superfície e efeitos do campo no perfil do diretor. Em um primeiro momento, usaremos a energia livre para determinar, sob algumas aproximações, o perfil do diretor em uma amostra semi-infinita na qual a parede possui ranhuras de perfil senoidal; em seguida, analisaremos uma célula híbrida (ancoramento forte em uma placa e fraco em outra placa); sob ação de campo externo, analisaremos uma amostra semi-infinita com ancoramento forte e com ângulo de ancoramento qualquer; analisaremos uma amostra de cristal líquido em ancoramento forte sob a ação de um campo externo, o que em seguida será generalizado para a situação de ancoramento fraco; por fim, estudaremos os efeitos da geometria cilíndrica no meio nemático bem como efeitos dinâmicos.

3.1 Efeitos de superfície

A configuração do diretor, como já foi dito, é influenciada por diversos e sutis aspectos. Vamos investigar, em uma superfície com ranhuras, como a superfície afeta o perfil do diretor e como a energia está relacionada com a amplitude e periodicidade das ranhuras.

3.1.1 Cristal líquido em superfície ranhurada

Uma das técnicas empregadas no tratamento de superfícies que confinam uma amostra de cristal líquido, como vimos na seção 2.3.2, consiste em criar ranhuras na placa para induzir uma

deformação no diretor. O problema foi proposto num pioneiro trabalho de Dwigth Berreman em maio de 1972 e resolvido sob a aproximação de que a amplitude das ranhuras seja pequena [18]. A solução foi obtida de forma simples, sem muito rigor matemático em razão, como será visto, da complexidade analítica que o problema impõe. Apesar disso, é notável a importância do trabalho para o estudo dos efeitos de superfície. Atualmente, o controle do alinhamento do cristal líquido na superfície tem sido de grande interesse comercial; visto que o uso dessa tecnologia em *displays* (mostradores) de cristal líquido de alta definição possibilita um ângulo de visão bem maior do que os monitores de LCD de anos atrás [19]. Vamos considerar o problema proposto por Berreman como exato até onde é possível e, a partir desse ponto, discutir as dificuldades e analisar a solução obtida pelo autor.

Vamos considerar a superfície ranhurada situada no plano xy , e as ranhuras paralelas ao eixo y . A amostra, em uma primeira aproximação, tem a forma:

$$z_0(x) = A \cos(qx) \quad (3.1)$$

sendo A a amplitude das ranhuras e q o número de onda da superfície, que pode ser entendido como o número de ondas por 2π unidades de comprimento. Consideramos que a variação do ângulo entre o diretor e o eixo y (distorções azimutais) são desprezíveis, o que equivale considerar ϕ da eq. (2.29) como fixo. Por simplicidade, consideremo-lo como $\pi/2$. Vamos considerar que o ancoramento imposto pela superfície seja forte e planar, o que implica que a superfície impõe ao diretor uma direção que é paralela ao vetor tangente à curva. Por esta razão, o diretor na parede deve assumir a forma

$$\theta_s(x) = \arctan\left(\frac{dz_0(x)}{dx}\right) = \arctan[-qA \sin[qx]]. \quad (3.2)$$

A fig. 3.1 apresenta um esquema da superfície e da condição das moléculas na parede. Consideramos a amostra como semi-infinita, assim vamos tomar a condição de contorno tal que

$$\theta(x, z \rightarrow \infty) \rightarrow 0. \quad (3.3)$$

Como condição de contorno para x , definimos, baseando-nos na curva da superfície:

$$\theta(0, z) = \theta\left(\frac{2\pi}{q}, 0\right) = 0. \quad (3.4)$$

Definidas as condições de contorno, vamos investigar a energia livre. Vamos usar a aproximação de uma constante e tomar a energia livre como na eq. (2.30). Escrevendo o diretor como na eq. (2.29) fazendo $\phi = \pi/2$, obtemos

$$\vec{n}(x, z) = \cos\theta(x, z) \hat{x} + \sin\theta(x, z) \hat{z}. \quad (3.5)$$

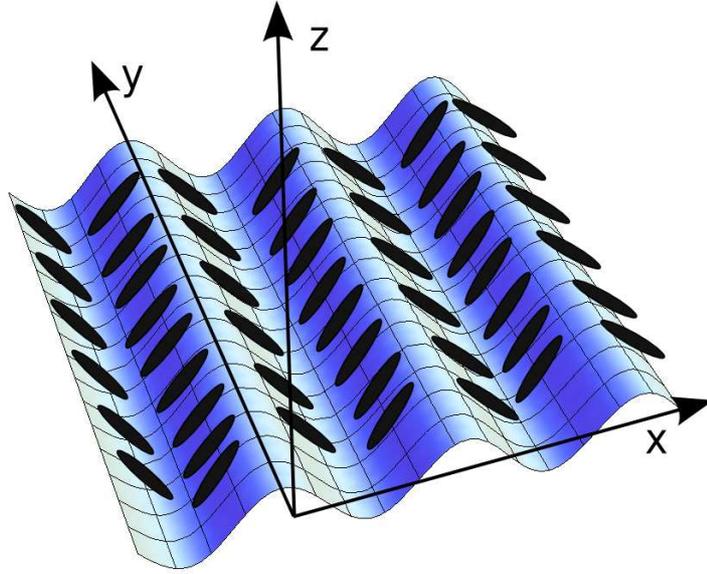


Figura 3.1: O diretor adquire orientação tangente à superfície.

Calculando o divergente e o rotacional de $\vec{n}(x, z)$, temos

$$\nabla \cdot \vec{n} = -\operatorname{sen} \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} + \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (3.6)$$

e

$$\nabla \times \vec{n} = -\hat{j} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} + \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} \right). \quad (3.7)$$

Substituindo estes resultados na energia livre (2.30), obtemos

$$f_{Frank} = \frac{K}{2} \left(\left[\frac{\partial \theta}{\partial x} \right]^2 + \left[\frac{\partial \theta}{\partial z} \right]^2 \right). \quad (3.8)$$

Aplicando a expressão (3.8) na equação de Euler-Lagrange (2.50), obtemos a seguinte equação diferencial parcial

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0, \quad (3.9)$$

que é a equação de Laplace em duas dimensões. Para resolver essa equação, podemos usar, por exemplo, a técnica de separação de variáveis. A solução para a equação diferencial (3.9) que satisfaz as condições de contorno (3.3) e (3.4) é da forma

$$\theta(x, z) = \sum_{n=0}^{\infty} M_n \operatorname{sen} [q n x] \exp [-q n z]. \quad (3.10)$$

Para determinar a solução geral do problema, deveríamos aplicar a condição de contorno (3.2) e determinar a matriz M_n . Contudo, o conjunto de funções $g_n[x] = \operatorname{sen} [q n x] \exp [-q n z]$ não é ortogonal, isto é

$$\int_x \int_z \text{sen } [q nx] \exp [-q nz] \cdot \text{sen } [q lx] \exp [-q lz] \neq C \times \delta_{ln},$$

com C sendo o valor da integral para $l = n$; em razão disto, torna-se difícil continuar analiticamente com este caminho. A solução obtida por Berreman é a eq. (3.10) com $n = 1$ e $M_1 = -Aq$, isto é

$$\theta(x, z) = -Aq \text{sen } [qx] \exp [-qz], \quad (3.11)$$

que é matematicamente discutível. O argumento usado pelo autor para que a solução fosse, de certo modo, mais aceitável é tal que: se as amplitudes forem pequenas, e além disso, o produto Aq for também muito pequeno, então a condição de contorno (3.2) pode ser aproximada por

$$\theta_s(x) \approx -q A \text{sen } [qx], \quad (3.12)$$

e a condição de contorno para z pode ser tal que para $z \rightarrow 0$, $\theta(x, z) \rightarrow \theta_s$, condições satisfeitas pela solução (3.11). O gráfico pode ser visto na fig. 3.2, bem como o campo vetorial de \vec{n} . Podemos substituir esta solução na eq. (3.8), para encontrar a energia por unidade de volume

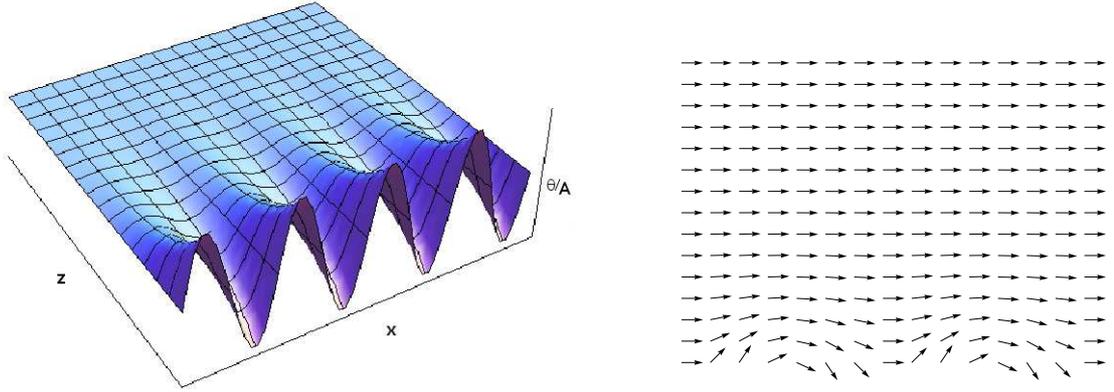


Figura 3.2: Solução aproximada obtida por Berreman para a configuração do diretor.

$$f_{Frank} = \frac{K}{2} \left[(Aq)^2 q^2 \cos^2(qx) e^{-2qz} + (Aq)^2 q^2 \text{sen}^2(qx) e^{-2qz} \right] = \frac{K}{2} (Aq)^2 q^2 e^{-2qz}, \quad (3.13)$$

e a energia por unidade de área

$$F = \int_0^\infty \frac{K_{11}}{2} (Aq)^2 q^2 e^{-2qz} dz = \frac{K_{11}}{4} (Aq)^2 q, \quad (3.14)$$

que é a energia extra por unidade de área que é acrescida quando existem as ranhuras nas placas.

Diversos autores revisitaram o trabalho de 1972 na tentativa de corrigir a energia de superfície, bem como a dependência da energia com o ângulo azimutal [20, 21, 22]. Recentemente

diversos trabalhos numéricos vêm sendo apresentados tentando tratar de forma exata o problema, com todas as condições de contorno e situações de ancoramento fraco [23, 24, 25].

O trabalho, apesar de simples, mostra todo o interesse em se compreender como a superfície interfere na energia elástica da fase nemática. Interesse esse que é ainda mais evidente quando se leva em consideração que nos dias atuais, mais de 37 anos depois, existem grupos e autores altamente qualificados trabalhando no tópico e usando de procedimentos cada vez mais complexos para obter resultados cada vez mais precisos ¹.

3.1.2 Célula híbrida: - ancoramento forte/fraco

Nesta seção discutiremos uma forma experimental para determinar a energia de ancoramento de uma amostra de cristal líquido [13]. Para tal, vamos considerar uma amostra de cristal líquido na forma de um *slab* com condições híbridas de ancoramento: em uma parede ($z = -d/2$) fazemos com que o ancoramento seja forte e planar ($\theta_1 = 0$) e ancoramento fraco homeotrópico ($\phi_0 = \pi/2 =$ direção do eixo fácil) na outra parede ($z = d/2$), uma representação esquemática é mostrada na fig. 3.3. Vamos considerar que apenas deformações no plano xz são permitidas e ainda vamos usar a aproximação de uma única constante elástica. Como as placas são lisas, o diretor deve possuir simetria com relação à variável x , isto é, o diretor deve ser função apenas da variável z . Com isso, a densidade de energia livre de Frank é obtida da mesma forma como foi obtida a eq. (3.8), apenas lembrando que a derivada do ângulo em relação a x é nula. Atentos a tais detalhes e aproximações, escrevemos a energia livre na forma:

$$f[\theta(z)] = \frac{1}{2}K \left(\frac{\partial\theta}{\partial z} \right)^2. \quad (3.15)$$

Minimizando a energia livre, encontramos a equação diferencial

$$K \frac{d^2\theta}{dz^2} = 0, \quad (3.16)$$

o que conduz à solução

$$\theta(z) = az + b. \quad (3.17)$$

¹No dia 13 de março de 2009, o artigo do Berreman de 1972 possuía 500 citações no WOS; 42 citações de Janeiro de 2008 à março de 2009. No mesmo ano o autor publicou o artigo *OPTICS IN STRATIFIED AND ANISOTROPIC MEDIA - 4X4-MATRIX FORMULATION* na revista *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA*; até o mesmo dia o artigo havia sido citado 961 vezes.

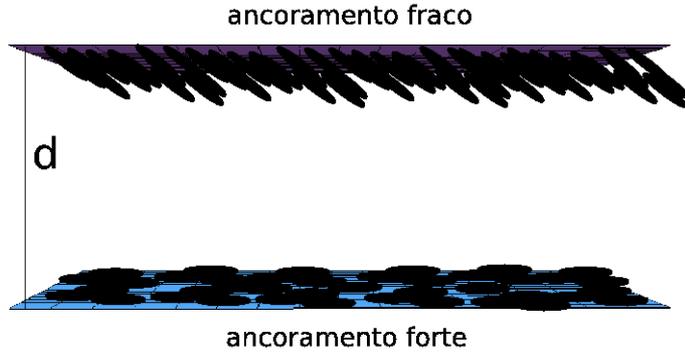


Figura 3.3: Curva e condições de contorno para o problema da célula híbrida.

As condições de contorno são tais que, na parede superior, onde o ancoramento é fraco, o diretor assume algum valor que chamaremos de θ_s ; assim, $\theta(d/2) = \theta_s$. Na parede inferior, onde o ancoramento é forte, o diretor não varia; assim $\theta(-d/2) = 0$. Aplicando essas condições na equação (3.17), obtemos o perfil do diretor em função de θ_s

$$\theta(z) = \theta_s \left(\frac{1}{2} + \frac{z}{d} \right). \quad (3.18)$$

Ainda precisamos determinar θ_s . Este comportamento é obtido da condição que o ancoramento fraco impõe, eq. (2.57) com $\xi(\theta_s) = (W/2) \sin^2(\pi/2 - \theta_s) = (W/2) \cos^2(\theta_s)$; usando o resultado (3.18) temos

$$K \frac{\theta_s}{d} - \frac{W}{2} \sin 2\theta_s = 0. \quad (3.19)$$

Vamos definir a constante L , chamada comprimento de extrapolação, que será muito utilizada no decorrer deste trabalho como

$$L = \frac{K}{W}, \quad (3.20)$$

que é uma grandeza que mede o comprimento que seria preciso extrapolar na amostra para que o ancoramento fosse forte. Claramente, se $L = 0$ o ancoramento é forte; e quanto maior é L menor é a energia ancoramento. Dessa forma, escrevemos a condição de contorno (3.19) como

$$\frac{2L}{d} \theta_s = \sin 2\theta_s, \quad (3.21)$$

que é uma equação transcendental. Podemos usar um procedimento numérico para encontrar soluções para a eq. (3.21). Ao fazermos isso, vemos que se a espessura da amostra d for menor que o comprimento de extrapolação L , a problema admite apenas a solução trivial, isto é, apenas $\theta_s = 0$ satisfaz a eq. (3.21). As soluções para θ_s como função de d/L é mostrada no gráfico da fig. 3.4. Se $d > L$ o sistema pode adquirir outra solução além da trivial, a questão a ser discutida então é: qual solução é a solução estável? Para investigar essa questão, vamos

retornar as soluções obtidas na energia livre e investigar o sinal da segunda derivada. A energia

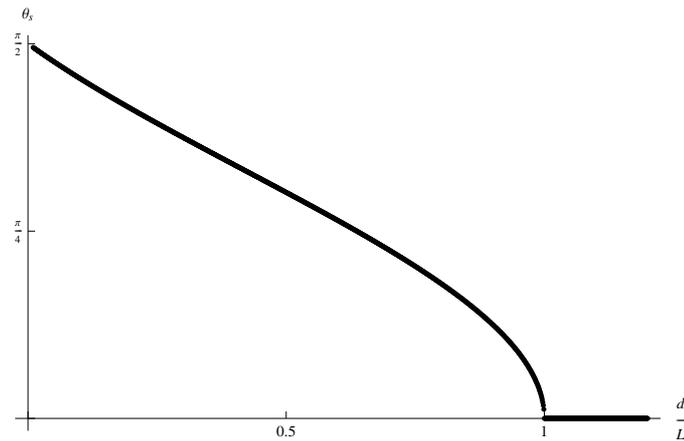


Figura 3.4: Comportamento de θ_s em função de d/L . Vemos claramente, que se $d/L > 1$ apenas a solução trivial é possível.

livre, por unidade de área, é dada por

$$\begin{aligned} F(\theta_s) &= \frac{K}{2} \left(\int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)^2 dz + \frac{1}{L} \cos^2 \theta_s \right) \\ &= \frac{K}{2d} (\theta_s^2 + h \cos^2 \theta_s), \end{aligned} \quad (3.22)$$

com $h = d/L$. Analisando graficamente, é possível observar que a solução $\theta_s = 0$ deixa de ser estável para $h > 1$, passando a ser um máximo local na energia (fig. 3.5). Podemos mostrar tal conclusão matematicamente como segue:

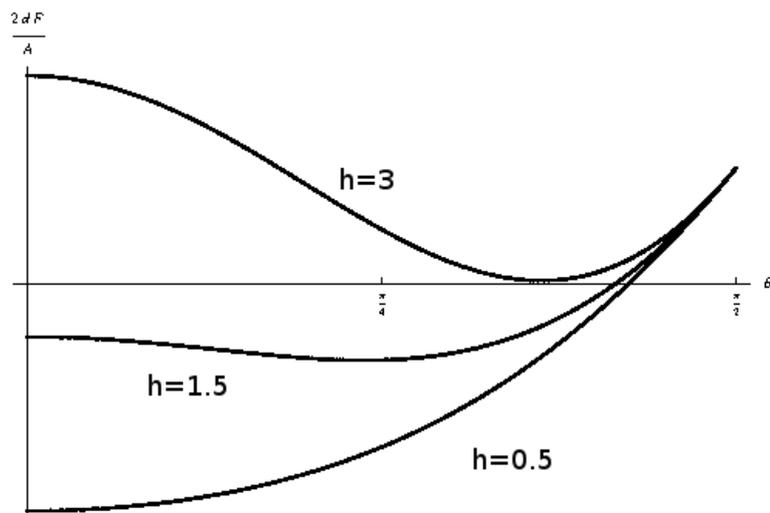


Figura 3.5: Energia em função de θ_s para alguns valores de h .

$$\begin{aligned}
F(\theta_s) &= \frac{K}{2d} (\theta_s^2 + h \cos^2 \theta_s) \\
\frac{dF(\theta_s)}{d\theta_s} &= \frac{K}{2d} (2\theta_s - h \cos 2\theta_s) \\
\frac{d^2 F(\theta_s)}{d\theta_s^2} &= \frac{K}{d} (1 - h \sin 2\theta_s) \\
\frac{d^2 F(\theta_s)}{d\theta_s^2} \Big|_{\theta_s=0} &= \frac{K}{d} (1 - h),
\end{aligned} \tag{3.23}$$

onde concluímos que se $h < 1 \Rightarrow d < L$, F tem um mínimo de energia em $\theta_s = 0$, e se $h > 1 \Rightarrow d > L$, $\theta_s = 0$ corresponde a um máximo local de F . Desse modo, podemos dizer que o fenômeno observado nesse sistema é um fenômeno que apresenta transição de fase. É importante ressaltar que transição de fase aqui não corresponde de nenhuma maneira àquela observada termodinamicamente; trata-se de uma transição visual, de uma fase ordenada para uma fase distorcida por meio de um fator de controle, nesse caso a espessura da amostra. Visualmente, o que seria observado usando a técnica de microscopia óptica de luz polarizada seria uma amostra que transmite luz em algumas regiões da amostra, se a espessura da amostra é maior que o comprimento de extrapolação, e se o analisador está alinhado com o diretor na superfície inferior. Quando a espessura é menor que o comprimento de extrapolação o ancoramento forte da parede inferior domina a energia de ancoramento da parede superior, e o leva à orientação planar das moléculas, o resultado óptico é a ausência total da transmissão de luz pela amostra. Obtido, por algum método, o d_c da transição é possível obter L e, conseqüentemente, W .

Um resultado que pode ser obtido é analisar o comportamento de θ_s próximo à transição. Para isso, tomamos a eq. (3.21) e a desenvolvemos em séries de potência até ordem 3

$$\frac{2L}{d} \theta_s \approx 2\theta_s + \frac{(2\theta_s)^3}{3!}, \tag{3.24}$$

o que fornece

$$\theta_s = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{L}{d}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{3.25}$$

Pode-se notar uma semelhança do comportamento da curva no ponto crítico com o comportamento próximo à transição na teoria de campo médio, em que o expoente crítico β é igual ao obtido aqui: $1/2$.

3.1.3 Célula híbrida em ancoramento forte: homeotrópico/*pre-tilt*

Nesta seção, faremos estudo de um sistema de uma célula híbrida com ancoramento forte: homeotrópico em uma parede superior e com uma orientação qualquer na parede inferior, sob a ação de um campo elétrico externo uniforme [7]. Para fazer isso, vamos primeiro considerar uma amostra semi-infinita na qual há uma placa lisa na posição $z = 0$ que impõe às moléculas um ancoramento forte com orientação média $\theta(0) = \theta_s$. O campo elétrico está orientado na direção do eixo z e tem intensidade E (fig. 3.6); vamos considerar a constante de anisotropia dielétrica como sendo positiva e investigar como o diretor se comporta na presença desse campo uniforme. Novamente, a aproximação de uma constante elástica será utilizada. Sob

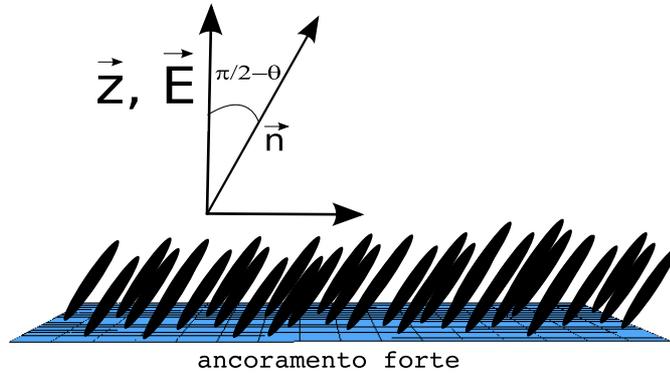


Figura 3.6: Direção do campo elétrico e condição de ancoramento. O ângulo entre o campo e o diretor é igual a $\pi/2 - \theta$.

tais condições, a energia livre por unidade de volume tem a forma

$$f[\theta(z)] = \frac{1}{2} \left[K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \epsilon_a E^2 \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \right]. \quad (3.26)$$

Minimizando a energia livre, encontramos

$$\xi^2 \theta''(z) + \sin \theta \cos \theta = 0, \quad (3.27)$$

sendo $\xi = \sqrt{K/(\epsilon_a E^2)}$ o comprimento de coerência e $\theta''(z) = d^2\theta/dz^2$. Multiplicando os dois lados da eq. (3.27) por $\theta'(z)$, podemos simplificar a equação para

$$\frac{d}{dz} (\xi^2 \theta'(z)^2 - \cos^2 \theta) = 0,$$

o que fornece

$$\xi^2 \theta'(z)^2 - \cos^2 \theta = C_1, \quad (3.28)$$

com C_1 sendo uma constante a ser determinada. Esperamos que a função θ seja uma função monótona e que assuma o máximo valor no infinito, onde as moléculas perdem totalmente a interação com a parede. Desse modo, $\theta'(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ o que implica em $\theta(z \rightarrow \infty)$ um máximo; naturalmente, o diretor deve estar orientado na direção do campo, conseqüentemente o θ máximo é igual a $\pi/2$; este resultado fornece uma forma de determinar a constante C_1 , e permite ainda fazê-la nula. Desse maneira, a eq. (3.28) pode ser reduzida a

$$\xi \frac{d\theta}{dz} = \cos \theta. \quad (3.29)$$

Para resolver esta equação, usamos a técnica de separação de variáveis para obter

$$\int_{\theta_s}^{\theta(z)} \frac{dx}{\cos x} = \int_{\theta_s}^{\theta(z)} dx \sec x = \int_0^z \frac{dz}{\xi}.$$

Resolver a integral da secante requer um truque matemático. Multiplicamos o denominador e o numerador da integral por $\sec x + \tan x$, e obtemos

$$\int dx \sec x \left(\frac{\sec x + \tan x}{\sec x + \tan x} \right).$$

fazendo a mudança de variável $u = \sec x + \tan x$, encontramos $du = (\sec^2 x + \sec x \tan x)dx$, o que corresponde exatamente ao numerador da integral. Fazendo isso, encontramos como solução

$$\int dx \sec x = \ln |\sec x + \tan x|,$$

resultado que precisamos tentar modificar para poder encontrar uma solução analítica para $\theta(z)$. Para isso, usamos de algumas relações trigonométricas e obtemos

$$\sec x + \tan x = \cot \left(\frac{\pi}{4} - \frac{x}{2} \right).$$

Desse modo, encontramos como solução geral para o perfil do diretor

$$\theta(z) = \frac{\pi}{2} - 2 \arctan \left[\tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_s}{2} \right) e^{-z/\xi} \right]. \quad (3.30)$$

Um gráfico dessa solução e do campo vetorial é mostrado na fig. 3.7.

Vamos agora limitar a amostra e observar para que condições a solução (3.30) fornece uma boa aproximação para o perfil do diretor em uma amostra de espessura d , com condição homeotrópica de ancoramento. Para isso, vamos analisar a função $\theta(d)$

$$\theta(d) = \frac{\pi}{2} - 2 \arctan \left[\tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_s}{2} \right) e^{-d/\xi} \right]; \quad (3.31)$$

queremos que na parede superior $\theta(d) = \pi/2$, assim, precisamos que

$$2 \arctan \left[\tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_s}{2} \right) e^{-d/\xi} \right] \rightarrow 0;$$

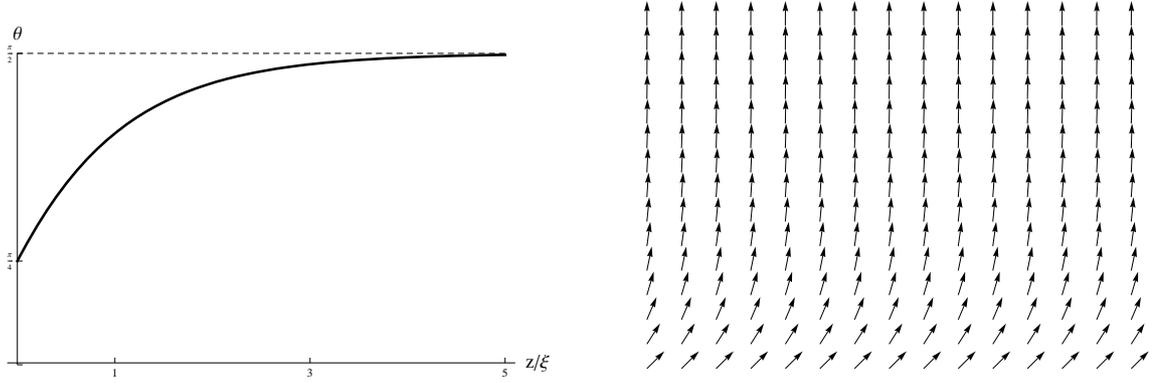


Figura 3.7: Perfil do diretor para o problema com *pre-tilt*, com $\theta_s = \pi/4$.

isso pode ser obtido se $d \gg \xi$, o que corresponde a

$$E \gg \frac{1}{d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}}. \quad (3.32)$$

Assim, para grandes amplitudes do campo elétrico é possível usar a eq. (3.30) como o perfil do diretor, pois fornece uma boa aproximação para o nosso sistema. Este resultado será muito útil para podermos obter uma relação analítica para a corrente elétrica no ponto de máximo potencial elétrico.

3.2 Transição de Fréedericksz

Um sistema confinado pode apresentar transição de ordenamento quando submetido à variações de determinados parâmetros. Uma transição desse tipo foi vista em detalhes na seção 3.1.2, onde o parâmetro que provoca a transição é a espessura da amostra; essa transição, porém, só é possível em virtude das condições de ancoramento. Quando um campo elétrico (ou magnético) é inserido no contexto podemos investigar se há um comportamento semelhante, quando as superfícies impõem determinada orientação e o campo tende a orientar as moléculas no sentido perpendicular à orientação inicial. Nesta seção, iremos analisar esse fenômeno, conhecido como *transição de Fréedericksz*, nas duas situações de ancoramento: forte e fraco.

3.2.1 Ancoramento forte

Para analisar como um campo elétrico interfere na configuração do diretor vamos considerar novamente o *slab* de espessura d , com as placas situadas em $z = \pm d/2$. O diretor, na superfície,

assume $\theta(d/2) = \theta(-d/2) = 0$, com ancoramento forte. O campo elétrico, admitimos ser uniforme no interior da amostra com intensidade E e direcionado no sentido positivo do eixo z (fig. 3.8). Se admitirmos que a constante de anisotropia elétrica é positiva, o campo elétrico tenderá a arrastar o diretor para a direção paralela a ele, enquanto a distorção imposta pela superfície e que se estende por toda a amostra tende a deixar o diretor paralelo às placas, perpendicular ao campo.

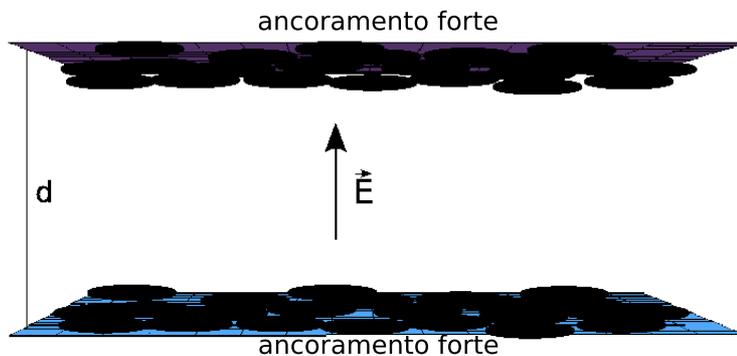


Figura 3.8: A configuração das moléculas na parede não é alterada pelo campo.

Considerando novamente a aproximação de uma constante elástica, a energia livre por unidade de volume é escrita como

$$f = \frac{K}{2} \left[\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{\epsilon_a E^2}{K} \sin^2 \theta \right]. \quad (3.33)$$

Minimizando a energia livre, encontramos novamente a equação diferencial não-linear

$$\xi^2 \theta''(z) + \sin \theta \cos \theta = 0, \quad (3.34)$$

com $\xi^2 = K/(E^2 \epsilon_a)$, como antes. Multiplicando esta expressão por $\theta'(z)$ podemos encontrar

$$\xi^2 \theta'(z)^2 + \sin^2 \theta = C, \quad (3.35)$$

com C uma constante a ser determinada. Como as situações de ancoramento nas duas placas são iguais, a função $\theta(z)$ deve ser uma função par com máximo em $z = 0$; desse modo, $\theta'(0) = 0 \rightarrow \theta(0) = \theta_m$, que corresponde ao máximo de θ . Se $\theta_m = 0$ então $\theta(z) = 0$ e a amostra estará completamente orientada; entretanto, se $\theta_m \neq 0$, então $\theta(z) = f(z)$ e a amostra estará distorcida. Com tais informações, podemos mostrar que $C = \sin^2 \theta_m$ e, assim,

$$\xi^2 \theta'(z)^2 = \sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta(z). \quad (3.36)$$

Extraindo a raiz quadrada de ambos os lados e usando a técnica de separação de variáveis para resolver a equação, encontramos a relação

$$\int_0^{\theta(z)} \frac{dx}{\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 x}} = \pm \frac{1}{\xi} \left(z + \frac{d}{2} \right), \quad (3.37)$$

onde o sinal + leva à solução da metade inferior da amostra, e o sinal - leva à solução da metade superior. Como a solução é par, podemos usar apenas a parte positiva. A expressão (3.37) é usada para determinar a função $\theta(z)$. Lembrando que $\theta(0) = \theta_m$, podemos escrever

$$\int_0^{\theta_m} \frac{dx}{\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 x}} = \frac{d}{2\xi}. \quad (3.38)$$

Na tentativa de tentar simplificar esta expressão, propomos a mudança de variável $\sin x = \sin \theta_m \sin \psi$ (se $\theta_m \neq 0$) e assim o elemento de integração torna-se

$$dx = \frac{\sin \theta_m \cos \psi d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \psi}},$$

e a eq. (3.38) torna-se

$$\int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \psi}} = K[\sin^2 \theta_m] = \frac{d}{2\xi}, \quad (3.39)$$

onde $K[\sin^2 \theta_m]$ é a integral elíptica completa, isto é

$$K[m] = F\left[m \left| \frac{\pi}{2} \right. \right] = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - m \sin^2 \psi}}. \quad (3.40)$$

Para investigar se é possível que a eq. (3.37) forneça solução diferente da trivial, olhamos para o limite em que $\theta_m \rightarrow 0$ na eq. (3.39), o que fornece

$$\pi = \frac{d}{\xi_c}, \quad (3.41)$$

onde ξ_c é aquele para qual $\theta_m \rightarrow 0$. Resolvendo para E_c , encontramos

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}}. \quad (3.42)$$

A eq. (3.42) fornece um valor crítico para a intensidade do campo elétrico aplicado. Se $E < E_c$, o diretor assume a configuração trivial, ou seja, orientado totalmente paralelo às placas; essa orientação é resultado da interação nemática e da orientação imposta pela superfície. Contudo, se o campo ultrapassa o valor crítico ($E > E_c$), há uma competição entre as interações elásticas da fase nemática e a força elétrica provocada pelo campo; exatamente no meio da amostra ($z = 0$), onde o efeito de superfície é mais fraco, o campo consegue distorcer o diretor se a intensidade do campo for maior que a intensidade crítica; distorção essa que vai se alastrando até a superfície à medida que a intensidade do campo vai aumentando. Na fig. 3.9, mostramos o comportamento de θ_m em função de E . Esta transição foi observada pela primeira vez por Freédericksz, em 1926, usando um campo magnético. Naturalmente, em razão da construção da teoria elástica, o mesmo fenômeno seria encontrado e um campo crítico análogo à eq. (3.42)

seria obtido se estivéssemos aplicando um campo magnético. Originalmente, o experimento de Fréedericksz conduziu a uma lei da forma [7]

$$H_c d = \text{const},$$

que, com o surgimento da teoria elástica, pôde ser encontrado exatamente, e reproduzido nesta seção. Esse fenômeno pode ser observado em outros arranjos geométricos, ou mesmo se a orientação nas paredes for homeotrópico. Existem diversas técnicas experimentais de detectar a transição, dentre elas as medidas e observações ópticas; no capítulo 4, iremos mostrar que é possível também verificar a transição de fase por meio de medidas da corrente elétrica que atravessa a amostra.

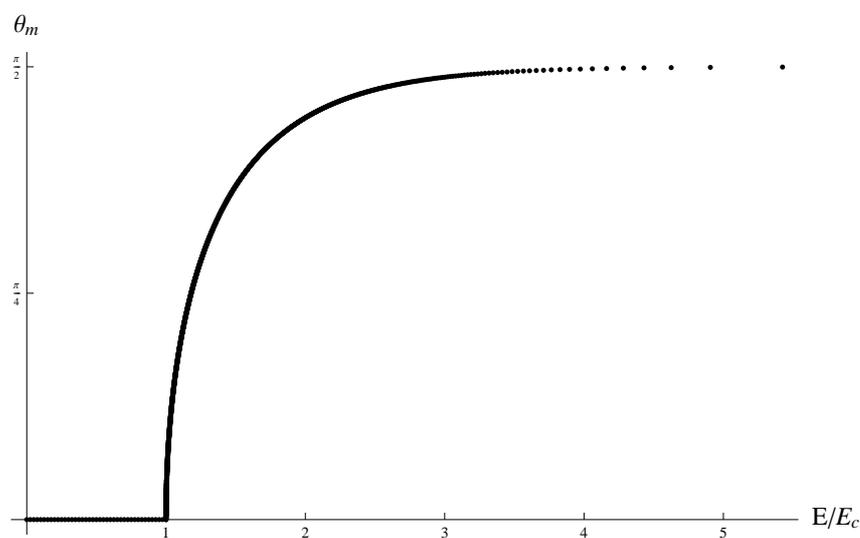


Figura 3.9: Comportamento de θ_m em função de E/E_c . Usamos $d = 5\mu m$, e $\epsilon_a = 15\epsilon_0$, $K = 10^{-11} N$. Vemos que para $E = 3E_C$, o meio da amostra já está praticamente orientado na direção do campo.

Esse fenômeno está intimamente relacionado com a tecnologia dos mostradores de informação, ou os *displays* como são mais conhecidos. Um pixel é normalmente um *slab*, no qual a deformação de *twist* é considerada. O procedimento é idêntico ao usado nesta seção, porém uma outra geometria é utilizada. Quando o pixel está entre polarizadores cruzados, e o campo é menor que o campo de Fréedericksz, o diretor está torcido, resultado da orientação nemática e do ancoramento das placas, isto é, o diretor, paralelo às placas, se distorce na forma de torção até atingir a outra placa; desse modo, a anisotropia óptica do cristal líquido permite que o eixo de polarização da luz se distorça junto com o diretor, chegando paralelo ao outro polarizador, permitindo que a luz atravessasse toda a amostra, fazendo o pixel tornar-se claro. Quando o campo é superior ao campo crítico (equação (3.42) com $K \rightarrow K_{22}$), a distorção de

twist é desfeita, o eixo de polarização da luz não é distorcido e não há mais passagem de luz, tornando o pixel escuro. Na fig. 3.10, podemos ver um esquema dessa aplicação.

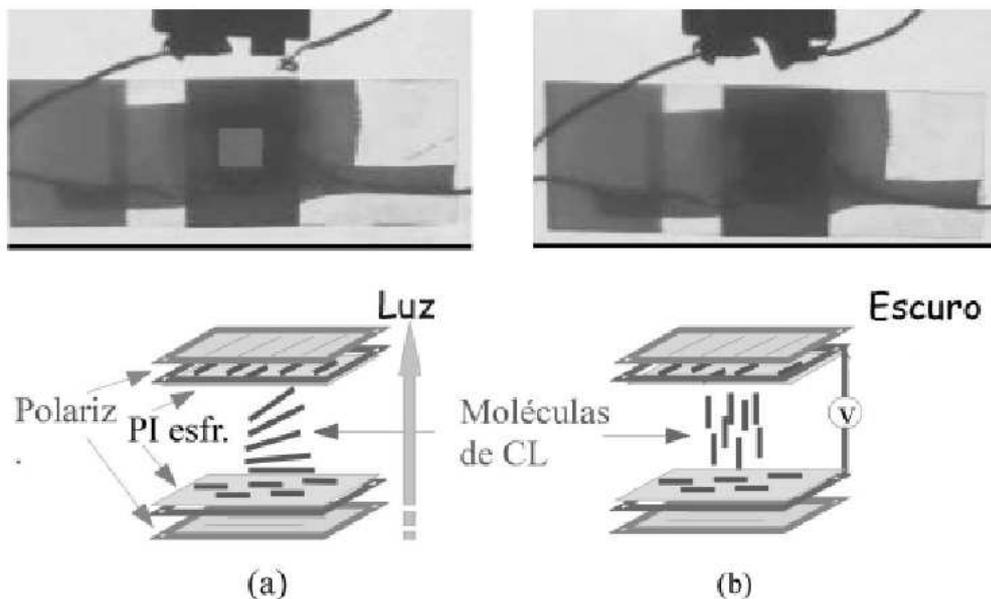


Figura 3.10: Esquema da aplicação de cristal líquido em um mostrador de cristal líquido [2].

A construção matemática do problema proíbe que um campo finito seja capaz de modificar o perfil do diretor na parede; assim, em razão das condições de ancoramento forte, o diretor vai sempre manter a configuração; porém, um campo muito intenso pode fazer com que $\theta(z) \rightarrow \pi/2$ bem próximo à parede levando o diretor, nessa região, a variar muito fortemente e a derivada se tornar grande; com isso, a aproximação que nos trouxe à expressão da densidade de energia livre deixa de ser aceitável e nossa análise perde a acurácia; de toda forma, temos um intervalo de intensidade do campo muito grande no qual esse tratamento pode ser aplicável.

Com a expressão (3.39), podemos determinar numericamente os valores de θ_m em função de E , e com isso, por meio da expressão (3.37) determinar o perfil do diretor, também numericamente, como mostrado nas figs. 3.11, 3.12 e 3.13.

Obviamente, não é possível obter uma amostra totalmente orientada, como a nossa amostra teórica inicialmente estava. Quando uma amostra de cristal líquido, que está na fase isotrópica transita à fase nemática há o aparecimento de deformações espontâneas, que são mostradas nas texturas características da fase nemática. Nessas texturas, há frequentemente o aparecimento de defeitos topológicos: a grande maioria das regiões da amostra está na fase nemática, contudo existem pontos (ou linhas) nas quais o meio está na fase isotrópica; esses pontos são observados como pontos escuros em meio à fase nemática, como os mostrados na fig.(1.9). Estudos da

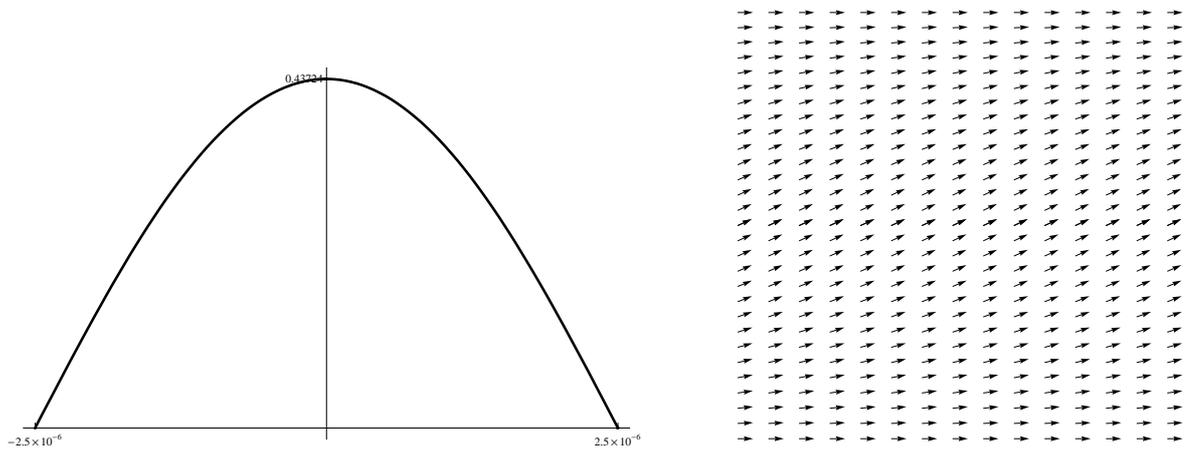


Figura 3.11: Configuração do diretor para E ligeiramente maior que a transição, $E = 1.05E_c$.

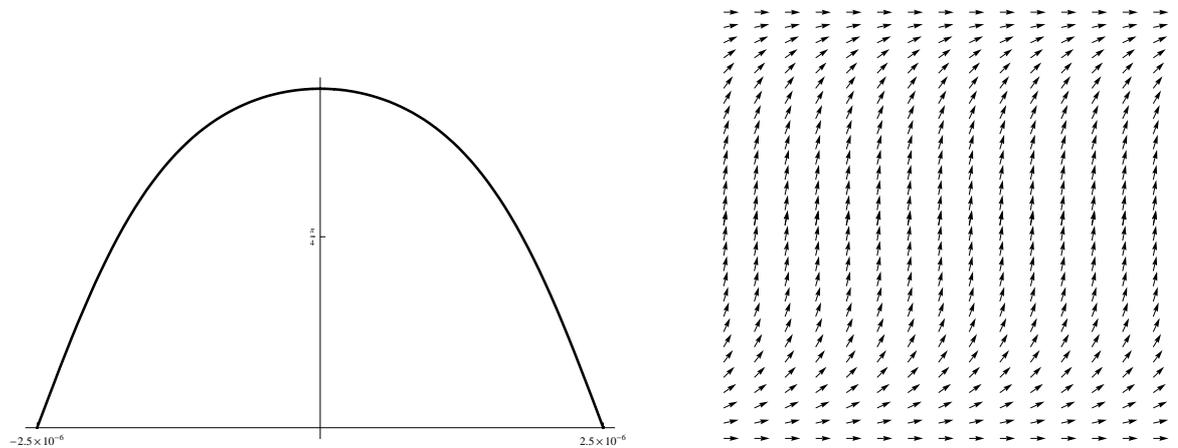


Figura 3.12: Configuração do diretor para $E = 2E_c$.

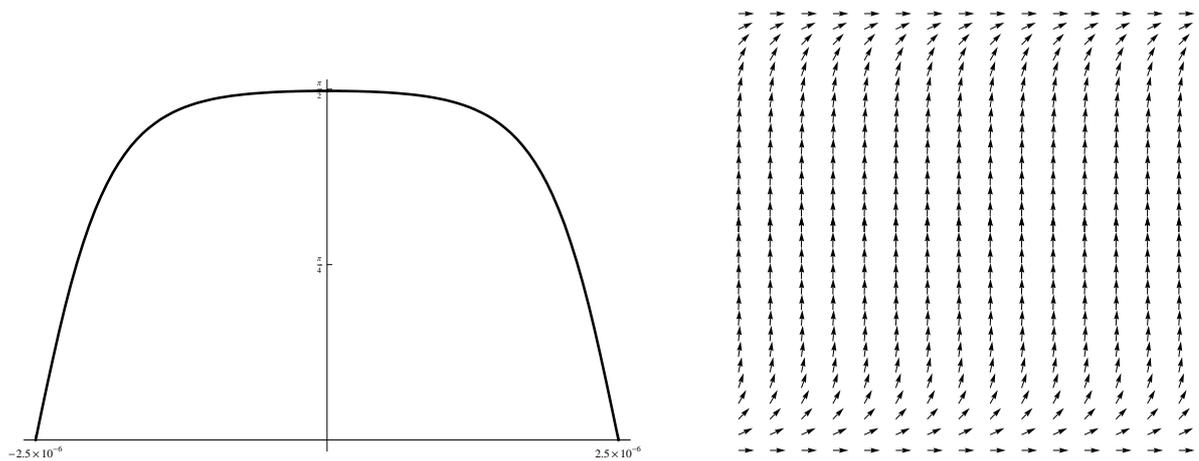


Figura 3.13: Configuração do diretor para $E = 4E_c$. É possível notar que o meio da amostra está completamente orientado, na direção do campo.

formação desses defeitos estão sendo feitos para tentar traçar um paralelo entre os defeitos topológicos no cristal líquido e defeitos topológicos do universo primordial e vêm se mostrando

promissores [26]. Como nosso interesse está em uma amostra totalmente orientada, podemos aplicar um campo elétrico (ou magnético) muito intenso, muito maior que a intensidade crítica, no sentido que desejamos que as moléculas se orientem (no nosso caso, no sentido do eixo x); obtemos desse modo uma amostra, se não totalmente, satisfatoriamente orientada, sem defeitos, como na fig. 3.14.

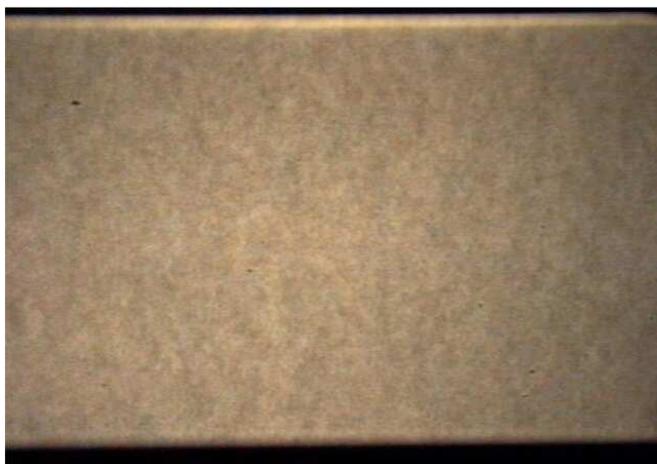


Figura 3.14: Textura de CLL nemático sem defeitos, gentilmente cedida pelo Prof. Antônio Palangana - DFI/UEM.

Nas vizinhanças da transição, podemos esperar que θ_m seja pequeno; assim, podemos tomar novamente a eq. (3.39) e desenvolver o lado esquerdo numa série de potências

$$\frac{\pi}{2} \frac{E}{E_c} = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi\theta_m^2}{8} + \frac{11\pi\theta_m^4}{384} + \frac{173\pi\theta_m^6}{23040} + O(\theta_m^7); \quad (3.43)$$

se considerarmos termos até segunda ordem, podemos escrever θ_m como

$$\theta_m = 2 \left(\frac{E}{E_c} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.44)$$

o que mostra que nas vizinhanças da transição, θ_m vai a zero com expoente $\beta = 1/2$.

3.2.2 Ancoramento fraco

Amostras reais podem apresentar ancoramento forte. Em cristais líquidos em que moléculas têm formato de disco, este tipo de ancoramento pode ser favorecido. Todavia, para a maioria dos cristais líquidos, a energia de ancoramento é finita e um tratamento mais detalhado é necessário.

Vimos na seção 2.4.2 como aplicar a teoria elástica quando o ancoramento é fraco. Nesta seção vamos modificar o problema estudado na seção anterior incorporando as mudanças que

uma amostra com energia de superfície finita exige. A principal mudança está nas condições de contorno.

Se considerarmos que a energia de ancoramento é igual nas duas placas, a função $\theta(z)$ é novamente uma função par e o trabalho torna-se determinar o perfil do diretor no intervalo $-d/2 \leq z \leq 0$. Desse modo, a energia livre por unidade de área pode ser escrita como

$$F = \frac{K}{2} \left\{ \int_{-d/2}^0 \left[\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{\epsilon_a E^2}{K} \sin^2 \theta \right] dz + \frac{1}{2L} \sin \theta_s \right\}, \quad (3.45)$$

com $\theta_s = \theta(-d/2)$ e $L = K/W$ como definido anteriormente. Ao minimizar a energia livre, podemos usar os mesmos argumentos usados na seção anterior para obter

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{\xi} \sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta}, \quad (3.46)$$

com $\theta_m = \theta(0)$ e $\xi^2 = K/(E^2 \epsilon_a)$, como antes. Separando as variáveis, obtemos a expressão

$$\int_{\theta_s}^{\theta(z)} \frac{dx}{\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 x}} = \frac{1}{\xi} \left(z + \frac{d}{2} \right), \quad (3.47)$$

solução que, se resolvida numericamente, fornece o perfil do diretor; porém não sabemos quem são θ_s e θ_m . Para tentar encontrar a dependência dessas grandezas com o campo aplicado, podemos usar $\theta_m = \theta(0)$ na eq. (3.47) e propor novamente a mudança de variável $\sin \theta = \sin \theta_m \sin \psi$ para encontrar a relação

$$\int_{\psi_s}^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \psi}} = K[\sin^2 \theta_m] - F[\psi_s | \sin^2 \theta_m] = \frac{\pi}{2} \frac{E}{E_c}, \quad (3.48)$$

onde $\psi_s = \arcsen(\sin \theta_s / \sin \theta_m)$, K e F como definidos na eq. (3.40) e E_c o campo crítico para a situação de ancoramento forte. No limite de $\theta_m \rightarrow 0$, é de se esperar que $\theta_s \rightarrow 0$; assim, tomamos, na eq. (3.48), $\theta_m = 0$, com ψ_s finito, para encontrar

$$\frac{\pi}{2} \frac{E}{E_c} = \frac{\pi}{2} - \arcsen \left(\frac{\sin \theta_s}{\sin \theta_m} \right). \quad (3.49)$$

Vamos agora nos atentar à condição de contorno imposta pela situação de ancoramento fraco. Usando a eq. (2.57) e a eq. (3.46), encontramos a relação

$$\sin^2 \theta_m = \sin^2 \theta_s \left[\left(\frac{d}{\pi L} \right)^2 \left(\frac{E_c}{E} \right)^2 \cos^2 \theta_s + 1 \right], \quad (3.50)$$

que também relaciona θ_m com θ_s . As eqs. (3.46) e (3.50) fornecem o comportamento de θ_s e θ_m como função de E . Contudo, ainda temos que calcular o campo crítico. A eq. (3.50) pode ser escrita como

$$\frac{\sin \theta_s}{\sin \theta_m} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{d}{\pi l} \right)^2 \left(\frac{E_c}{E} \right)^2 + 1}}, \quad (3.51)$$

no limite de $\theta_s \rightarrow 0$ com $\text{sen } \theta_s / \text{sen } \theta_m$ finito. Combinando as eqs. (3.49) e (3.51) encontramos

$$\text{sen} \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{E_c^*}{E_c} \right) \right] = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{d}{\pi l} \right)^2 \left(\frac{E_c}{E_c^*} \right)^2 + 1}},$$

onde E_c^* é o campo crítico para a transição de Fréedericksz em ancoramento fraco, ou ainda

$$\cot \left(\frac{\pi E_c^*}{2 E_c} \right) = \pi \frac{L E_c^*}{d E_c}, \quad (3.52)$$

que fornece uma forma transcendental de encontrar o campo crítico.

Nas figs. 3.15 e 3.16 mostramos o comportamento de θ_s , θ_m , bem como da configuração do diretor e do campo diretor para alguns valores de L .

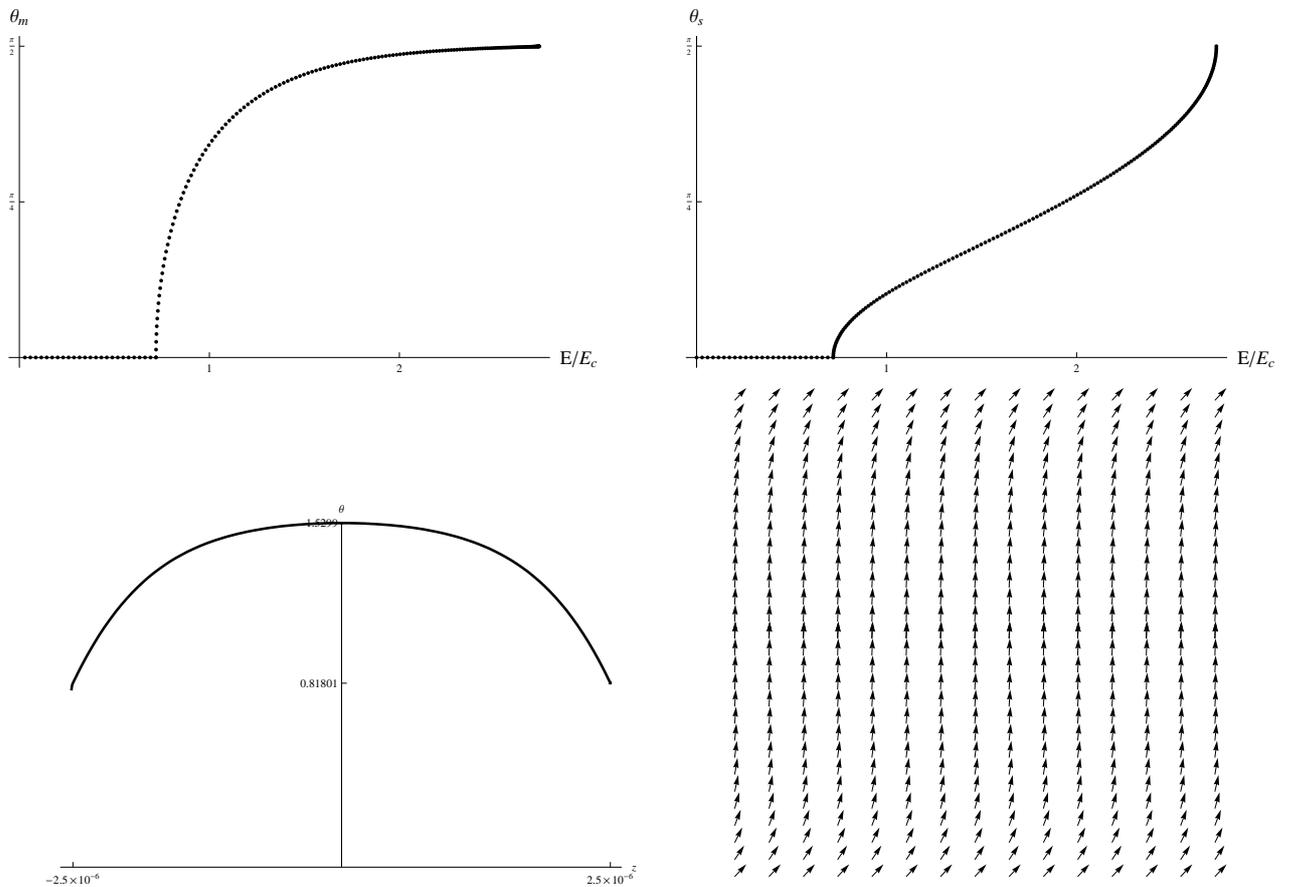


Figura 3.15: θ_s , θ_m como função de E/E_c . Fixamos $E = 2E_c$, para construir o perfil do diretor, e o campo diretor para $L = 0.1d$.

Resolvendo numericamente a eq. (3.52), podemos encontrar o campo crítico de Fréedericksz para quando a amostra está ancorada fracamente. É importante notar que mesmo para um campo levemente superior ao crítico, a amostra se distorce por completo, isto é, mesmo $\theta_s \neq 0$ se $\theta_m \neq 0$. Outro detalhe importante a ser observado são os valores limites para L : i) se $L \rightarrow \infty$, o argumento da cotangente deve ir a 0, o que implica um campo crítico igual a zero;

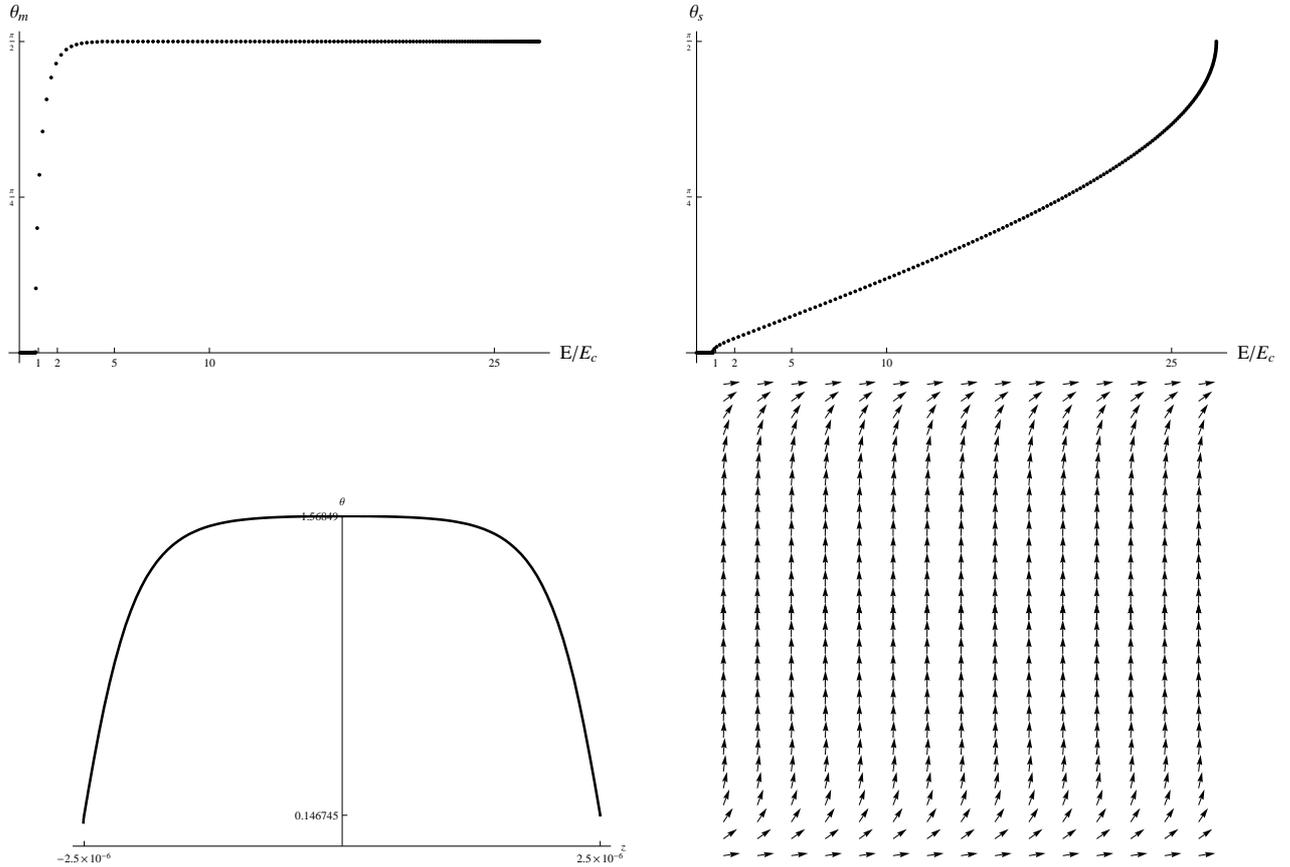


Figura 3.16: θ_s , θ_m como função de E/E_c . Fixamos, agora, $E = 4E_c$, para construir o perfil do diretor, e o campo diretor para $L = 0.01d$. Podemos ver que precisamos de um campo bem maior para que $\theta_s \rightarrow \pi/2$.

essa situação representa uma amostra totalmente livre de ancoramento e que, como havíamos antecipado, qualquer campo consegue distorcer completamente a amostra; este caso pode ser a aproximação de uma amostra de espessura muito maior que as dimensões das moléculas, ($d \rightarrow \infty$). ii) se $L \rightarrow 0$, o argumento da cotangente deve ir a $\pi/2$, o que implica $E_c^* = E_c$, isto é, o problema se reduz àquele de ancoramento forte; de fato, se $L \rightarrow 0$, $W \rightarrow \infty$, o que é a característica desse tipo de ancoramento.

Se, na eq. (3.50), fizermos $\theta_m = \pi/2$ vamos encontrar o valor de θ_s para o qual o meio da amostra está totalmente orientado na direção do campo; fazendo isso, encontramos

$$\theta_s = \arcsen\left(\frac{\pi L E}{d E_c}\right). \quad (3.53)$$

Nesta situação, a solução (3.30) fornece uma boa aproximação para o perfil o diretor, tendo em vista que o campo supera aquele dado pela eq. (3.32), que agora podemos observar ser igual a E_c/π . A eq. (3.53) também nos sugere uma segunda transição de ordem; uma situação em que a amostra satura e todo o sistema vai de uma situação distorcida para uma situação

totalmente paralela ao campo, e os efeitos da energia elétrica superam os da energia elástica que já não age mais sobre as distorções. Fazendo $\theta_s = \pi/2$ na eq. (3.53), encontramos o campo crítico E_c^{**} para essa segunda transição

$$E_c^{**} = \frac{E_c d}{\pi L}, \quad (3.54)$$

que, resolvendo para W , encontramos

$$E_c^{**} = \frac{W}{\sqrt{K\epsilon_a}}. \quad (3.55)$$

Todos os campos críticos obtidos nas situações de ancoramento forte e fraco são obtidos experimentalmente; usando valores típicos dos parâmetros, obtemos diferenças de potencial da ordem de 1V. Na fig.3.17, mostramos um diagrama de fase para essas duas transições.

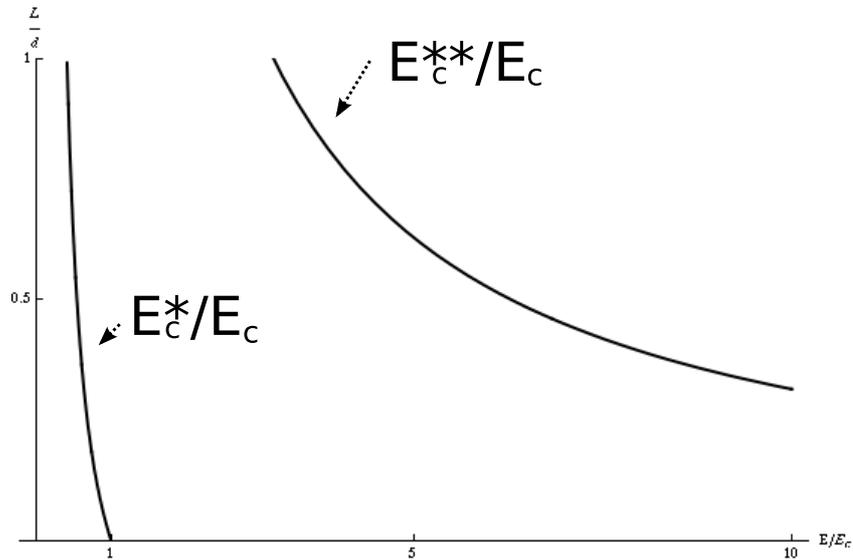


Figura 3.17: Diagrama de fase. Se as condições E/E_c e L/d estiverem abaixo da curva mais baixa, o sistema se encontra na situação inicial, não deformada. Se as condições estiverem entre as duas curvas, o sistema está na situação deformada. Se estiverem acima das curvas, o sistema se encontra na fase saturada, onde toda a amostra está na direção do campo.

3.3 Dinâmica e geometria cilíndrica

Como discutimos na seção 2.5, determinar o perfil do diretor quando consideramos a evolução temporal do diretor não é factível na grande maioria dos casos. Porém, na aproximação de pequenas variações de \vec{n} , podemos considerar apenas o termo de torque viscoso. Nesta seção,

vamos considerar um cristal líquido nemático sob a ação de um campo elétrico externo em geometria cilíndrica e estudar a transição de Fréedericksz. Quando o sistema transitar, vamos considerar essa condição como condição inicial e analisar a tendência da evolução do diretor após a transição com um campo elétrico qualquer aplicado. Este estudo será feito em um outro regime de aproximações: o regime de pequenas distorções; para manter esse regime e obter boa aproximação, vamos trabalhar com campo elétrico de intensidade até pouco superior à crítica. Contudo, a aproximação de uma constante que fizemos até agora não será mais usada; desse modo, podemos investigar ainda como a anisotropia elástica pode interferir na configuração do diretor, visto que neste caso a diferença entre elas tem um papel importante.

Para começar, vamos, então, determinar a derivada funcional $(\delta f/\delta x)$ da energia livre. Mas antes, vamos descrever o sistema cilíndrico de coordenadas.

Um ponto P no sistema de coordenadas cilíndricas é dado em função de três variáveis: r, θ, z (fig. 3.18). A coordenada r fornece a distância da projeção do ponto P no plano polar (plano xy) à origem do sistema de coordenadas; o vetor \vec{r} é definido como o vetor que se dirige da origem do sistema de coordenadas à projeção do ponto P no plano polar; a coordenada θ expressa o ângulo entre o vetor \vec{r} e o eixo x ; o vetor $\vec{\theta}$ aponta para a direção cujo ângulo θ aumenta; a coordenada z determina a altura do ponto P em relação à sua projeção no plano polar; e o vetor \vec{z} , igual ao sistema cartesiano, é o vetor que se dirige à altura do ponto P . Neste sistema de coordenadas, um vetor qualquer deve ser expresso em termos destas três componentes e de seus respectivos vetores base. Assim, o vetor \vec{n} terá componentes da forma

$$\vec{n} = \cos \psi \sin \phi \hat{r} + \sin \psi \sin \phi \hat{\theta} + \cos \phi \hat{z}, \quad (3.56)$$

em que definimos ψ como o ângulo entre o vetor \vec{n} e o vetor \hat{r} , e o ângulo ϕ é o ângulo entre o vetor \vec{n} e o vetor \hat{z} . Podemos verificar que \vec{n} construído desta forma tem norma igual a 1, como deve ser.

O operador ∇ assume uma forma distinta daquela usada em coordenadas cartesianas e conseqüentemente o divergente e o rotacional de um vetor serão modificados. Se o vetor \vec{n} é escrito em termos de suas componentes n_r, n_θ e n_z , o divergente de \vec{n} é escrito como

$$\text{div } \vec{n} = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} r n_r \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} n_\theta \right) + \left(\frac{\partial}{\partial z} n_z \right); \quad (3.57)$$

e o rotacional de \vec{n} como

$$\text{rot } \vec{n} = \frac{1}{r} \begin{vmatrix} \hat{r} & r\hat{\theta} & \hat{z} \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial z} \\ n_r & n_\theta & n_z \end{vmatrix}. \quad (3.58)$$

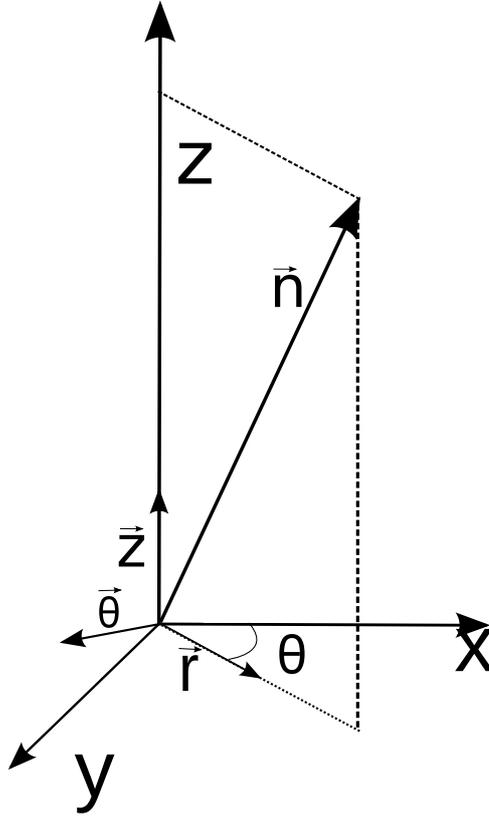


Figura 3.18: Sistema de coordenadas cilíndricas.

As superfícies que confinam o cristal líquido são cilindros concêntricos com eixo de simetria na origem do plano polar, localizados em $r = a$ e $r = b$, com $b = \rho a > a$; Se as superfícies têm diferença de potencial V , o campo elétrico deve ter dependência radial, e depende de V da forma

$$\vec{E} = \frac{V}{\ln \rho r} \hat{r}, \quad (3.59)$$

que pode ser obtido com a lei de Gauss.

Vamos considerar deformações no plano polar [27], o que consiste em fazer $\phi = 0$ na eq. (3.56). Resolveremos o problema para ancoramento forte com condições homeotrópicas de contorno ($\psi(a) = \psi(b) = 0$), como o campo é radial, vamos admitir que a constante de anisotropia dielétrica seja negativa para que a situação de menor energia de interação com o campo privilegie uma configuração perpendicular ao campo. Um esquema é mostrado na fig. 3.19. Podemos supor ainda que o diretor varie apenas com relação a r , mantendo simetria polar. Calculando o divergente de \vec{n} , temos

$$(\nabla \cdot \vec{n})^2 = \frac{1}{r^2} \left(\cos \psi - r \operatorname{sen} \psi \frac{d\psi}{dr} \right)^2.$$

E, calculando $(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2$, obtemos

$$(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 = \frac{1}{r^2} \left(\operatorname{sen} \psi + r \cos \psi \frac{d\psi}{dr} \right)^2.$$

Podemos verificar que $\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}$ é nulo. Dessa maneira, a energia livre por unidade de comprimento é

$$F = \frac{K_{33}}{2} \int_a^b \left[\frac{K_{11}}{K_{33}} \frac{1}{r^2} \left(\cos \psi - r \sin \psi \frac{d\psi}{dr} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\sin \psi + r \cos \psi \frac{d\psi}{dr} \right)^2 - \frac{V^2 \epsilon_a}{K_{33} \ln^2 \rho} \frac{\cos^2 \psi}{r^2} \right] r dr d\theta. \quad (3.60)$$

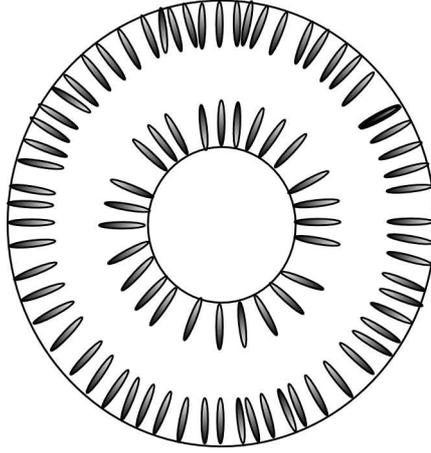


Figura 3.19: Esquema das condições de contorno do problema. O campo é aplicado na direção radial, como ϵ_a é negativo, as moléculas tendem a se orientar na direção perpendicular ao campo, podendo ocorrer uma transição de Fréedericksz nesse sistema.

Podemos propor uma mudança de variável que nos será muito útil e permite simplificar um pouco a densidade de energia livre; trata-se de fazer $r = ae^x$. Feito isso, e resolvendo a integral em θ , obtemos

$$F = K_{33} \pi \int_0^{\ln \rho} \left[\frac{K_{11}}{K_{33}} \left(\cos \psi - \sin \psi \frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \left(\sin \psi + \cos \psi \frac{d\psi}{dx} \right)^2 - \frac{V^2 \epsilon_a}{K_{33} \ln^2 \rho} \cos^2 \psi \right] dx. \quad (3.61)$$

Obtida a densidade de energia dada pela eq. (3.61), podemos determinar a derivada funcional da energia livre. Após algumas manipulações algébricas, obtemos

$$\frac{\delta f}{\delta x} = -2\pi K_{33} \left\{ \left[h + k \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right] \frac{\sin 2\psi}{2} + [1 + k \sin^2 \psi] \frac{d^2 \psi}{dx^2} \right\}, \quad (3.62)$$

sendo

$$k = K_{11}/K_{33} - 1 \quad \text{e} \quad h = k - \epsilon_a V^2 / \ln^2 \rho K_{33}. \quad (3.63)$$

Para promover a aproximação de pequenas distorções, desenvolvemos a função seno até segunda ordem, e desprezamos termos de ordem superior. Obtemos assim

$$\frac{\delta f}{\delta x} = -2\pi K_{33} \left(h\psi + \frac{d^2\psi}{dx^2} \right); \quad (3.64)$$

esta aproximação é muito útil para se determinar o potencial crítico para a transição, já que a configuração de menor energia, a campo nulo, seja aquela totalmente orientada, com $\psi(r) = 0$ para todo r . Esta mesma aproximação poderia ter sido feita no caso das placas paralelas, e, de fato, seria muito mais simples obter o campo crítico, em detrimento de se obter exatamente a configuração do diretor. A eq. (3.64) fornece a principal informação para se determinar a configuração do diretor, e o comportamento dinâmico do diretor no regime de pequenas distorções; vamos seguir com a determinação do perfil estático do diretor.

3.3.1 Comportamento estático

O comportamento estático do diretor na aproximação de pequenos ângulos é obtida mediante equação de Euler-Lagrange, o que corresponde fazer a derivada funcional do diretor nula, ou seja,

$$-2\pi K_{33} \left(h\psi + \frac{d^2\psi}{dx^2} \right) = 0, \quad (3.65)$$

ou, simplesmente,

$$h\psi + \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0. \quad (3.66)$$

Esta equação fornece três distintas soluções, dependendo do sinal da constante h . Contudo, as soluções que permitem as condições de contorno que exigimos aqui, são obtidas apenas se h for positivo e a solução é uma combinação de seno e cosseno; como desejamos que $\psi(x=0) = 0$, a constante que multiplica o termo em cosseno deve ser tomada como nula; desse modo, a solução da equação diferencial, utilizando apenas uma condição de contorno, fornece

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}(\sqrt{h}x). \quad (3.67)$$

A outra condição exige que $\psi(\ln \rho) = 0$, o que pode ser obtido se o argumento do seno for igual a π , isto é

$$\pi^2 = \ln^2 \rho k - \frac{\epsilon_a V_c^2}{k_{33}}, \quad (3.68)$$

em que usamos a definição de h dada por (3.63). Rigorosamente, o argumento do seno deveria ser $n\pi$, com n inteiro. Mas, dada a aproximação de pequenas distorções, a configuração nas

proximidades da transição é senoidal, que é a configuração de menor energia; à medida que o campo vai aumentando, a não-linearidade começa a ter um papel mais importante e o sistema vai tendendo a outra configuração, que poderia ser escrita como um série de Fourier, mas seriam necessário maiores informações para se obter a série toda. Resolvendo (3.68) para V_c , encontramos (lembrando que $\epsilon_a < 0$),

$$V_c^2 = -\frac{\pi^2 K_{33}}{\epsilon_a} \left(1 - \frac{k \ln^2 \rho}{\pi^2}\right) = \frac{\pi^2 K_{33}}{|\epsilon_a|} \left(1 - \frac{k \ln^2 \rho}{\pi^2}\right), \quad (3.69)$$

que é o campo crítico para a transição de Fréedericksz em geometria cilíndrica. Analisando esta equação, dois detalhes são importantes de serem observados; se fizermos $K_{11} = K_{33} = K$, o mesmo campo crítico obtido no problema de placas paralelas é encontrado; é possível obter uma amostra deformada, como em uma transição, porém, com potencial crítico nulo. De fato, este segundo detalhe pode ser verificado fazendo $V_c = 0$ na eq. (3.69); essa deformação, que pode ser considerada espontânea, surge em virtude da geometria do confinamento da amostra se a espessura ultrapassar um certo limite crítico dado por

$$\rho_c = \text{Exp} \left(\frac{\pi}{\sqrt{k}} \right); \quad (3.70)$$

obviamente, ρ_c existe apenas se $k > 0$. Para que essa condição seja verificada, é preciso que $K_{11} > K_{33}$. Se considerarmos a grande maioria de cristais líquidos termotrópicos (e liotrópicos), obtemos exatamente o contrário, isto é $K_{11} < K_{33}$. Porém, para cristais líquidos poliméricos, a constante de *splay* pode ser muito maior que a constante de *bend*. De fato, a razão K_{11}/K_{33} tem uma dependência exponencial da temperatura, de modo que podemos ter uma transição de ordem controlando a temperatura da amostra, se fixarmos a espessura e variarmos a temperatura. Esta dependência está bem discutida na ref. [27]. A existência de transição de Fréedericksz a campo nulo foi reportada a primeira vez por Willians e Halperin em 1993, estudando deformações no plano vertical ($\psi = \pi/2$ na eq. (3.56), com $\phi = \phi(r)$ [28]). Lá, eles chamaram essa transição de *Fréedericksz-like transition*.

Por fim, a configuração do diretor, no regime de pequenas distorções, assume a forma

$$\psi(r) = \psi_m \text{sen} \left(\frac{\pi}{\ln \rho} \ln \frac{r}{a} \right), \quad (3.71)$$

com ψ_m sendo a máxima deformação do diretor, que deve ser, devido à aproximação, muito menor que 1. A solução é mostrada na fig. 3.20

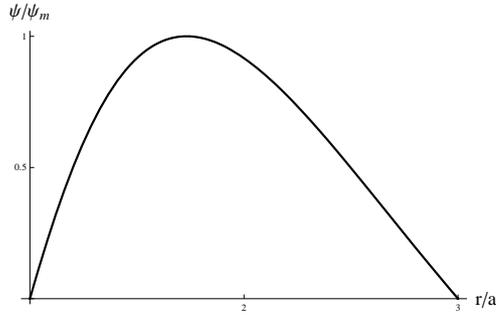


Figura 3.20: Perfil do diretor para $b = 3a$.

3.3.2 Comportamento dinâmico

Com o sistema acima da transição, vamos investigar como o sistema relaxa ou como o sistema evolui a partir desse momento. Para tal, precisamos resolver a equação diferencial

$$-2\pi K_{33} \left(h\psi + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) = -\lambda \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (3.72)$$

definindo $\tilde{\lambda} = \lambda/2\pi K_{33}$, a equação que temos que resolver é da forma

$$h\psi + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \tilde{\lambda} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (3.73)$$

sujeita a condições de contorno na forma:

$$\psi(0, t) = \psi(\ln \rho, t) = 0, \quad (3.74)$$

e sujeita à condição inicial

$$\psi(x, 0) = \psi_m \operatorname{sen} \left(\frac{\pi}{\ln \rho} x \right). \quad (3.75)$$

Esta equação é simples de ser resolvida porque a condição inicial satisfaz a parte espacial, como era de se esperar, da equação diferencial (3.73). Assim, tentamos como solução

$$\psi(x, t) = \Psi(t) \operatorname{sen} \left(\frac{\pi}{\ln \rho} x \right), \quad (3.76)$$

e precisamos encontrar uma função $\Psi(t)$ que satisfaça a parte temporal da equação diferencial, e satisfaça também a condição inicial $\Psi(0) = \psi_m$. Substituindo a solução (3.76) em (3.73), obtemos a equação

$$\frac{d\Psi}{dt} = -\frac{1}{\tilde{\lambda}} \left[-h + \frac{\pi^2}{\ln^2 \rho} \right] \Psi(t), \quad (3.77)$$

que tem como solução

$$\Psi(t) = \psi_m e^{-t/\tau}, \quad (3.78)$$

com $\tau = \tilde{\lambda} / [-h + \pi^2 / \ln^2 \rho]$. Finalmente, a solução geral para este simples problema é dada por

$$\psi(x, t) = \psi_m e^{-t/\tau} \operatorname{sen} \left(\frac{\pi}{\ln \rho} x \right). \quad (3.79)$$

Na coordenada r , temos como solução geral

$$\psi(x, t) = \psi_m e^{-t/\tau} \operatorname{sen} \left(\frac{\pi}{\ln \rho} \ln \frac{r}{a} \right), \quad (3.80)$$

onde o gráfico é mostrado na fig. 3.21.

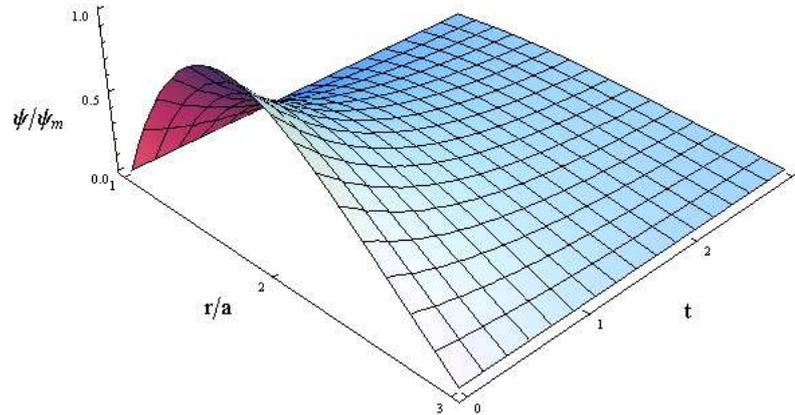


Figura 3.21: Comportamento dinâmico do CLN em geometria cilíndrica, com $\tau = 1s$.

Vamos agora investigar o sinal de τ . A constante τ tem um papel importante neste sistema, pois indica em que “direção” o sistema segue, isto é, se o sistema, com o passar do tempo, evolui para a configuração não-distorcida, ou se o sistema tende a distorcer ainda mais a orientação. Se este último fato ocorrer, o perfil dado pela eq. (3.79) tem validade física por um intervalo de tempo muito curto em virtude da nossa aproximação de pequenas distorções. Assim, se $\tau > 0$, a amostra tende à configuração orientada, e tende a uma situação mais deformada se $\tau < 0$. Com a definição de h (3.63), podemos obter

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi|\epsilon_a|}{\lambda \ln^2 \rho} (V_c^2 - V^2). \quad (3.81)$$

Vemos que, se $V > V_c$, $\tau < 0$ e o sistema evolui para uma situação de equilíbrio, que é diferente da configuração não distorcida, o que é de se esperar. E o sistema relaxa à configuração não distorcida se $V < V_c$, pois $\tau > 0$, o que também é de se esperar. Entretanto, como vimos, existe a possibilidade de haver transição espontânea, e campo crítico nulo, e nesta situação o sistema tende à situação deformada para qualquer que seja o potencial aplicado; inclusive, pode produzir um efeito ainda mais rápido (τ mais negativo) se a espessura for maior que a crítica.

No próximo capítulo, vamos utilizar alguns resultados obtidos aqui para estudar respostas elétricas em uma célula de cristal líquido na forma de *slab*.

Capítulo 4

Respostas Elétricas da Célula Nemática

No capítulo anterior, vimos diversos exemplos de como aplicar a teoria elástica em sistemas sujeito a variadas condições de contorno. Em especial, vimos como é o perfil do diretor quando um campo elétrico é aplicado em uma amostra de placas paralelas, tanto na situação de ancoramento forte, como na situação de ancoramento fraco. Neste capítulo, vamos revisar o problema do *slab* investigando-o do ponto de vista das respostas elétricas: como se comportam resistência e capacitância nesses sistemas e, conseqüentemente, a corrente elétrica que atravessa a amostra. Por simplicidade, vamos considerar a direção inicial como dada na seção 3.2 (fig. 3.14) onde um campo muito intenso é utilizado para orientar as moléculas na direção considerada como não distorcida. Vamos reproduzir aqui, dois trabalhos que são fruto deste mestrado, um deles publicado na revista *Physical Letters A*, que compreende o problema em ancoramento forte, e um segundo, que analisa o problema em uma célula com ancoramento fraco cujo artigo está em processo de análise pelos revisores. O problema é intratável analiticamente, sendo necessários procedimentos numéricos para resolver o problema.

Para um meio linear, a resistência e a capacitância de um meio dielétrico dependem da geometria da amostra. Para uma amostra de placas paralelas, essas grandezas são dadas por

$$R = \frac{d}{S\sigma} \quad \text{e} \quad \frac{1}{C} = \frac{d}{S\epsilon}, \quad (4.1)$$

com S a área das placas, ϵ a permissividade e σ a condutividade do meio dielétrico. Se o meio é anisotrópico, a direção com que o potencial é aplicado influencia nas respostas, e as constantes de permissividade e condutividade tornam-se tensores.

No caso do cristal líquido, ainda há outro agravante: os tensores ϵ_{ij} e σ_{ij} dependem da orientação do diretor. De fato, o tensor ϵ_{ij} foi desenvolvido na seção 2.3.1 e escrito na eq. (2.33)

com as constantes a e b dadas por (2.34), isto é

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}) = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}). \quad (4.2)$$

O tensor σ_{ij} tem estrutura semelhante, basta apenas substituir ϵ_a por σ_a e ϵ_{\perp} por σ_{\perp} . Para o nosso problema, a componente que contribui é apenas a componente zz dos tensores. Por essa razão, as expressões (4.1) devem ser substituídas por (se o diretor for função apenas de z)

$$R = \frac{1}{S} \int_{esp} \frac{dz}{\sigma_{zz}(z)} \quad \text{e} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{S} \int_{esp} \frac{dz}{\epsilon_{zz}(z)}. \quad (4.3)$$

onde a integral é feita sobre a espessura da amostra. Como $\vec{n} = (\cos \theta, 0, \sin \theta)$, os tensores ϵ_{zz} e σ_{zz} têm a forma explícita dada por

$$\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp} + \epsilon_a \sin^2 \theta \quad \text{e} \quad \sigma_{zz} = \sigma_{\perp} + \sigma_a \sin^2 \theta. \quad (4.4)$$

O problema consiste basicamente em determinar como é o comportamento da curva de resistência, capacitância e corrente quando uma diferença de potencial dependente do tempo é aplicado na amostra. Para investigar a curva de corrente elétrica do meio dielétrico, podemos considerar o meio como um circuito formado por um capacitor e um resistor ligados em paralelo, isto porque a parte resistiva e a parte capacitiva tem a mesma diferença de potencial, como pode ser notado na fig. 4.1. Isto significa, de forma simples, considerar duas amostras de cristal líquido: uma puramente capacitiva, e outra puramente resistiva. Desse modo, a corrente, pode ser escrita como

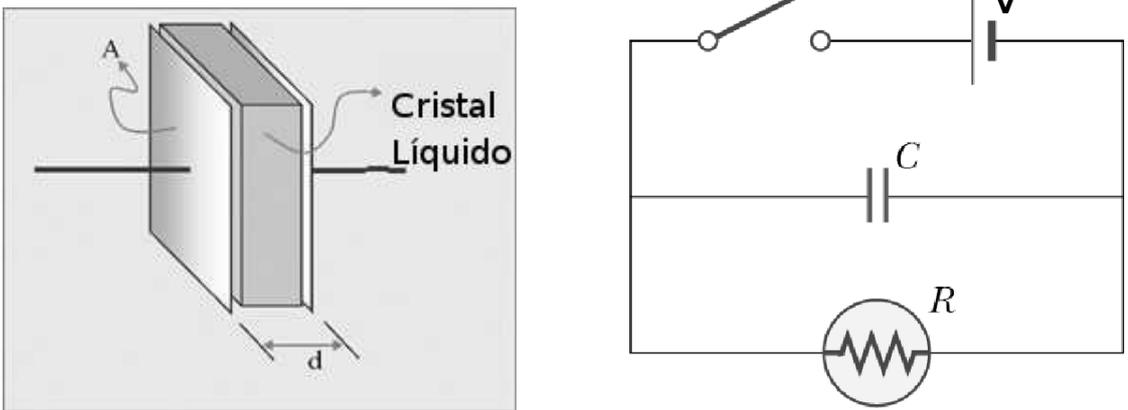


Figura 4.1: Consideramos a amostra dentro de um capacitor de placas paralelas como um circuito em paralelo de uma resistência e uma capacitância.

$$I(t) = \frac{V(t)}{R(t)} + \frac{d}{dt}(C(t)V(t)), \quad (4.5)$$

ou explicitamente

$$I(t) = \left(\frac{1}{R(t)} + \frac{dC(t)}{dt} \right) V(t) + C(t) \frac{dV(t)}{dt}. \quad (4.6)$$

vemos que podemos separar a corrente em duas partes, uma que atravessaria a parte totalmente capacitiva

$$I_C(t) = C(t) \frac{dV(t)}{dt}, \quad (4.7)$$

e outra que atravessa a parte totalmente resistiva

$$I_R(t) = \left(\frac{1}{R(t)} + \frac{dC(t)}{dt} \right) V(t). \quad (4.8)$$

A eq. (4.8) sugere que haja uma resistência efetiva na amostra em virtude da variação temporal da capacitância; assim, definimos

$$R_{ef}(t) = \left(R(t) + \frac{dC(t)}{dt} \right)^{-1}, \quad (4.9)$$

e a corrente total, pode então ser escrita como

$$I(t) = I_R(t) + I_C(t). \quad (4.10)$$

Se o potencial é baixo, inferior ao potencial de Fréedericksz, o cristal líquido se comporta como um meio linear, e as propriedades internas do cristal líquido independem do tempo, já que a orientação permanece a mesma. Isso acontece porque o campo aplicado é perpendicular ao diretor em toda região da amostra e os parâmetros anisotrópicos (condutividade e permissividade) assumem os valores perpendiculares. Esse regime permite obter os valores experimentais da constante dielétrica e da condutividade do meio nemático. Na referência [29], os autores estudam a influência da resistência externa da fonte e a importância em se considerar a resistência das placas que confinam a amostra, no regime de potenciais abaixo do potencial de Fréedericksz. Se o potencial de Fréedericksz for atingido, o diretor passa a assumir direções diferentes em cada ponto da amostra, e a componente zz dos tensores σ e ϵ precisa ser considerada, surgindo os efeitos de reorientação.

Quando um potencial dependente do tempo é aplicado, efeitos dinâmicos devem ser introduzidos; baseando-se nas seções 2.5 e 3.2.1, vemos que a equação que temos que resolver é

$$K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \epsilon_a E^2 \sin(2\theta) = \lambda \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (4.11)$$

com λ uma viscosidade efetiva da fase nemática. Vamos trabalhar, contudo, no regime de potenciais quasi-estáticos, onde o potencial não varia muito rapidamente. Neste regime, podemos considerar que a derivada temporal do diretor seja pequena. Para investigar os limites para

os quais esse regime é válido, vamos considerar a eq.4.11 introduzir as grandezas $\zeta = (\pi/d)z$ e $U(t) = V(t)/V_c$, com V_c o potencial crítico para a transição de Fréedericksz em ancoramento forte, e escrevê-la na forma

$$K \frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{2} U(t) \sin(2\theta) = \tau \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (4.12)$$

em que $\tau = \lambda d^2 / (\pi^2 K)$ é o tempo de difusão da fase nemática. Assim, se o potencial variar pouco num intervalo de tempo da ordem de τ , o regime quasi-estático fornece uma boa aproximação. Dados experimentais fornecem $\tau \sim 0.03s$. Portanto, nesse regime, podemos usar as soluções obtidas nas seções 2.4.1 e 2.4.2, usando $V(t) = E(t)d$, e considerar que, agora, os parâmetros do diretor variam no tempo.

Neste capítulo, vamos investigar as respostas elétricas para o caso de ancoramento forte, em seguida generalizar para o caso de ancoramento fraco. Nessa última parte, vamos mostrar que é possível conectar, em uma expressão analítica, a corrente elétrica no ponto de máximo potencial com a energia de ancoramento.

4.1 Ancoramento forte

Vamos estudar os efeitos da reorientação em uma célula de cristal líquido, quando ela está sob condições de ancoramento forte. Vamos definir uma dependência temporal para o potencial, lembrando que o potencial não pode variar muito em um intervalo curto de tempo. Vamos admitir uma dependência linear do potencial, da forma

$$V(t) = \kappa t. \quad (4.13)$$

Para nossas análises, usaremos $\kappa = 1$. O problema de determinar a configuração do diretor foi estudado na seção 2.4.1. Os resultados obtidos podem ser usados aqui, considerando o potencial dado pela eq. (4.13) (lembrando que agora as grandezas também são funções do tempo):

- Potencial crítico:

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}}; \quad (4.14)$$

- Comportamento de $\theta_m(t)$ em função do potencial é o conjunto de soluções de:

$$\int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_m(t) \sin^2 \psi}} = \frac{d}{2\xi(t)}, \quad (4.15)$$

onde $\xi(t) = (\pi/d)(V(t)/V_c)$; Na fig. 4.2, mostramos o comportamento de θ_m em função do tempo, obtido apartir da eq. (4.15) Nossos resultados serão obtidos para parâmetros

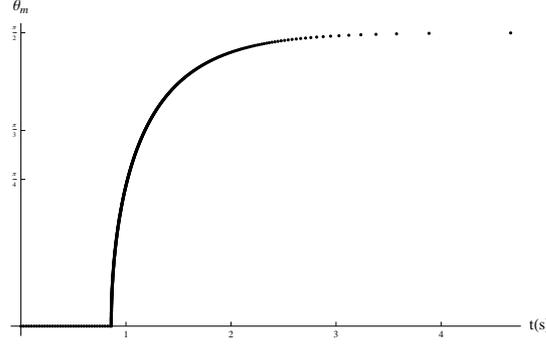


Figura 4.2: Comportamento de θ_m com função do tempo. Podemos notar que o tempo crítico para esse conjunto de parâmetros está em 0.85s.

comuns nos cristais líquidos: $\epsilon_{\parallel} = 20.6\epsilon_0$, $\epsilon_{\perp} = 5.5\epsilon_0$, $\sigma_{\parallel} = 10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, $\sigma_{\perp} = 5\sigma_{\parallel}$, $K = 10^{-11} \text{ N}$, $d = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$, $S = 10^{-4} \text{ m}^2$ [30].

- Configuração do diretor em função do potencial:

$$\xi^2 \theta'(z, t)^2 = \text{sen}^2 \theta_m(t) - \text{sen}^2 \theta(z, t). \quad (4.16)$$

que pode ser escrita na forma integral da forma

$$\int_0^{\theta(z,t)} \frac{dx}{\sqrt{\text{sen}^2 \theta_m(t) - \text{sen}^2 x}} = \pm \frac{1}{\xi(t)} \left(z + \frac{d}{2} \right). \quad (4.17)$$

Vamos trabalhar um pouco com as expressões para a resistência e da capacitância para tentar simplificá-las. Lembramos que

$$R = \frac{2}{S} \int_0^{d/2} \frac{dz}{\sigma_{\perp} + \sigma_a \text{sen}^2 \theta(z, t)}, \quad (4.18)$$

usando a eq. (4.16), podemos promover a mudança de variável

$$dz = \frac{\xi(t) d\theta}{\sqrt{\text{sen}^2 \theta_m(t) - \text{sen}^2 \theta(z, t)}}, \quad (4.19)$$

aplicando (4.19) em (4.18), obtemos

$$R(t) = \frac{2\xi(t)}{S} \int_0^{\theta_m} \frac{d\theta}{(\sqrt{\text{sen}^2 \theta_m(t) - \text{sen}^2 \theta(z, t)})(\sigma_{\perp} + \sigma_a \text{sen}^2 \theta(z, t))}. \quad (4.20)$$

Promovendo novamente a mudança de variável $\text{sen} \psi = \text{sen} \theta / \text{sen} \theta_m$, obtemos

$$R(t) = \frac{2d}{S} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}} \frac{J_R(\text{sen}^2 \theta_m)}{V(t)}, \quad (4.21)$$

procedimento análogo para $1/C(t)$, fornece

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{2d}{S} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}} \frac{J_C(\sin^2 \theta_m)}{V(t)}, \quad (4.22)$$

onde a função J é definida por

$$J(\sin \theta_m) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{(\sqrt{1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \psi})(\varrho_{\perp} + \varrho_a \sin^2 \theta_m \sin^2 \psi)}. \quad (4.23)$$

com ϱ_i substituído pelo seu correspondente capacitivo e resistivo.

Precisamos discutir a validade dessas equações. Primeiramente, as eqs. (4.21) e (4.22) valem apenas para tempos posteriores ao tempo de transição ($t \geq t_c$, com $V(t_c) = V_c$), em virtude da substituição de variáveis $\theta \rightarrow \psi$ ($\theta_m \neq 0$). Para os tempos inferiores à transição, as expressões para R e C são aquelas de um meio linear, como já foi discutido no início deste capítulo. Em razão da mesma mudança de variável, a expressão vale para tempos inferiores ao tempo em que $\theta_m \rightarrow \pi/2$, já que, quando promovemos a mudança de variável, toda dependência da configuração do diretor é inserida na variação de θ_m , e quando essa grandeza atinge o valor máximo seria preciso conhecer o perfil completo do diretor. Vamos deixar essa análise para a próxima seção. Portanto, vamos investigar e atentar para o efeito da transição de Fréedericksz nas respostas elétricas. Na fig. 4.3, mostramos um gráfico de R em função de t . Como era de se esperar, antes da transição, R é constante e vale exatamente R_{\parallel} . Para grandes valores de t , R tende ao valor de saturação, mas em virtude do ancoramento infinito, esse valor nunca será atingido. Da mesma forma, para a capacitância mostrada na fig. 4.4. A resistência efetiva é mostrada na fig. 4.5.

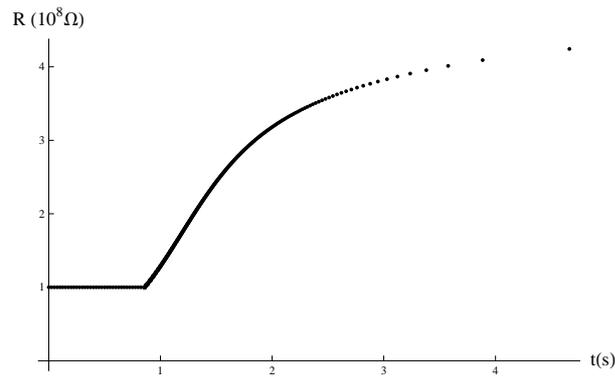


Figura 4.3: Resistência como função do tempo. Para nossos valores dos parâmetros físicos, $R_{\perp} = 10^8 \Omega$, e $R_{\parallel} = 5 \times 10^8 \Omega$.

Tendo o comportamento temporal de R e C , podemos calcular a corrente elétrica que atravessa a amostra, por meio da eq. 4.10. Como vimos, a capacitância tem uma derivada

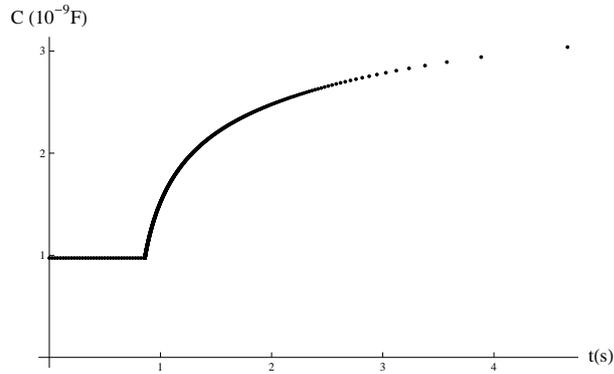


Figura 4.4: Capacitância como função do tempo. Para nossos valores dos parâmetros físicos, $C_{\perp} = 9.373 \cdot 10^{-10} F$, e $C_{\parallel} = 3.647 \cdot 10^{-9} F$.

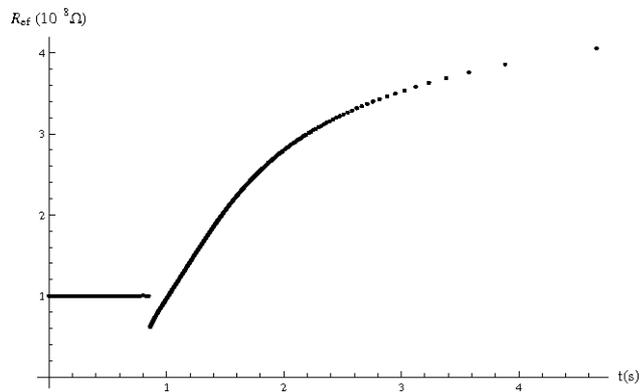


Figura 4.5: Resistência efetiva em função do tempo. Vemos que no momento da transição há um salto na resistência efetiva, por tanto há de se esperar que haja também um salto na corrente elétrica sentida pela parte resistiva.

descontínua, cuja descontinuidade está exatamente no momento da transição; como a corrente depende da derivada da capacitância, deve haver um pico na corrente no momento da transição. esse pico pode ser visto nas fig. 4.6 e fig. 4.7

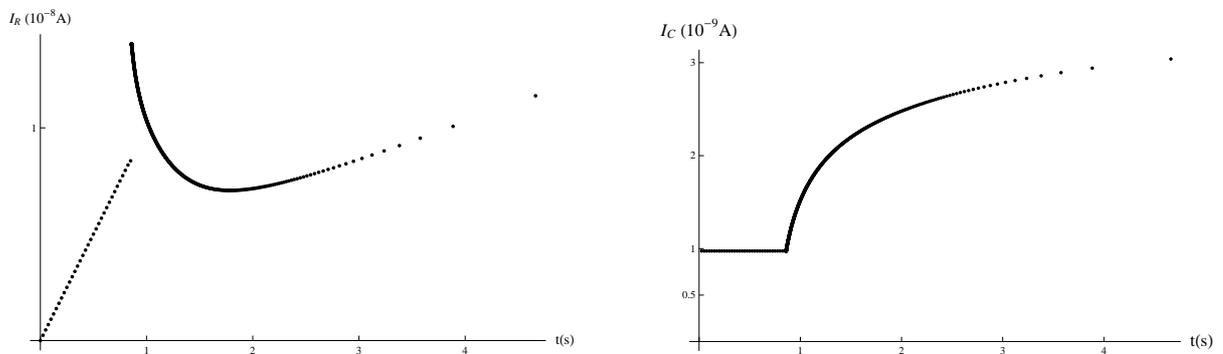


Figura 4.6: Parte resistiva da corrente (direita), e parte capacitiva da corrente. É notável o pico na corrente no momento da transição.

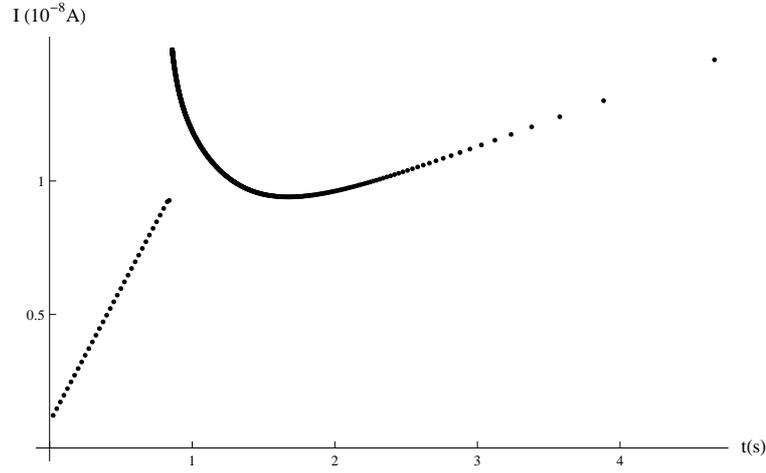


Figura 4.7: Soma da corrente na parte resistiva com a corrente na parte resistiva. Essa é a verdadeira corrente que pode ser medida no laboratório.

Apesar de as derivadas da capacitância e da resistência serem descontínuas, a descontinuidade é finita. Podemos então encontrar essa descontinuidade e obter o pico na corrente no momento da transição. Nas vizinhanças da transição, como vimos no final da seção 2.4.1, θ_m pode ser escrito como

$$\theta_m^2 \approx 4 \left(\frac{V}{V_c} - 1 \right) = 4 \left(\frac{t}{t_c} - 1 \right), \quad (4.24)$$

o que permite escrever $R(t)$ e $C(t)$ de forma aproximada. Tomamos o integrando de $J(\sin \theta_m)$, fazemos $\sin \theta_m \approx \theta_m$ e desenvolvemos em séries de potências de θ_m , até segunda ordem. Em seguida, fazemos a integração, obtendo

$$J(\theta_m) \approx \frac{\pi ((\theta_m^2 + 4) \varrho_{\perp} - 2\theta_m^2 \varrho_a)}{8\varrho_{\perp}^2}. \quad (4.25)$$

Desse modo, obtemos

$$R(t) \approx \frac{d}{\sigma_{\perp} S} - 2\sigma_a \frac{d}{\sigma_{\perp}^2 S} \left(1 - \frac{t_c}{t} \right), \quad (4.26)$$

e

$$C(t) \approx \frac{S\epsilon_{\perp}^2}{d [2\epsilon_a (\frac{t_c}{t} - 1) + \epsilon_{\perp}]}; \quad (4.27)$$

o que fornece

$$\left. \frac{dR(t)}{dt} \right|_{t=t_c} = -\frac{2\sigma_a d}{\sigma_{\perp} S t_c}, \quad (4.28)$$

e

$$\left. \frac{dC(t)}{dt} \right|_{t=t_c} = \frac{2\epsilon_a S}{t_c d}. \quad (4.29)$$

Com esses resultados, encontramos o salto na corrente

$$\Delta I = 2\epsilon_a \kappa \frac{S}{d}, \quad (4.30)$$

cujo qual, para nossos valores, o salto é de $5.345 \times 10^{-9} \text{ A}$.

4.2 Generalização - ancoramento fraco

Agora, vamos inserir os efeitos de variação positiva e negativa do potencial; para isso, um potencial triangular será usado; a forma matemática do potencial é

$$V(t) = \kappa(T - |t - T|), \quad (4.31)$$

onde T é o tempo para o qual o potencial é máximo, e terá o valor V_0 . Na seção 3.2.2, um estudo detalhado foi feito para quando uma amostra está sob ação de um campo elétrico uniforme, e quando a energia de ancoramento é da ordem da energia de volume. Os principais resultados obtidos são os seguintes:

- O potencial crítico V_c^* é solução da equação transcendental:

$$\cot\left(\frac{\pi V_c^*}{2 V_c}\right) = \pi \frac{L V_c^*}{d V_c}, \quad (4.32)$$

sendo V_c é o potencial crítico para a situação de ancoramento forte e L é o comprimento de extrapolação, definido como $L = K/W$. A transição para a situação saturada se dá em

$$\frac{V_c^{**}}{V_c} = \frac{d}{\pi L}. \quad (4.33)$$

- As equações que relacionam θ_s com θ_m

$$\int_{\psi_s(t)}^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_m(t) \sin^2 \psi}} = \frac{\pi V(t)}{2 V_c} \quad (4.34)$$

e

$$\sin^2 \theta_m(t) = \sin^2 \theta_s(t) \left[\left(\frac{d}{\pi L}\right)^2 \left(\frac{V_c}{V(t)}\right)^2 \cos^2 \theta_s(t) + 1 \right]; \quad (4.35)$$

quando $\theta_m = \pi/2$, θ_s pode ser dada por

$$\theta_s = \arcsen\left(\frac{\pi L V}{d V_c}\right). \quad (4.36)$$

O comportamento de θ_m pouco muda, quando variamos L . O comportamento de θ_m para $L/d = 0.15$ é mostrado na fig. 4.8. O que não acontece com θ_s . No que segue, usaremos 4 valores de L/d , (0.003, 0.015, 0.027, 0.04). Na fig. 4.9, mostramos o comportamento para esses valores, e na fig. 4.10, os 4 gráficos são mostrados juntos para se fazer uma comparação.

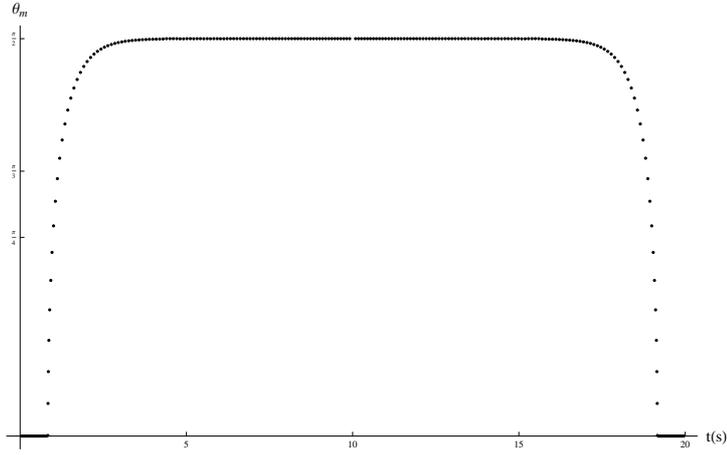


Figura 4.8: Comportamento de θ_m em função do tempo.

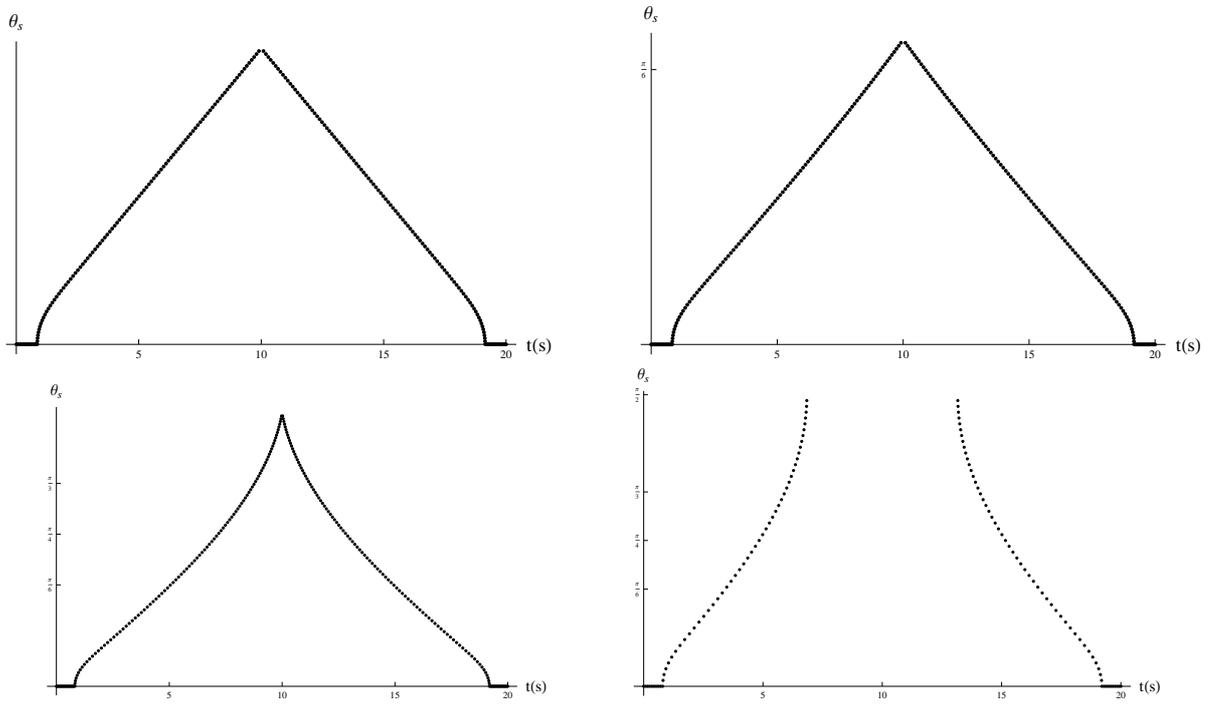


Figura 4.9: Comportamento de θ_s em função do tempo para quatro valores de L/d . O gráfico superior esquerdo corresponde ao valor de 0.003 e o inferior direito ao maior valor, 0.04. Notamos que a transição se dá em valores diferentes de t . Vemos também que, para $l = 0.04d$, a amostra satura antes de $t = T$. Para nossos valores dos parâmetros físicos, a saturação em $t = T$ se dá para L/d pouco maior que 0.027.

- A configuração do diretor é dada pela solução da equação diferencial

$$\left(\frac{\partial\theta(z,t)}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{\xi^2}[\text{sen}^2\theta_m(t) - \text{sen}^2\theta(z,t)], \quad (4.37)$$

que pode ainda ser escrita na forma integral

$$\int_{\theta_s(t)}^{\theta(z,t)} \frac{dx}{\sqrt{\text{sen}^2\theta_m(t) - \text{sen}^2x}} = \frac{1}{\xi(t)} \left(z + \frac{d}{2}\right). \quad (4.38)$$

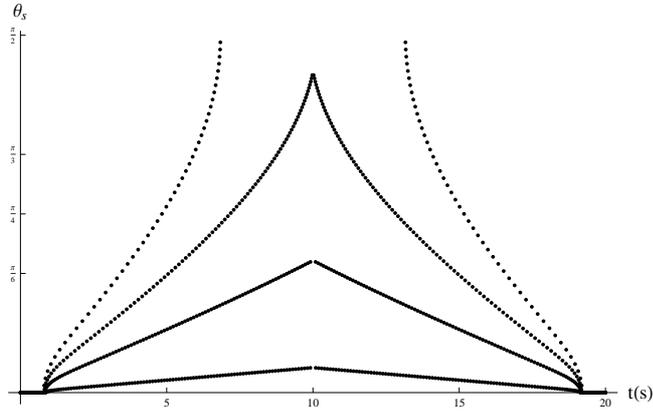


Figura 4.10: Comparação do comportamento de θ_s em função de t para os diferentes valores de L/d .

Para encontrar R e C não vamos usar o mesmo procedimento utilizado na seção precedente, isto é, escrevê-las em termos da função J . Seria possível, mas quando $\theta_m = \pi/2$ outro procedimento teria que ser usado, tendo em vista que J seria constante; esse outro procedimento seria usar a eq. 4.37, obter uma solução numérica, e em seguida usá-la diretamente na eq. 4.18 e sua correspondente para a capacitância. O que vamos fazer é usar esse procedimento para todos os valores de t , que corresponde a $2T$. Com esse procedimento, encontramos o comportamento de R , C e I como função de t . R e C são mostrados nas fig. 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14. Quanto ao comportamento da corrente, a diferença entre os gráficos para diferentes valores de L é sutil. Mostramos, nas figs. 4.15, 4.16 e 4.17, o comportamento para apenas um valor de L/d .

Podemos notar, por meio dos gráficos mostrados, que a corrente máxima ocorre para o maior potencial aplicado, isto é $t = T$. Se a amostra estiver saturada, isto é, se o potencial da segunda transição (seção 2.4.2) tiver sido alcançado, a corrente não varia mais, porque tanto R quanto C estão nos seus valores máximos, o que corresponde aos valores paralelos. Se considerarmos potenciais inferiores ao potencial da segunda transição, o valor máximo na corrente varia conforme varia L . Considerar valores maiores poderia mascarar o resultado, visto que a partir do ponto de transição para a fase saturada, a corrente vai ter sempre o mesmo valor em $t = T$, independentemente do valor de L . Para os nossos valores dos parâmetros físicos, o intervalo de validade é de $L = 0$, até $L \approx 0.027d$, mas é simples aumentar esse intervalo, considerando um V_0 menor, ou aumentando a espessura da amostra. De todo modo, há a possibilidade de existir uma relação entre a corrente máxima medida em $t = T$ e a energia de ancoramento W . Vamos agora propor uma aproximação que permite conectar de forma analítica, a corrente neste momento ao comprimento de extrapolação L .

Vimos na seção 3.1.3 o sistema limitado por uma placa com ancoramento forte e *pre tilt*. Discutimos a possibilidade de usar a solução como aproximação para um sistema limitado por

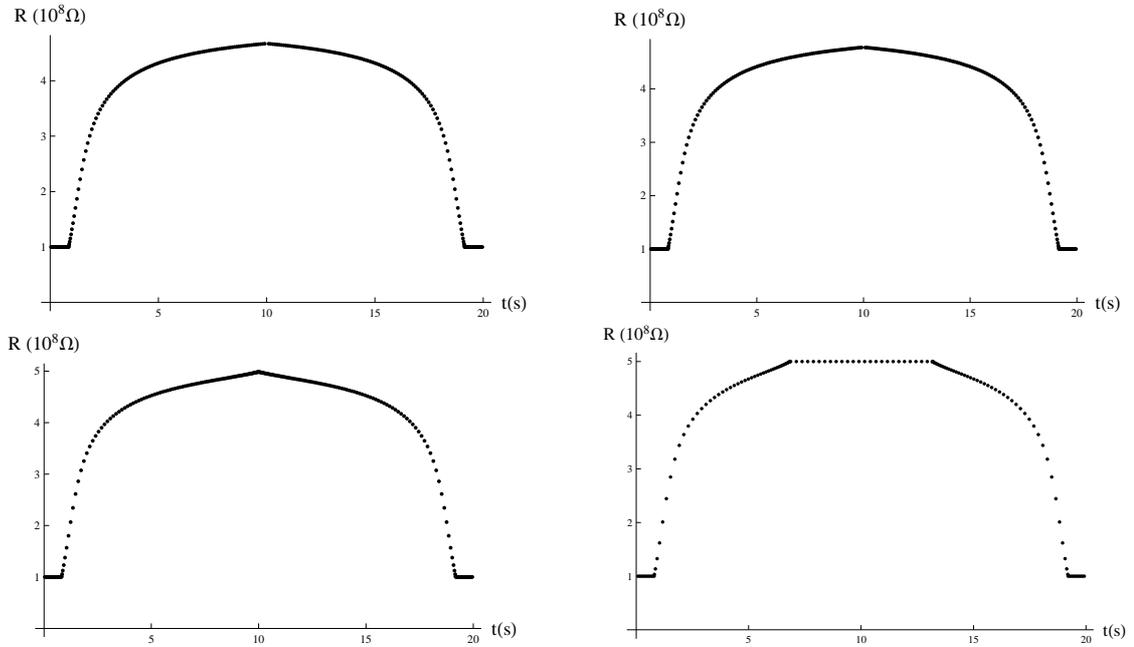


Figura 4.11: Comportamento de R em função do tempo para quatro valores de L/d . O gráfico superior esquerdo corresponde ao valor de 0.003 e o inferior direito ao maior valor, 0.04. Vemos que, para o valor 0.027, a resistência consegue atingir o valor paralelo.

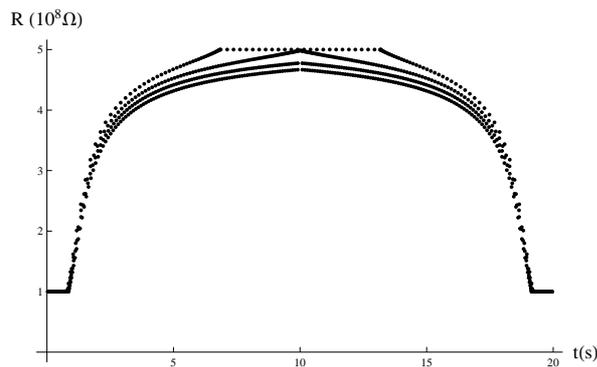


Figura 4.12: Comparação do comportamento de R em função de t para os diferentes valores de L/d .

duas placas, na qual a placa superior tem ancoramento forte e direção preferencial homeotrópica. Vamos então usar a solução obtida naquela seção para escrever a solução desse problema para potenciais superiores ao potencial de Fréedericksz, suficientes para que $\theta_m \rightarrow \pi/2$. A fig. 4.18 mostra um esquema de como se encontra a amostra em que vamos aplicar a aproximação. Isto é possível pois $z = 0$ o diretor não deve mudar sua orientação, e pode ser considerado como havendo uma superfície com ancoramento forte; na parede inferior, apesar do ancoramento fraco, o valor do ângulo é θ_s , e pode ser considerado como um *pre tilt*. Desse modo, admitimos como solução

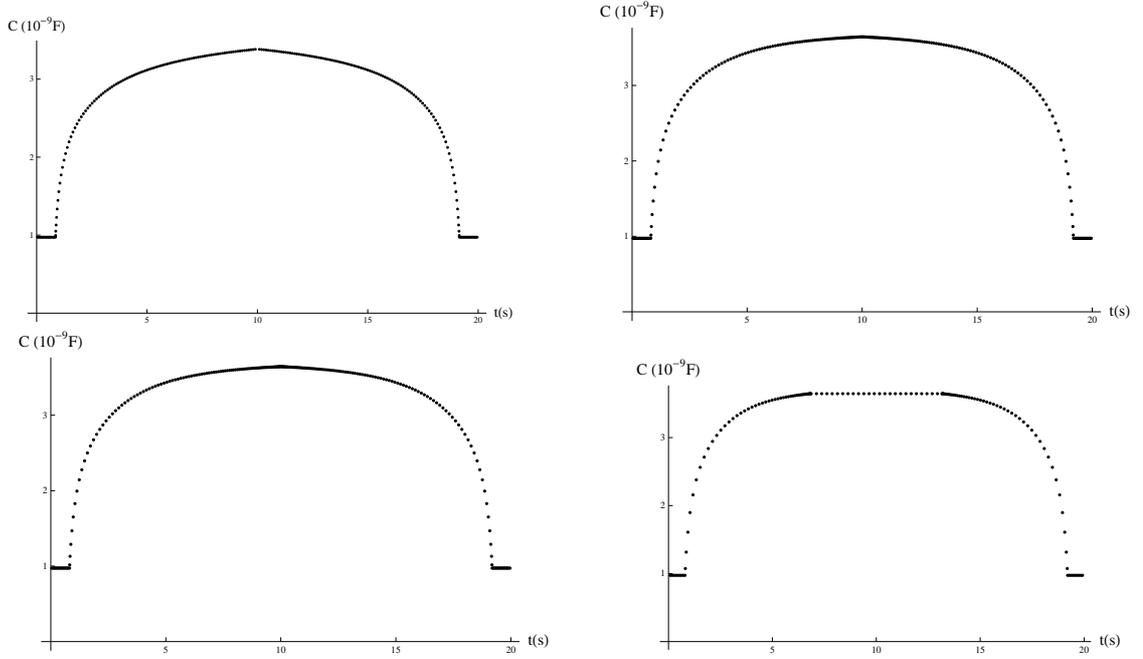


Figura 4.13: Comportamento de C em função do tempo para quatro valores de L/d . O gráfico superior esquerdo corresponde ao valor de 0.003 e o inferior direito ao maior valor, 0.04. Também a capacitância atinge o valor paralelo.

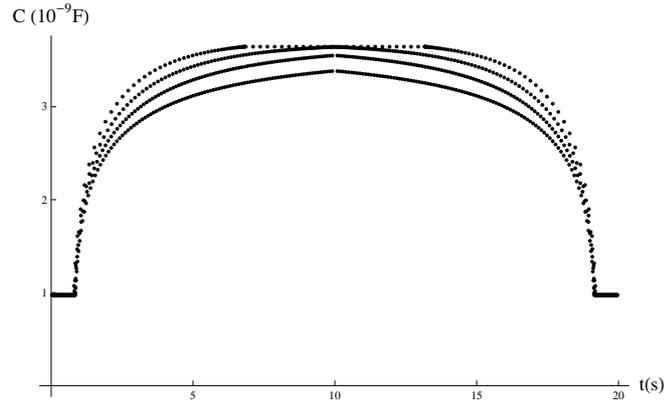


Figura 4.14: Comparação do comportamento de C em função de t para os diferentes valores de L/d .

$$\theta(z, t) = \frac{\pi}{2} - 2 \arctan \left[\tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_s(t)}{2} \right) e^{-(z+d/2)/\xi} \right]. \quad (4.39)$$

Tendo $\theta(z, t)$, vamos calcular R e C . Para fazer isso, temos que avaliar a integral

$$\Gamma = \int_{-d/2}^0 \frac{dz}{\varrho_{\perp} + \varrho_a \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} - 2 \arctan \left[\tan \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_s}{2} \right) e^{-(z+d/2)/\xi} \right] \right)}. \quad (4.40)$$

Para resolver essa integral, consideremos algumas relações trigonométricas

$$\sin \left(\frac{\pi}{2} - q \right) = \cos q;$$

$$\cos 2q = 1 - 2 \sin^2 q;$$

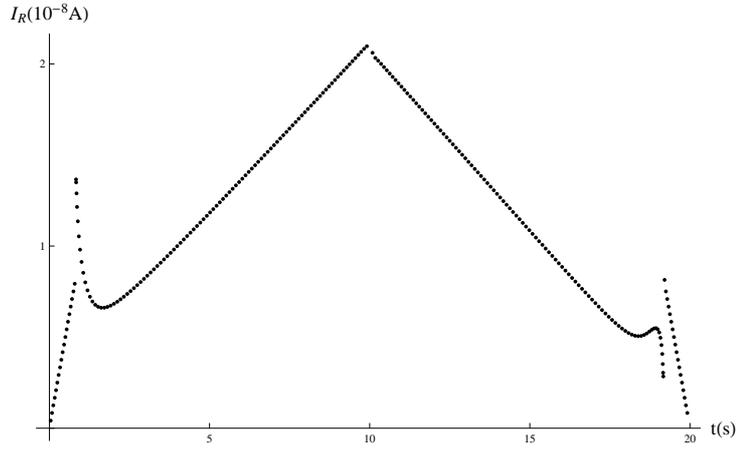


Figura 4.15: Comportamento de I_R como função de t . Vemos novamente o pico na corrente no momento da transição.

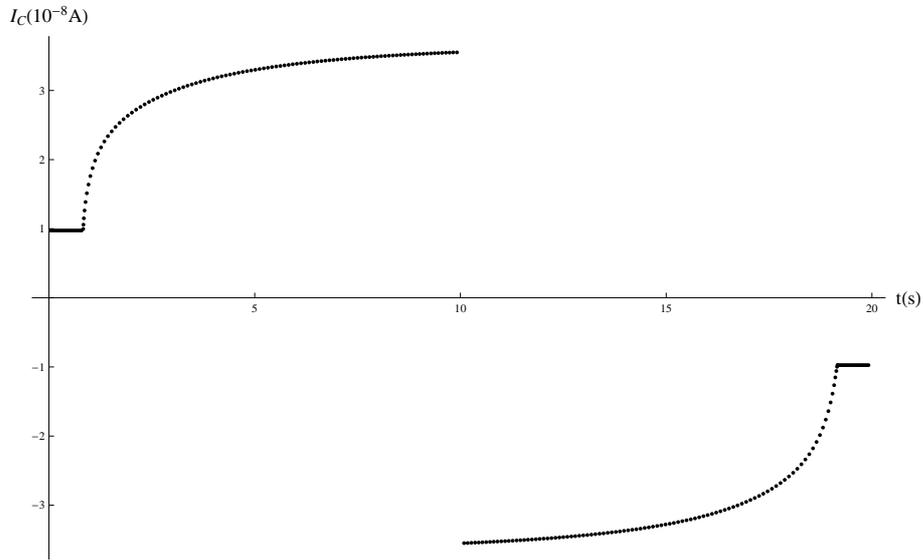


Figura 4.16: Comportamento da I_C em função do tempo. É notável a mudança no sinal da corrente quando o potencial começa a diminuir.

$$\text{sen}(\arctan q) = \frac{q}{\sqrt{1+q^2}}.$$

Essas relações permitem simplificar razoavelmente a integral; definindo $y = (z + d/2)/\xi$, $d/2\xi(t) = \zeta$, $s(t) = \tan(\pi/4 - \theta_s/2)$ (em que θ_s é dado de forma analítica pela eq. (4.36)) e $\delta^2 = \varrho_{\perp}/\varrho_a$, a eq. 4.40 pode ser escrita como

$$\Gamma = \frac{1}{\varrho_a} \int_0^{\zeta} \frac{dy}{\delta^2 + \left(\frac{1-s^2 e^{-2y}}{1+s^2 e^{-2y}}\right)^2}. \quad (4.41)$$

Fazendo $w = se^{-y}$, encontramos

$$\Gamma = -\frac{1}{\varrho_a} \int_s^{se^{-\zeta}} \frac{dw}{\left[\delta^2 + \left(\frac{1-w^2}{1+w^2}\right)^2\right] w}. \quad (4.42)$$

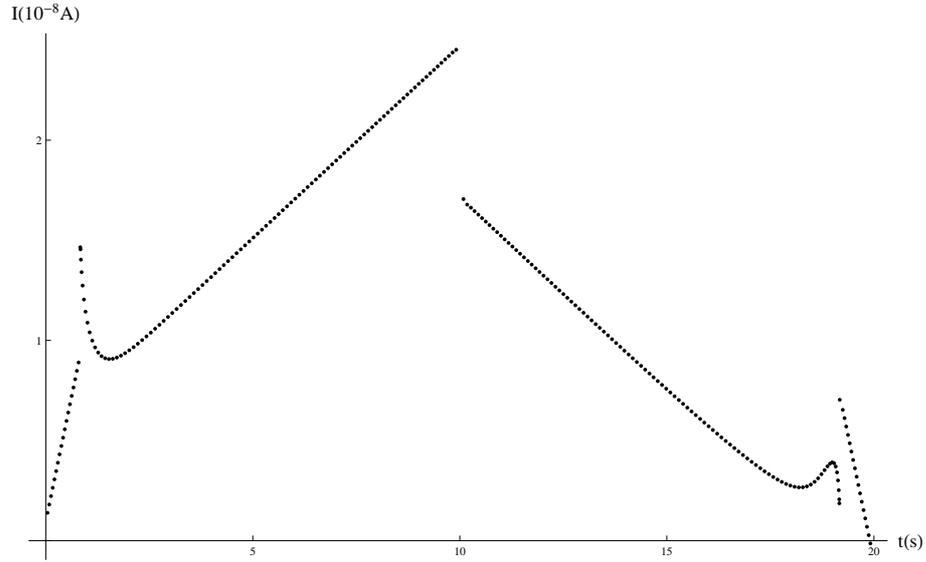


Figura 4.17: Comportamento da corrente total na amostra. Vemos que o maior valor da corrente é para quando $t = T$.

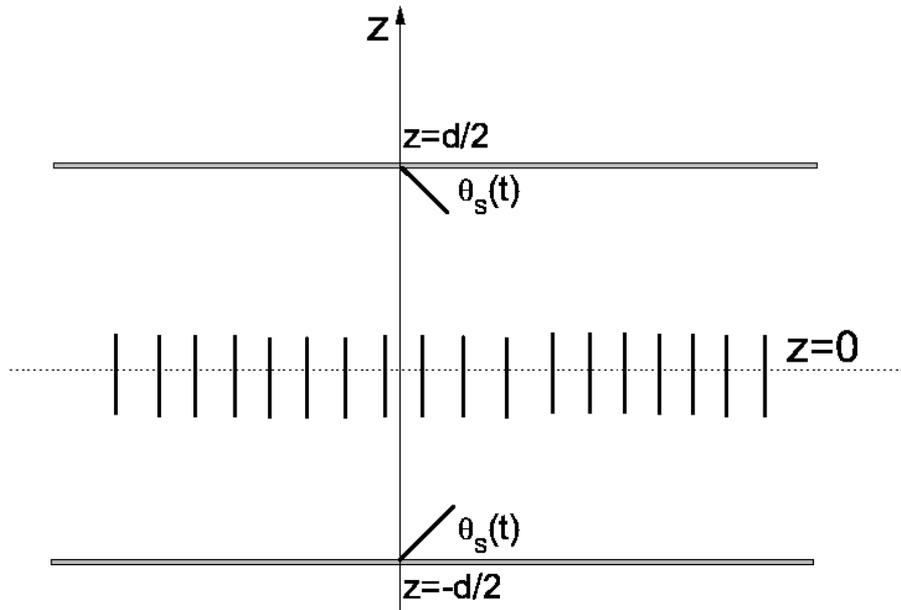


Figura 4.18: Aproximação da “célula híbrida”. Podemos considerar a metade inferior e superior como sendo duas amostras separadas, sujeitas a condições de ancoramento forte e híbrido, e tomar a solução analítica para essa situação.

Essa integral pode ser resolvida mediante técnica de frações parciais, fornecendo

$$\Gamma = \frac{-1}{\delta(\delta^2 + 1)} \left[\zeta\delta + \arctan\left(\frac{(\delta^2 - 1)s^2 + \delta^2 + 1}{2s^2\delta}\right) - \arctan\left(\frac{(\delta^2 + 1)s^2 + e^{2s(\delta^2+1)}}{2s^2\delta}\right) \right]. \quad (4.43)$$

Renomeando as variáveis na eq. (4.43), podemos simplificar a notação definindo os argumentos

do arcotangente como

$$X(\varrho_a, \varrho_\perp) = \frac{\varrho_\parallel + (\varrho_\perp - \varrho_a)s(t)^2}{2\sqrt{\varrho_a\varrho_\perp}s(t)^2} \quad (4.44)$$

e

$$Y(\varrho_a, \varrho_\perp) = \frac{x_\parallel e^{d/\xi(t)} + (\varrho_\perp - \varrho_a)s(t)^2}{2\sqrt{\varrho_a\varrho_\perp}s(t)^2}, \quad (4.45)$$

o que permite escrever

$$R(t) = R_\parallel - \frac{\xi(t)}{\sigma_\parallel} \sqrt{\frac{\sigma_a}{\sigma_\perp}} [\arctan X(\sigma_a, \sigma_\perp) - \arctan Y(\sigma_a, \sigma_\perp)], \quad (4.46)$$

para a resistência, e

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_\parallel} - \frac{\xi(t)}{\epsilon_\parallel} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{\epsilon_\perp}} [\arctan X(\sigma_a, \sigma_\perp) - \arctan Y(\sigma_a, \sigma_\perp)], \quad (4.47)$$

em que $R_\parallel = d/(\sigma_\parallel A)$ e $C_\parallel = \epsilon_\parallel A/d$.

Na fig. 4.19, mostramos a comparação da solução aproximada e da solução numérica para R e C com $L/d = 0.025$. Para R , a aproximação é excelente. Para C não tanto, mas é satisfatório por que o comportamento é semelhante.

A comparação entre a corrente obtida pela aproximação e a obtida numericamente é mostrada na fig. 4.20 Temos R e C em uma forma analítica simples. Podemos calcular a corrente no ponto máximo, isto é, em $t = T$. Fazemos

$$I(T) = \frac{V_0}{R(T)} + V_0 \left[\frac{dC(t)}{dt} \right]_{t=T} + C(T) \frac{V_0}{T}. \quad (4.48)$$

A fig. 4.21 mostra o gráfico dessa função. Essa expressão fornece a corrente em função do comprimento de extrapolação. Desse modo, em princípio, conhecendo a corrente podemos estimar a energia de ancoramento da amostra.

O problema como resolvido aqui está sujeito a diversas aproximações, inclusive a solução numérica. Diversos outros parâmetros afetam as respostas elétricas no meio nemático. Dentre eles podemos citar os efeitos de impurezas iônicas dispersas no meio. Essas impurezas podem surgir simplesmente da quebra de algumas moléculas, o que mostra que tais íons fazem parte da amostra e devem ser considerados. Todavia, a presença desses íons afeta todas as respostas, inclusive no verdadeiro campo elétrico sentido pelas moléculas, ou seja, o efeito de Fréedericksz também pode ser mascarado pela presença de tais impurezas. Mas não é só o campo crítico que é afetado, a própria configuração do diretor é também afetada. Ou seja, considerar de maneira quantitativa a presença das impurezas iônicas seria assunto para muito mais tempo de trabalho. Este resultado é útil como um primeiro passo no sentido de entender as respostas elétricas do cristal líquido do ponto de vista teórico.

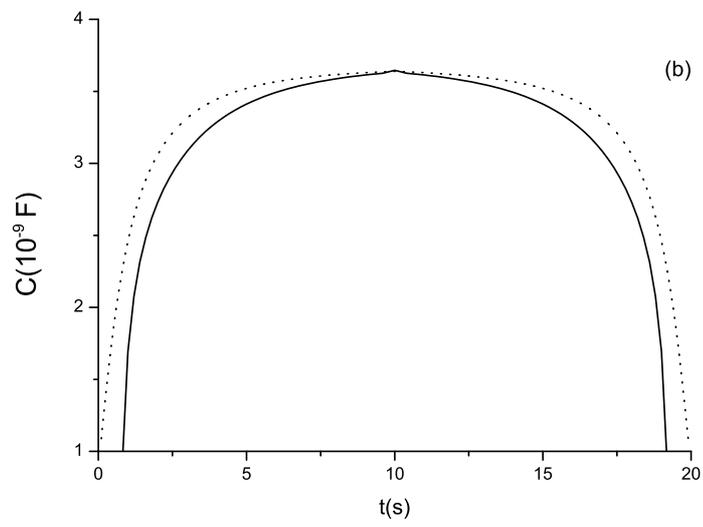
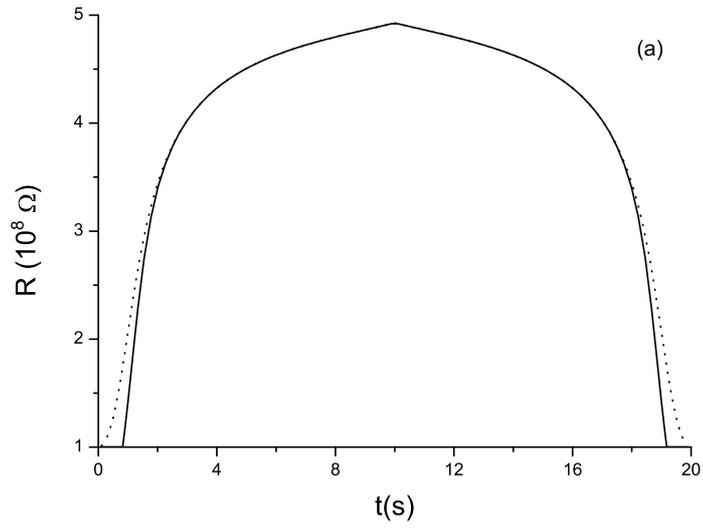


Figura 4.19: Comparação do comportamento temporal de R (esquerda) e C (direita) com exato (curva sólida) e com a aproximação de célula híbrida (pontilhada).

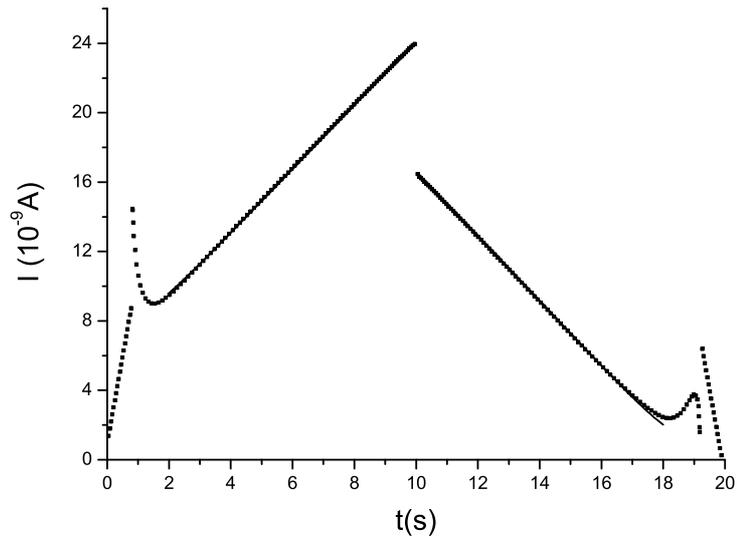


Figura 4.20: Comparação entre o método numérico (pontos) e o aproximado (sólida) para $L/d = 0.025$. A concordância é notável, principalmente no ponto máximo.

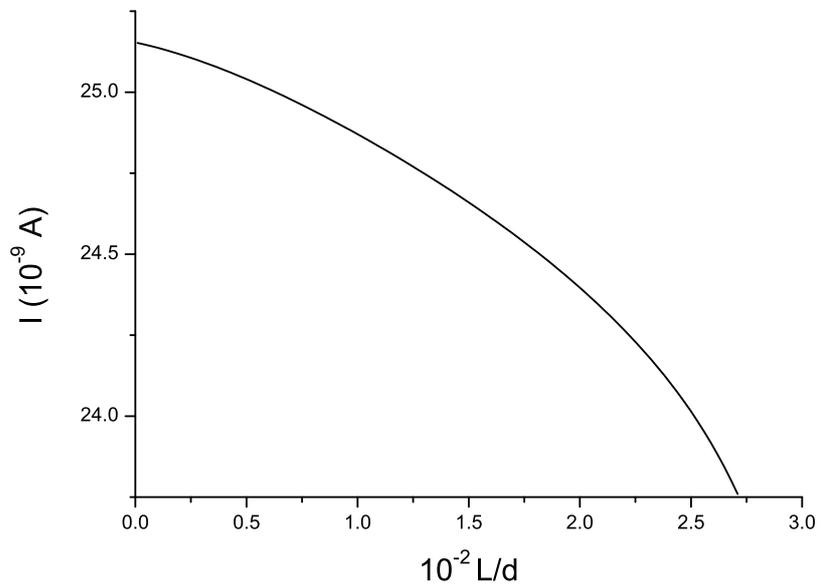


Figura 4.21: $I(T)$ dado pela (4.48) em função de L/d , para o conjunto de parâmetros usados neste trabalho ($\epsilon_{\parallel} = 20.6\epsilon_0$, $\epsilon_{\perp} = 5.5\epsilon_0$, $\sigma_{\parallel} = 10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, $\sigma_{\perp} = 5\sigma_{\parallel}$, $K = 10^{-11} \text{ N}$, $d = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$, $S = 10^{-4} \text{ m}^2$)

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, investigamos como se comporta uma célula de cristal líquido sob ação de um campo externo. Foram investigadas as situações de ancoramento forte e fraco. Em ambos os casos, a configuração planar inicial do sistema é alterada se o campo ultrapassar um certo valor crítico. Essa transição é tal como uma transição de segunda ordem e é conhecida na literatura como transição de Fréedericksz. Para o caso de ancoramento forte, o campo crítico é função da anisotropia dielétrica, da constante elástica, e da espessura da amostra; o diretor na parede mantém sempre a orientação planar, independentemente do campo aplicado, resultado do valor infinito da energia de ancoramento. No caso de ancoramento fraco, o campo crítico depende ainda do comprimento de extrapolação, que é uma grandeza que mede o quanto a espessura da amostra deveria extrapolar para que o ancoramento fosse forte; nessa situação, podemos encontrar uma segunda transição, também de segunda ordem, que corresponde à saturação, isto é, onde o diretor na parede também se orienta na direção do campo.

Além disso, encontramos uma solução para o problema da célula híbrida com campo aplicado, onde em uma parede o diretor assume uma direção qualquer e na outra parede o diretor está na direção do campo.

Ao partimos para estudar as respostas elétricas, o primeiro caso estudado foi o caso de ancoramento forte, e usamos um potencial que cresce linearmente com o tempo. Nesse caso, para potenciais abaixo do potencial de Fréedericksz a amostra se comporta como um meio linear, ou seja, nem resistência nem capacitância variam com o potencial; atingido o potencial crítico, ambas passam a ser funções do tempo e efeitos de reorientação são observados; no momento da transição, a corrente elétrica que atravessa a amostra apresenta um pico; esse pico é resultado da descontinuidade da capacitância; essa variação na corrente pôde ser obtida de forma analítica. Quando o caso de ancoramento fraco é considerado, investigamos também efeitos de um potencial com derivada temporal negativa usando uma função triangular; se o diretor no meio da amostra está na direção do campo, podemos considerar o sistema como

uma célula híbrida e usar a expressão obtida para o diretor para essa configuração; quando comparamos os resultados numéricos com os resultados obtidos pela aproximação, vemos que o acordo é muito razoável; desse modo, obtivemos uma relação que conecta a corrente elétrica no ponto de máximo potencial à energia de ancoramento; a curva é monótona, e decresce à medida que a energia de ancoramento diminui.

Essa maneira alternativa de obter a energia de ancoramento funciona bem para grandes valores da energia de ancoramento. A amostra deve estar abaixo da saturação no potencial máximo, para que a corrente não mascare o valor da energia de ancoramento. É importante ressaltar que essa técnica permite obter uma estimativa da energia de ancoramento, visto que o resultado foi obtido para algumas aproximações que muitas vezes não é tão simples de se obter no laboratório. Desse modo, estender esse resultado considerando outras contribuições deve ser feita futuramente. A primeira delas é considerar a resistência das placas confinantes e o papel da resistência externa no perfil da corrente elétrica. Outro fator relevante é a presença de impurezas iônicas inerente ao meio nemático; para inserir essa contribuição todo um estudo de adsorção, difusão e difusão anômala se faz necessário.

Referências Bibliográficas

- [1] I. C. Khoo, *Liquid Crystals - Physical Properties and Non Linear Optical Phenomena*, Ed. Wiley & Sons, Second Edition. New York (2007).
- [2] I. H. Bechtold, *Rev. Bras. de Ens. de Fis.* **27**, 333 (2005).
- [3] Tim Sluckin, *Fluidos Fora da Lei*, Ed. Press. Southampton (2007).
- [4] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Ed. Wiley-VCH, Manchester (2003).
- [5] A. F. Martins, *Cristais Líquidos*. <http://campus.fct.unl.pt>.
- [6] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, (1977,1992).
- [7] P. G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications, (1993).
- [8] Michael J. Stephen and Joseph P. Straley, *Physics of liquid crystals*, *Rev. of Mod. Phys.*, **46**, 617 (1974).
- [9] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, Ed. World Scientific, Singapore (2001).
- [10] M. Ibn-Elhaj and M. Schadt, *Nature*, **410**, 796 (2001).
- [11] Iain W. Stewart, *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals: A Mathematical Introduction*, Ed. Taylor & Francis, London (2004).
- [12] V. M. Pergamenschik, P. I. C. Teixeira, and T. J. Sluckin, *Phys. Rev. E*, **53**, 1265 - 1271 (1993)
- [13] A. A. Sonin, *The Surface Physics of Liquid Crystals*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1995
- [14] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30**, C4-54 (1969).

- [15] K. H. Yang and C. Rosenblatt, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 62 (1983).
- [16] G. Barbero, N. V. Madhusudana, J. F. Palierne, G. Durand *Phys. Lett. A*, **103**, 385 (1984).
- [17] M. I. BARNIK, L. M. BLINOV, T. V. KORKISHKO, B. A. UMANSKY and V. G. CHIGRINOV, *Zh. Eksp. I Teor. Fiz.*, **85**, 176 (1983).
- [18] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).
- [19] M. Schadt, H. Seiberle and A. Schuster, *Nature*, **381**, 212 (1996).
- [20] S. Faetti, *Phys. Rev. A* **36**, 408 (1987).
- [21] J. B. Fournier and P. Galatola, *Phys. Rev. E* **60**, 2404 (1999).
- [22] J. Fukuda, M. Yoneya, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.*, **98** 187803 (2007).
- [23] G. Barbero, A. S. Gliozzi, M. Scalerandi, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E*, **77**, 051703 (2008).
- [24] J. Fukuda, M. Yoneya, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E*, **79** 011705 (2009).
- [25] G. Barbero, G. Cipparrone, O. G. Martins, P. Pagliusi, and A. M. Figueiredo Neto, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 132901 (2006).
- [26] H. Mukai, P.R.G. Fernandes, B.F. de Oliveira, and G.S. Dias, *Phys. Rev. E* **75**, 061704 (2007).
- [27] D. R. M. Williams and A. Halperin, *Phys. Rev. E* **50**, 1686 (1994).
- [28] D. R. M. Williams and A. Halperin, *Phys. Rev. E* **48**, R2367 (1993).
- [29] R. Atasiei, A. L. Alexe-Ionescu, J. C. Dias, L. R. Evangelista and G. Barbero, *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 164 (2008).
- [30] R. Atasiei, A. L. Alexe-Ionescu, C. Dascalu, J.C. Dias, and R. Teixeira de Souza, *Phys. Lett. A*, **372** 6116 (2008).