

# Agradecimentos

A Deus, que sempre iluminou meus caminhos, sem nunca sair do meu lado, e sem O Qual não seria possível chegar até aqui.

A minha família, por todo amor que sempre teve comigo e por toda confiança depositada em mim.

Ao professor e orientador Luiz Roberto Evangelista, pela maneira competente e dedicada com que orientou meu trabalho e também por ter me ensinado o valor da pesquisa.

Ao professor Ervin Lenzi, por todo apoio concedido, tanto em conhecimento quanto em amizade, que me ajudou na realização deste trabalho com mais confiança e segurança.

Akiko, da secretaria do Mestrado de Física, que sempre esteve presente quando precisei, com sua amizade e apoio.

A minha namorada Márcia Marinoci, por todo amor e carinho que têm tido comigo, assim como pela sua presença em todos os momentos nos quais ficamos juntos, tanto nos horas felizes como nas horas mais difíceis.

Aos meus amigos e amigas: Ney, Fernando, Josiane, Eduardo, Francielle e Manoel pela amizade que desenvolvemos ao longo de todo o curso, por todo apoio e confiança.

A todos os colegas e funcionários que não foram mencionados, mas que também não foram esquecidos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>6</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>8</b>
<b>2 Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos</b>	<b>11</b>
2.1 O que são Fluidos Anisotrópicos? . . . . .	11
2.2 Descrição Geral das Fases . . . . .	12
2.3 Classes dos Cristais Líquidos . . . . .	12
2.3.1 Classe Liotrópica . . . . .	13
2.3.2 Classe Termotrópica . . . . .	13
2.4 Fases Líquido Cristalinas . . . . .	13
2.4.1 Fase Nemática . . . . .	13
2.4.2 Fase Colestérica . . . . .	14
2.4.3 Fase Esmética . . . . .	15
2.4.4 Fase Esmética A . . . . .	15
2.4.5 Fase Esmética B . . . . .	16
2.4.6 Fase Esmética C . . . . .	16
2.5 Ordem Orientacional em Meios Nemáticos . . . . .	17
2.5.1 Parâmetro de Ordem Microscópico . . . . .	17
2.5.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico . . . . .	19
2.6 Elementos de Teoria Elástica: Elasticidade de Frank . . . . .	20
2.6.1 Densidade de Energia Elástica . . . . .	20
2.6.2 Constantes Elásticas . . . . .	24
2.7 Energia de Superfície: Ancoramento . . . . .	25
<b>3 Problema de Contorno em Cristais Líquidos Nemáticos</b>	<b>28</b>
3.1 O Problema Variacional . . . . .	28
3.1.1 Ancoramento Forte . . . . .	28
3.1.2 Ancoramento Fraco . . . . .	31

3.2	Problemas com Orientação Uniforme . . . . .	33
3.2.1	Aproximação da Densidade de Energia Elástica . . . . .	33
3.2.2	Célula Híbrida: Ancoramento Forte . . . . .	35
3.2.3	Célula Híbrida: Ancoramento Fraco . . . . .	37
3.3	Problemas com Eixo Fácil Dependente da Posição . . . . .	42
3.3.1	O Problema de Dirichlet . . . . .	42
3.3.2	O Problema Misto . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Soluções Exatas</b>	<b>51</b>
4.1	Distribuição Periódica nos Eixos Fáceis . . . . .	51
4.1.1	Ancoramento Forte . . . . .	52
4.1.2	Ancoramento Fraco . . . . .	55
4.2	Situação Combinada: Ancoramento Forte e Fraco . . . . .	60
4.3	Distorção Periódica Sinusoidal . . . . .	62
4.4	Diferença de Caminho Óptico . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>66</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>68</b>

# Lista de Figuras

2.1	Esquema da fase nemática. . . . .	14
2.2	Textura de uma amostra nemática. . . . .	14
2.3	Estrutura do PAA. . . . .	14
2.4	Estrutura do MBBA. . . . .	14
2.5	Esquema da fase colestérica 1. . . . .	15
2.6	Esquema da fase colestérica 2. . . . .	15
2.7	Textura de uma amostra colestérica. . . . .	15
2.8	Representação da fase esmética A. . . . .	15
2.9	Textura de uma amostra esmética A. . . . .	15
2.10	Representação da fase esmética B. . . . .	16
2.11	Textura de uma amostra esmética B. . . . .	16
2.12	Representação da fase esmética C. . . . .	17
2.13	Textura de uma amostra esmética C. . . . .	17
2.14	Esquema da deformação <i>splay</i> . . . . .	24
2.15	Esquema da deformação <i>twist</i> . . . . .	24
2.16	Esquema da deformação <i>bend</i> . . . . .	24
3.1	Representação esquemática do problema variacional para o caso de ancoramento forte. . . . .	29
3.2	Representação esquemática do problema variacional para o caso de ancoramento fraco. . . . .	31
3.3	Alinhamento de uma célula híbrida para a situação de ancoramento forte. . . . .	36
3.4	Orientação de uma célula híbrida para uma amostra nemática, para $L > d$ : estado homeotrópico. . . . .	39
3.5	Orientação de uma célula híbrida para uma amostra nemática, para $L < d$ : estado distorcido. . . . .	39
3.6	Energia Elástica total de uma célula híbrida em função de $d$ para o caso de ancoramento forte nas duas superfícies (curva pontilhada), ancoramento fraco sobre a parede planar (linha contínua). . . . .	40

3.7	Ângulo do diretor na parede caracterizada pelo eixo fácil $\Theta$ em função da espessura $d$ . . . . .	41
3.8	Energia elástica total por unidade de superfície em função da espessura $d$ . . . . .	41
3.9	Contorno fechado por cima em $x > 0$ . . . . .	45
4.1	Amostra nemática de espessura $d$ , com ângulo $\Theta_0$ na parede superior, e ângulo $\Theta_-(x)$ na parede inferior, de acordo com as condições de contorno. . . . .	52
4.2	Representação do ângulo do diretor para uma amostra nemática na situação de ancoramento forte, para $\Theta_0 = \pi/2$ , $\Theta_1 = \pi/4$ , $\Theta_2 = -\pi/4$ e espessura $d = 10\mu m$ . . . . .	55
4.3	Representação do ângulo de inclinação para uma amostra nemática em ancoramento fraco, para $\Theta_+ = \pi/2$ , $\Theta_1 = \pi/4$ , $\Theta_2 = -\pi/4$ e tamanho da amostra $d = 5\mu m$ , com comprimento de extrapolação $L = 0.5\mu m$ . . . . .	59
4.4	Representação do ângulo de inclinação para uma amostra nemática em ancoramento fraco, para $\Theta_+ = \pi/2$ , $\Theta_1 = \pi/4$ , $\Theta_2 = -\pi/4$ e tamanho da amostra $d = 0.5\mu m$ , com comprimento de extrapolação $L = 0.5\mu m$ . . . . .	59
4.5	O ângulo de inclinação $\theta(x, z)$ vs coordenadas reduzidas $2z/d$ e $x/L$ para $\lambda = L$ . Com $\Theta_+ = \Theta_1 = \pi/2$ . . . . .	64
4.6	O ângulo de inclinação $\theta(x, z)$ vs coordenadas reduzidas $2z/d$ e $x/L$ para $\lambda = 100L$ . Com $\Theta_+ = \Theta_1 = \pi/2$ . . . . .	64
4.7	Diferença de caminho óptico $n_0 R \Delta l / L$ vs espessura reduzida $d/2L$ , para $\lambda = L$ , $\Lambda/2L = 5$ , $\Theta_0 = \pi/4$ , e $\Theta_1 = \pi/2$ . . . . .	65

## Resumo

O perfil exato do ângulo de inclinação para uma deformação do tipo *splay-bend*, em uma amostra de cristal líquido nemático limitada por superfícies inhomogêneas, é determinado na aproximação de uma única constante elástica. O problema de contorno relativo à situação de ancoramento forte, em uma superfície de uma amostra na forma de um bloco de espessura  $d$  (problema de Dirichlet), é analiticamente resolvido na ausência de campos externos. O problema de contorno relacionado à situação de ancoramento fraco (problema Misto) também é resolvido na ausência de campos externos. Os resultados são usados para obter a dependência com a espessura da amostra da diferença de caminho óptico entre os raios ordinários e extraordinários, da qual propriedades físicas da amostra podem ser deduzidas.

## Abstract

The exact tilt angle profiles for splay-bend deformation, in nematic liquid crystal samples limited by inhomogeneous surfaces, are determined in the one-constant approximation. The boundary value problem concerning the situation of strong anchoring at the surfaces of a sample of slab shape of thickness  $d$  (Dirichlet's problem), is analytically solved in the absence of an external uniform field. The boundary value problem concerning the weak anchoring situation (mixed problem) is also exactly solved in the absence of external field. The results are used to obtain the thickness dependence of optical path difference between the ordinary and extraordinary rays, from which the physical properties of the sample can be deduced.

# Capítulo 1

## Introdução

Cristais líquidos nemáticos - que denominaremos por NLC - são fluidos anisotrópicos cujas propriedades físicas dependem da distribuição espacial do campo do diretor,  $\mathbf{n}$ . Este campo vetorial representa, efetivamente, a orientação local média do eixo longo,  $\mathbf{m}$ , dos objetos anisotrópicos que formam o material [1]. Em muitas situações físicas de interesse o diretor pode permanecer em um plano, como no caso das chamadas distorções de *splay-bend* (*splay* = divergência, *bend* = flexão). Nessa situação particular, o diretor pode ser descrito em termos de um único ângulo, o chamado ângulo de *tilt* ou ângulo de inclinação, ou, simplesmente, ângulo do diretor [2].

A determinação do campo do diretor, ou do ângulo de inclinação, é feita por meio da teoria elástica contínua [3, 4, 5, 6]. Em sua versão mais simples, essa abordagem estabelece que as deformações permitidas no meio nemático ocorrem em escalas de comprimento que são, normalmente, muito maiores que as dimensões moleculares típicas. Nesse caso, é possível definir uma densidade de energia elástica que é quadrática nas deformações - o que constitui uma extensão da Lei de Hooke para um meio anisotrópico. Na ausência de campos externos, o diretor  $\mathbf{n}$  depende do tratamento que é feito sobre as superfícies que limitam a amostra contendo o fluido nemático. Dependendo desse tratamento é possível que as inomogeneidades dele decorrentes influenciem a orientação do NLC. Esse fato tem implicações cruciais, pois possibilita o controle da orientação por meio de técnicas de tratamento de superfície. Desse modo, problemas envolvendo o efeito dessas inomogeneidades sobre a orientação molecular despertam interesse tanto no que se refere à física básica envolvida, quanto no que tange às possíveis aplicações tecnológicas desses sistemas.

De fato, o alinhamento de NLC por superfícies espacialmente inomogêneas tem sido analisado desde o trabalho pioneiro de Berreman [7], que investigou

o problema da orientação molecular de um meio limitado por uma superfície que apresentava ondulações periódicas com ancoramento forte. Desde então, a influência de superfícies inhomogêneas sobre a orientação molecular em amostras nemáticas tem sido analisada por diversos autores no contexto da teoria da elasticidade de Frank-Oseen [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Recentemente, um modelo analítico completo para a determinação do perfil do ângulo do diretor foi proposto [15] nas hipóteses de ancoramento fraco e forte. Aquela análise foi motivada pela necessidade de se melhorar a definição de energia de superfície [14] numa descrição contínua, e para conectar a energia de ancoramento experimentalmente detectada com a distribuição aleatória dos eixos fáceis. A mesma análise foi depois desenvolvida para descrever as paredes de orientação induzidas por variações agudas no tratamento da superfície [16].

Nos últimos anos, tem crescido a importância de um entendimento completo do alinhamento de NLC por meio de superfícies tratadas com certos padrões (controláveis) em vista, principalmente, das aplicações práticas [17]. De particular interesse nesse contexto é a investigação de orientações multiestáveis e o seu papel na redução do consumo de energia elétrica em dispositivos eletrônicos fabricados com os cristais líquidos [18]. Nesses sistemas, o tratamento estruturado e controlável do substrato representa o aspecto chave para o desempenho do dispositivo. Efetivamente, controlar o tratamento da superfície é crucial para o desempenho de dispositivos baseados em NLC e revela-se de grande importância para o entendimento da orientação molecular de amostras de NLC [19, 20, 21].

Neste trabalho, o modelo proposto na Ref. [15] é usado como ponto de partida para se determinar os perfis exatos do ângulo de inclinação no caso de uma geometria favorecendo distorções de tipo *splay-bend*, para uma amostra de espessura  $d$ , limitada por duas superfícies planas e, em princípio, tratadas. Isso é feito para o caso de ancoramento forte e na ausência de campo elétrico aplicado, e para o caso de ancoramento fraco, também na ausência de campo aplicado. O caso de ancoramento forte representa, do ponto de vista matemático, o chamado problema de Dirichlet. Esse problema foi resolvido há pouco mais de uma década [15], mas aqui uma nova estratégia é utilizada para abordá-lo. Já o caso de ancoramento fraco – que do ponto de vista matemático representa o chamado problema misto ou intermediário – tinha sido resolvido de maneira aproximada [15, 16], mas aqui é resolvido de maneira exata, pela primeira vez na literatura de cristais líquidos, na aproximação de uma única constante elástica e usando uma aproximação parabólica para energia de superfície.

Efetivamente, essas soluções exatas são todas apresentadas em termos de propagadores – determinados explicitamente nos dois problemas de contorno

gerais subjacentes à abordagem - e levando-se em conta a possibilidade de inhomogeneidades no tratamento da superfície. Mais precisamente, as soluções exatas são obtidas no caso geral de uma distribuição de eixos fáceis espacialmente dependente sobre as superfícies. Essas soluções exatas podem ser diretamente empregadas para se estabelecer, de forma fechada, a dependência com a espessura da diferença de caminho óptico em amostras reais. Essa quantidade é de grande importância para a análise do sistema todo, pois pode ser determinada experimentalmente com relativamente poucos recursos laboratoriais.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira. O Capítulo 2 é dedicado a uma apresentação geral das características dos NLC: como se classificam e quais as suas fases. Serão abordados alguns conceitos sobre parâmetro de ordem, definido para descrever o grau de ordenamento em amostras nemáticas, tanto para o parâmetro microscópico (escalar) quanto macroscópico (tensorial). Também será apresentado um resumo da teoria elástica, essencial para a compreensão de qualquer problema em cristais líquidos, e também um estudo das descrições de energia de superfície e a representação do diretor  $\mathbf{n}$  na interface da amostra. No Capítulo 3, um tratamento de técnicas variacionais, que são empregadas na análise de problemas de contorno para as situações de ancoramento forte e fraco em cristais líquidos, será apresentado. Em seguida, algumas ilustrações de problemas envolvendo orientação uniforme nas superfícies e com distribuições de eixos fáceis dependentes da posição (problema de Dirichlet e problema misto, respectivamente), serão discutidas de modo a ilustrar o emprego dessas técnicas. No Capítulo 4, serão determinadas soluções exatas para alguns problemas físicos e apresentados exemplos que ilustram essas soluções, tais como a distribuição periódica nos eixos fáceis, uma situação que combina ancoramento forte e fraco e uma distribuição sinusoidal em uma das superfícies da amostra. Por último, será mostrado como se conectam os resultados exatos com as quantidades experimentais observadas, como a diferença de caminho óptico. As conclusões gerais e algumas possíveis extensões deste trabalho serão discutidas no Capítulo 5.

## Capítulo 2

# Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos

Apresentaremos, neste capítulo, algumas características dos cristais líquidos e como se classificam. Introduziremos os conceitos de parâmetro de ordem, tanto macroscópico quanto microscópico. Faremos também um breve resumo sobre Teoria Elástica, necessária ao entendimento de diversos problemas que envolvam cristais líquidos. Por último, falaremos sobre a proposta mais comum para a descrição da energia de superfície e do ordenamento molecular pela superfície (ancoramento).

### 2.1 O que são Fluidos Anisotrópicos?

Neste trabalho o termo *anisotrópico* será muito discutido. Portanto, devemos definir seu significado para que o leitor possa melhor compreender o trabalho.

Anisotropia é uma característica do material tal que as moléculas que o compõem ocupam uma posição média muito específica e a ordem orientacional dessas moléculas é extremamente relevante. Significa que as características físicas deste material dependem em especial da direção em que uma determinada medida é executada. Uma explicação melhor para esse caso pode ser encontrada quando tentamos medir, por exemplo, o índice de refração de um fluido: dependendo da direção em que realizemos a medida, podemos obter resultados diferentes.

Logo, concluímos que fluidos anisotrópicos são sistemas que possuem essa característica, como é o caso dos cristais líquidos. Entretanto, a anisotropia

não é tão comum na natureza; tomemos como exemplo a água, a acetona e o álcool, assim como suas varias composições etílicas. Pelo fato de a força atrativa entre as moléculas desses materiais ser muito fraca, elas desenvolvem um movimento aleatório, não permitindo uma boa proximidade umas com as outras, conseqüentemente não havendo preferência orientacional. Nesse caso não importaria a direção em que uma determinada medida fosse executada, o resultado obtido seria sempre o mesmo. A esses materiais chamamos de *isotrópicos*.

## 2.2 Descrição Geral das Fases

Existem diferentes fases que caracterizam a matéria, embora somente três fases particulares estejam no vocabulário do leigo: fase sólida, fase líquida e fase gasosa. Na *fase sólida*, o volume e a forma são bem definidos, as forças de interação entre as moléculas são muito intensas, as moléculas apresentam apenas movimento vibracional e sua forma é praticamente incompressível e deformável. Na *fase líquida*, o volume também é bem definido com sua forma sendo determinada pelo recipiente que as contém, as forças de interação entre as moléculas são menos intensas que na fase sólida, as moléculas apresentam movimento vibracional, rotacional e translacional (o movimento translacional é aquele que caracteriza o fenômeno de escoamento) e sua forma é praticamente incompressível, mas facilmente deformável. E na *fase gasosa*, o volume e a forma não são bem definidos (são determinadas pelo recipiente que as contém), as forças de interação entre as moléculas são praticamente nulas, as moléculas apresentam movimento vibracional, rotacional e translacional e sua forma é facilmente compressível.

Nosso alvo de estudo é na verdade uma fase intermediária da matéria, em que as moléculas têm uma intensa ordem orientacional, tornando-os materiais anisotrópicos. Esta fase intermediária chama-se *Mesofase*, mas também é conhecida como *Cristal Líquido*, e pode ser encontrada entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico.

Vale a pena destacar que, embora esta fase *líquido - cristalina* seja, como vimos, anisotrópica, as moléculas não se dispõem periodicamente nas três direções como nos sólidos. Portanto, cristais líquidos, na verdade, não são cristais!

## 2.3 Classes dos Cristais Líquidos

Nesta seção apresentaremos a diferença entre duas classes de cristais líquidos bastante conhecida, termotrópica e liotrópica. Em outras palavras, expressaremos como ocorre a transição de fase em cada classe, suas características, sua composição química, sua concentração e quais suas principais fases.

### 2.3.1 Classe Liotrópica

É quando o cristal líquido pertence a uma classe em que a maneira de induzir a transição de fase é tanto pela "variação de temperatura" quanto pela "concentração do composto". Além disso, são sistemas constituídos por uma mistura de solvente com moléculas anfífilas (grupo de átomos que têm afinidade elétrica com o solvente). Estas moléculas podem possuir cabeça "hidrofóbica" (que é repelida pela água) e uma cadeia carbônica "hidrofílica" (que é atraída pela água). Os cristais líquido liotrópicos apresentam três mesofases: *fase hexagonal* (caracterizada por uma elevada concentração de solução, nos quais as moléculas anfífilas, de forma cilíndricas, formam uma estrutura hexagonal), *fase cúbica* (caracterizada por uma menor concentração de solução que a "hexagonal", nos quais as moléculas formam uma estrutura cúbica), e a *fase lamelar* (caracterizada por uma baixa concentração de solução, nos quais as moléculas formam uma bicamada preenchida por solvente).

### 2.3.2 Classe Termotrópica

Um cristal líquido pertence a essa classe quando a maneira de induzir uma transição de fase é por meio da "variação de temperatura". Os cristais líquidos termotrópicos são formadas por moléculas orgânicas com estrutura geométrica bem explicitada. Suas aplicações, do ponto de vista tecnológico, devem ser levados em conta, pois são importantes na fabricação de sensores de pressão e temperatura, e também em mostradores digitais eletro - ópticos. Os cristais líquido termotrópicos apresentam três mesofases: fase nemática, fase colestérica e fase esmética.

## 2.4 Fases Líquido Cristalinas

Veremos, agora, algumas fases líquido - cristalinas que caracterizam os cristais líquidos termotrópicos, como mencionado na seção anterior.

### 2.4.1 Fase Nemática

Tem como característica a ordem orientacional das moléculas. Os centros de massas das moléculas estão dispostos de maneira aleatória. A direção do

alinhamento molecular é dada por um "vetor diretor"  $\mathbf{n}$ ; além disso, essas moléculas têm como característica marcante sua forma alongada e extremidades flexíveis, como pode se visto nas figuras (2.1) e (2.2)<sup>1</sup>:

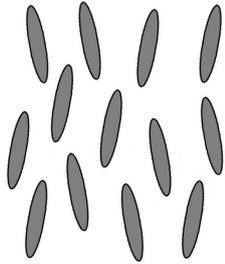


Figura 2.1: Esquema da fase nemática.

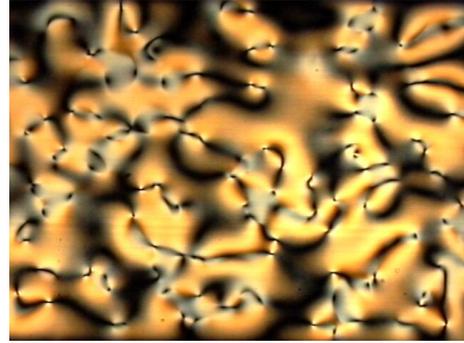


Figura 2.2: Textura de uma amostra nemática.

Podemos citar como compostos nematogênicos o PAA (p-azoxyanisole) cuja molécula têm 20 Å de comprimento e 5 Å de diâmetro, e cuja fase nemática pode ser observada na temperatura entre 116<sup>o</sup>C e 135<sup>o</sup>C, e o MBBA, com dimensões semelhantes e com a fase nemática podendo ser observada entre 20<sup>o</sup>C e 47<sup>o</sup>C. Como pode ser visto nas estruturas químicas (2.3) e (2.4):

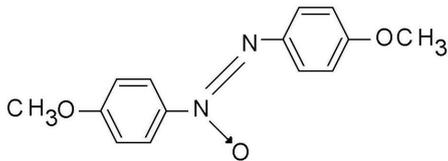


Figura 2.3: Estrutura do PAA.

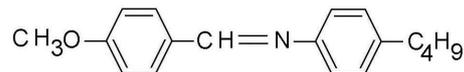


Figura 2.4: Estrutura do MBBA.

## 2.4.2 Fase Colestérica

Fase do cristal líquido em que o diretor assume uma forma helicoidal, como vemos na representação das figuras (2.5), (2.6), (2.7)<sup>1</sup> a seguir.

Nesta fase, termodinamicamente falando, a energia "oriunda" da torção é pequena comparada com a energia de alinhamento das moléculas.

<sup>1</sup>Textura cedida gentilmente pelo Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá

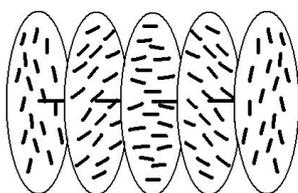


Figura 2.5: Esquema da fase colestérica 1.

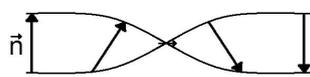


Figura 2.6: Esquema da fase colestérica 2.

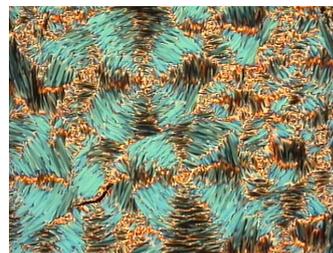


Figura 2.7: Textura de uma amostra colestérica.

### 2.4.3 Fase Esmética

Ocorre quando as moléculas se dispõem em camadas, podendo-se agrupar de diversas formas diferentes. Há uma grande variedade de fases esméticas. Mencionaremos apenas as mais comuns,

#### 2.4.4 Fase Esmética A

Nesta fase, as moléculas encontram-se arranjadas em camadas de espessuras mais ou menos iguais. A ordem molecular é superior a da fase nemática, pois tem-se aqui uma dimensão, como pode ser visto nas figuras (2.8) e (2.9)<sup>2</sup>.

Em cada camada as moléculas se comportam como um líquido bidimensional, não exibindo ordem "posicional" de longo alcance. E não há nenhuma correlação entre as camadas, podendo uma deslizar sobre a outra.

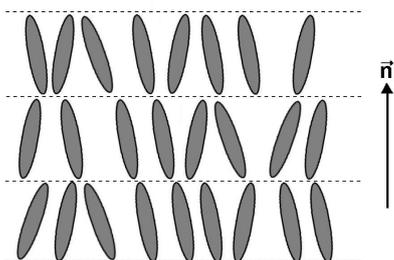


Figura 2.8: Representação da fase esmética A.

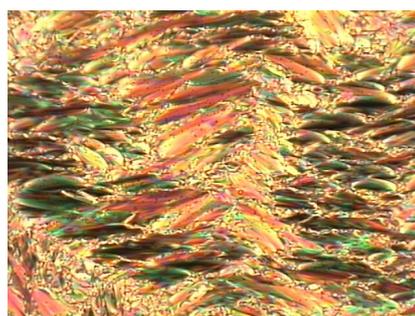


Figura 2.9: Textura de uma amostra esmética A.

<sup>2</sup>Textura cedida gentilmente pelo Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá

### 2.4.5 Fase Esmética B

Nesta fase o diretor  $\mathbf{n}$  é ortogonal as camadas moleculares, como na esmética A. A diferença é que agora existe uma correlação de longo alcance entre as "moléculas" nas camadas, formando uma rede hexagonal, como pode-se visualizar nas figura (2.10) e (2.11)<sup>3</sup>:

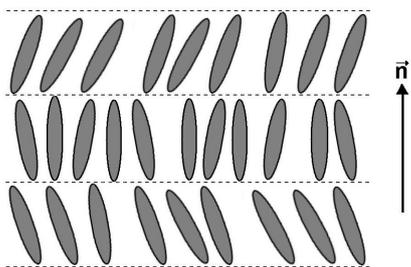


Figura 2.10: Representação da fase esmética B.

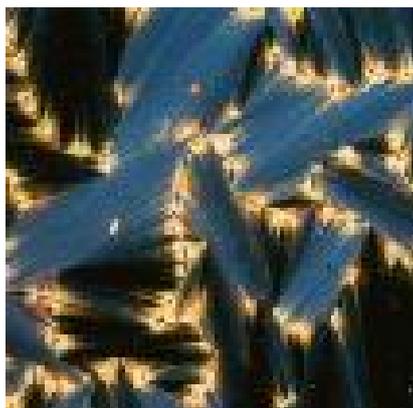


Figura 2.11: Textura de uma amostra esmética B.

Existe também, além da ordem bidimensional, uma correlação entre as "camadas" moleculares de longo alcance, caracterizando esta fase esmética B como um cristal. O sistema é uniaxial (eixos longos das moléculas apontam na direção ortogonal as camadas).

Percebe-se, na figura, a correlação de longo alcance entre as moléculas na direção do diretor  $\mathbf{n}$  diferente da fase esmética A. O ângulo de inclinação que aparecerá entre as moléculas e o diretor  $\mathbf{n}$  só possui correlação de curto alcance.

### 2.4.6 Fase Esmética C

Nesta fase, as moléculas possuem um ângulo de inclinação com relação à normal ao plano que as contém. Por isso, a espessura das camadas é menor que a das moléculas. Nessa configuração, sendo o diretor  $\mathbf{n}$  inclinado, temos a demonstração de um sistema biaxial, como pode ser visto nas figuras (2.12) e (2.13)<sup>3</sup>:

<sup>3</sup>Textura obtida pelo site <http://www.lci.kent.edu/lcphotosneubert.html>

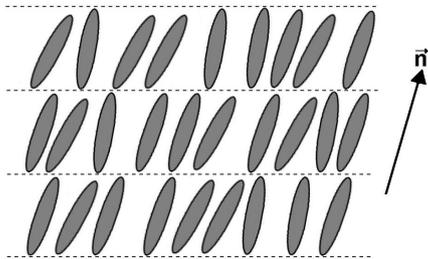


Figura 2.12: Representação da fase esmética C.



Figura 2.13: Textura de uma amostra esmética C.

Conclui-se, então, que a fase esmética C é mais organizada que a esmética A, ocorrendo em temperaturas muito mais baixas.

## 2.5 Ordem Orientacional em Meios Nemáticos

Para que a orientação molecular em meios nemáticos possa ser estudada é preciso estabelecer um modelo de simetria e de comportamento para essas moléculas. Foi visto, nas seções anteriores, que as moléculas de um cristal líquido nemático têm a forma alongada, como se fossem bastões rígidos. Assim, é perfeitamente possível abordar esse caso como possuindo uma simetria cilíndrica, em que os centros de massa das moléculas estão dispostos aleatoriamente, mas mantêm um relevante grau de alinhamento. Nesta seção, iremos abordar o parâmetro de ordem que pode ser definido para descrever o grau de ordenamento nesses cristais líquidos nemáticos, tanto macroscopicamente, quanto microscopicamente.

### 2.5.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

Para estudar a ordem microscópica, vamos tomar as moléculas dos cristais líquidos nemáticos, como foi definido no início dessa seção, caracterizando simetria cilíndrica, com o diretor  $\mathbf{n}$  coincidindo com o eixo  $z$ , no sistema cartesiano.

Assim sendo, vamos definir  $f$  como sendo uma função distribuição, de modo que  $f(\theta, \phi)d\Omega$  nos dê a probabilidade de se encontrarem moléculas na

direção  $(\theta, \phi)$  em função de um determinado ângulo sólido. Mas como já foi dito, a fase nemática possui uma simetria cilíndrica, e por isso

$$f = f(\theta).$$

Além disso, é importante ressaltar que  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  são equivalentes, portanto

$$f(\theta) = f(\pi - \theta), \quad (2.1)$$

onde  $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$ , está de acordo com a equivalência mencionada. Por esse motivo, não é possível relacionar o parâmetro de ordem da fase em que o sistema se encontra, com seu caráter dipolar. Logo, a solução foi definir esse parâmetro a partir das características quadrupolares do meio [22]. Ou seja,

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

onde  $S$  define o alinhamento médio das moléculas, sendo conhecido como parâmetro de ordem escalar e  $\theta$  é o ângulo formado entre o eixo longo da molécula e o diretor  $\mathbf{n}$ . Este parâmetro será empregado na abordagem microscópica dos problemas de ordenamento em meios nemáticos.

Quando queremos analisar a ordem orientacional em meios nemáticos, sabemos que para  $\theta = 0$ , uma única direção será provável, isto é,  $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 1$ , que aplicando na equação (2.2) implica que o parâmetro de ordem  $S \approx 1$ , que representa uma orientação perfeita.

Entretanto, o resultado é bem diferente quando analisamos amostras isotrópicas. Neste caso, as moléculas podem estar orientadas em qualquer direção. Tomemos agora

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \int \cos^2 \theta \frac{d\Omega}{4\pi},$$

em que,  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ , é o ângulo sólido. Usando isto na integral acima teremos

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3},$$

e aplicando esse resultado na equação (2.2), obtém-se que  $S = 0$ , que representa uma desordem orientacional como era esperado para a fase isotrópica.

## 2.5.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Sabemos que cristais líquidos são substâncias anisotrópicas, motivo pelo qual agora, empregaremos tensores para representar grandezas físicas como índice de refração, susceptibilidade magnética ou susceptibilidade dielétrica [23]. Para podermos ter uma quantidade macroscópica que relacione o grau de ordem na orientação molecular, devemos escolher um parâmetro de ordem que se anule na fase isotrópica. Temos então o tensor

$$Q_{mn} = \chi_{mn} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \sum_j \chi_{jj}, \quad (2.3)$$

onde o tensor susceptibilidade magnética  $\chi_{mn}$  é definido por

$$\chi_{mn} = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

em que  $\chi_{\perp}$  e  $\chi_{\parallel}$  se referem as direções perpendiculares e paralelas ao eixo de simetria.

Na expressão (2.3), temos

$$\sum_j \chi_{jj} = \chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33} = \chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}.$$

Portanto, fazendo separadamente para cada termo específico de  $Q_{mn}$  teremos

$$Q_{11} = \chi_{\perp} - \frac{1}{3} (\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = -\frac{1}{3} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}), \quad (2.5)$$

em que podemos definir  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = \delta\chi$ , como sendo a anisotropia de permissividade dielétrica. Isso se aplica aos demais termos de  $Q_{mn}$ , logo temos

$$Q_{11} = -\frac{1}{3}\delta\chi, \quad Q_{22} = -\frac{1}{3}\delta\chi \quad \text{e} \quad Q_{33} = \frac{2}{3}\delta\chi.$$

Temos agora, uma nova forma de representar a equação (2.3) aplicando os resultados obtidos acima, que nos dá

$$Q_{mn} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\delta\chi & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\delta\chi & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\delta\chi \end{pmatrix} = \frac{2}{3} \delta\chi \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

onde o tensor acima se anula na fase isotrópica, em que  $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$ , pois a matriz, além de simétrica, possui traço zero. O termo  $\frac{2}{3} \delta\chi$  é conhecido como a magnitude do tensor  $Q_{mn}$ .

É preciso também definir um parâmetro de ordem, que pode alcançar um valor máximo. Podemos escrever

$$Q_{mn} = \frac{\delta\chi}{\delta\chi_{max}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\delta\chi & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta\chi & 0 \\ 0 & 0 & \delta\chi \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

onde  $Q$  é uma constante de normalização, que também é conhecida como o inverso do valor máximo da anisotropia. Assim, podemos escrever esse tensor de outra forma

$$Q_{mn} = Q \left( \chi_{mn} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \sum_j \chi_{jj} \right). \quad (2.8)$$

Esse tensor têm todas as qualidades que queríamos, pois se anula na fase isotrópica, e pode atingir valor máximo igual a 1 nas fases menos simétricas.

Contudo, é possível relacionar o parâmetro de ordem microscópico (escalar) com o de ordem macroscópico (tensorial). Sendo assim, podemos reescrever o tensor (2.8) como

$$Q_{mn} = \frac{3}{2} S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{mn} \right), \quad (2.9)$$

isso só é possível porque podemos relacionar a susceptibilidade magnética macroscópica com a susceptibilidade magnética molecular por meio de aproximações adequadas [1].

## 2.6 Elementos de Teoria Elástica: Elasticidade de Frank

### 2.6.1 Densidade de Energia Elástica

Devemos considerar aqui o parâmetro de ordem escalar como sendo espacialmente constante, e assim obtemos uma expressão para densidade de energia elástica de um cristal líquido nemático em termos da primeira derivada espacial do diretor, ou seja, em termos da quantidade  $n_{i,j}$  onde

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}.$$

Caso o diretor seja independente da posição, o meio não é distorcido, e nesse caso a densidade de energia elástica é mínima e será indicada aqui por  $f_0$ . Caso o meio seja distorcido, aparece uma densidade de energia elástica indicada aqui por  $f$  com o diretor sendo  $\vec{n}(\vec{r})$  em que  $n_{i,j} \neq 0$ . Neste cálculo vamos admitir que a primeira derivada espacial  $\vec{n}(\vec{r})$  seja suficiente para descrever o estado distorcido, ou seja:

$$f = f(n_{i,j}). \quad (2.10)$$

Logo, se essa derivada for bem pequena, podemos desenvolver  $f$  em uma série de potência de  $n_{i,j}$ , como apontado anteriormente, e por isso  $f$  pode ser escrita como

$$f(n_{i,j}) = f_0 + \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots \quad (2.11)$$

Em (2.11) introduzimos a convenção de soma sobre índices repetidos e, além disso, as quantidades

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 &= L_{ij}, \\ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 &= K_{ijkl}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

que são chamados de tensores elásticos. Logo, tem-se que

$$\begin{aligned} f(n_{i,j}) &= f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2!} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} + \mathcal{O}(3), \\ &= f_0 + f_1 + f_2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Podemos decompor  $L_{ij}$  e  $K_{ijkl}$  em termos das componentes de  $\mathbf{n}$ , delta de kronecker  $\delta_{ij}$  e o tensor anti-simétrico de Levi-Civita  $\varepsilon_{ijk}$ . Primeiramente, para  $L_{ij}$  temos

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \varepsilon_{kij}, \quad (2.14)$$

onde  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  são constantes desconhecidas. Como se trata de um meio nemático, as direções  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  são equivalentes; logo,  $f$  deve ser invariante frente a essa operação de troca de sinal de  $\mathbf{n}$ . Portanto,  $L_1 = L_2 = 0$ . Assim

$$L_{ij} = L_3 n_k \varepsilon_{kij}, \quad (2.15)$$

mas sabendo que  $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \varepsilon_{kij} \hat{e}_i \vec{\nabla}_j A_k$  tem-se

$$L_3 n_k \varepsilon_{kij} \vec{\nabla}_j n_i = -L_3 n_k (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = -L \vec{n} (\vec{\nabla} \times \vec{n})_k. \quad (2.16)$$

O coeficiente  $L$  é diferente de zero para o cristal líquido colestérico, porque, nessa fase, há deformação espontânea no estado fundamental, isto é  $L \neq 0$ .

Agora decompondo o tensor  $K_{ijkl}$ , obtemos:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_l \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) \\ &+ K_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_j \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ &+ K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

logo, usando (2.11),  $f_2$  será reescrita na forma.

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} n_{i,j} n_{k,l} \left\{ K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_l \delta_{kl} \right. \\ &+ n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K_4 \frac{1}{2} (n_i n_j \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ &+ K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} \left. \right\}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Como  $\mathbf{n}$  é um vetor unitário de modo que  $n_i n_i = 1$ , teremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{2} n_i n_i \right) &= \frac{1}{2} \left( n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} + \frac{\partial n_i}{\partial x_j} n_i \right) = 0 \\ n_i n_{i,j} &= 0. \end{aligned}$$

Portanto, os termos com  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  não contribuem para  $f$ . Logo,

$$\begin{aligned} f_2 &= K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} \\ &+ K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Deve-se reescrever esses termos em notação vetorial:

$$\begin{aligned} K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} &= K_5 [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_6 \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\ K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_7 n_{k,j} n_{k,j} \\ K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} &= K_8 n_{l,j} n_{j,l}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Portanto, tem-se

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} K_5 [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_6 \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\ &+ \frac{1}{2} K_7 n_{k,j} n_{k,j} + \frac{1}{2} K_8 n_{l,j} n_{j,l}. \end{aligned}$$

Usando as simplificações:

$$\begin{aligned} n_{k,j} n_{k,j} &= n_{k,j} n_{j,k} + [\vec{n} (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ n_{k,j} n_{j,k} &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 - \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})], \end{aligned}$$

obtém-se

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2}K_5[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2}K_6(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_7\{(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\ &- \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})] + [\vec{n} (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ &+ [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2\} + \frac{1}{2}K_8\{(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\ &- \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]\}. \end{aligned}$$

ou, em forma mais compacta,

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2}(K_6 + K_7 + K_8)(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_7[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ &+ \frac{1}{2}(K_5 + K_7)\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \\ &- (K_7 + K_8)\vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Fazendo agora:

$$(K_6 + K_7 + K_8) = K_{11}, \quad K_7 = K_{22}, \quad (K_5 + K_7) = K_{33} \quad \text{e} \quad K_8 = K_{24}$$

e substituindo em (2.21), obtém-se a *densidade de energia elástica de Frank*

$$\begin{aligned} f_{Frank} &= \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ &+ \frac{1}{2}K_{33}[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ &- (K_{22} + K_{24})\vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Esta equação é o ponto de partida para todo o estudo das contribuições elásticas nos cristais líquidos [4].

## 2.6.2 Constantes Elásticas

Vimos, na subseção anterior, que a equação (2.22) apresenta uma série de constantes  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  e  $(K_{22} + K_{24})$  que podemos relacionar respectivamente a quatro tipos de deformações: deformação *splay* (divergência), que é resultado de um ancoramento planar com duas superfícies que formam um ângulo  $\phi$  entre elas; deformação *twist* (torção), que resulta de um ancoramento planar entre duas superfícies paralelas, mas que formam um ângulo  $\theta$  entre seus eixos; deformação *bend* (flexão), que é resultado de um ancoramento homeotrópico com duas superfícies que também formam um certo ângulo  $\phi$ . Por último, comparece também a deformação *saddle - splay* que, conforme o teorema de Gauss, é uma contribuição de superfície já que é o coeficiente de uma divergência na equação (2.22). Veja abaixo as três primeiras deformações mais conhecidas:

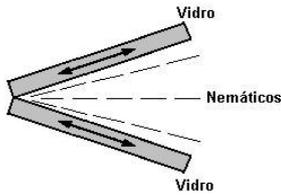


Figura 2.14: Esquema da deformação *splay*.

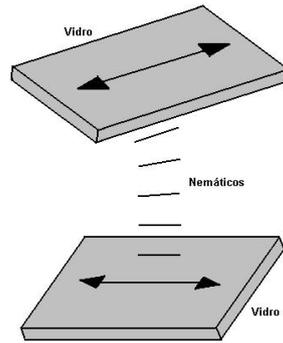


Figura 2.15: Esquema da deformação *twist*.

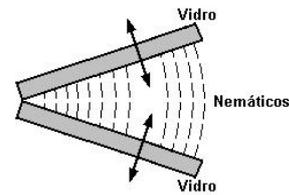


Figura 2.16: Esquema da deformação *bend*.

Estas constantes, que mencionamos, são chamadas de *constantes elásticas*, elas são positivas, têm dimensões de energia por unidade de comprimento e dependem da temperatura. Além disso, são análogas às constantes elásticas de Hooke para meios anisotrópicos. Estas constantes elásticas tiveram seus valores medidos experimentalmente em épocas diferentes e também por autores diferentes. Para as duas amostras nematogênicas conhecidas, tanto para a amostra de MBBA, [24 - 36] quanto para a amostra de PAA (p-azoxyanisole), [37, 38, 39], que foram apresentadas nas seções anteriores, terão seus valores demonstrados nas duas tabelas a seguir.

Constantes elásticas em unidades de ( $10^{-7} dyn$ )				
$T(^{\circ}C)$	$K_{11}$	$K_{22}$	$K_{33}$	Razão
22	5.8		7	$K_{33}/K_{11} \cong 1.25 \pm 0.05$
$\sim 24$		3.8		
22	$6.2 \pm 0.6$		$8.6 \pm 0.4$	
22			$7.3 \pm 1.5$	
22		$3.4 \pm 0.3$	$8 \pm 0.8$	
22		$3.34 \pm 0.04$		
22	$5.3 \pm 0.5$	$2.2 \pm 0.7$	$7.45 \pm 1.1$	$K_{33}/K_{11} = 1.4 \pm 0.2$
25	3.5			
22		3.35		
23			8.1	$K_{33}/K_{11} = 1.38$
23				$K_{33}/K_{11} = 2.89$
24			$7.2 \pm 1$	
26	$3.2 \pm 1$		$6.1 \pm 1$	$0.85 < K_{33}/K_{11} < 1.4$
22				$K_{33}/K_{11} = 1.16 \pm 0.05$
$23.5 \pm 0.5$	3.88		4.66	

Tabela 2.1: Constantes Elásticas para uma amostra nematogênica MBBA

Para uma amostra nemática PAA tem-se

Constantes elásticas em unidades de ( $10^{-7} dyn$ )			
$T(^{\circ}C)$	$K_{11}$	$K_{22}$	$K_{33}$
120	5.0	3.8	10.1
125	4.5	2.9	9.5
129	3.85	2.4	7.7
120	7.01	4.26	-
124.9	6.06	3.7	-
130	4.84	2.89	-
129	-	$3.1 \pm 0.6$	-

Tabela 2.2: Constantes Elásticas para uma amostra nematogênica PAA (p-azoxyanisole)

## 2.7 Energia de Superfície: Ancoramento

A interação que ocorre entre as moléculas e a interface que as separam de um outro meio, isso é, a parede, e também a interação que ocorre entre as

próprias moléculas, podem definir a representação do diretor  $\mathbf{n}$  sobre essa interface. Esse processo de definição do diretor pode ser induzido pelo preparo antecipado destas paredes, como por exemplo, empregando-se técnicas que consistem em esfregar as paredes para enrugá-las ou alisá-las, conforme seu objetivo, ou técnicas que consistem em um tratamento físico-químico, que no final das contas também têm a mesma finalidade.

A orientação que a interface impõe as moléculas do cristal líquido é chamada de ancoramento. Podemos ter duas situações distintas para esse ancoramento: forte e fraco. Quando o ancoramento é forte, o tratamento que a parede sofreu, faz com que as moléculas fiquem fixas nessa parede, isso é, a energia de ancoramento é infinita. Já no ancoramento fraco, a orientação da molécula com relação ao eixo da superfície não é bem definida, pois ao contrário do ancoramento forte, temos uma energia de ancoramento finita que chamamos de  $W$  e um comprimento de extrapolação relevante. Nesse caso, o volume da amostra de cristal líquido também pode interferir na orientação das moléculas na parede.

Há uma forma fenomenológica que vem sendo empregada ao longo dos anos, e que esta de acordo com às observações experimentais. Esta forma de energia de superfície foi proposta por Rapini e Papoular em 1969 [40].

Nesta proposta, foi suposto que as moléculas de cristais líquidos nemáticos (como é o caso que será estudado neste trabalho), façam um ângulo com a parede em relação a direção em que essas moléculas "preferem" permanecer. A essa direção chamamos de eixo fácil e o denotamos por  $\vec{n}_0$ . É perfeitamente plausível supor que essa energia de superfície seja proporcional a  $(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2$ , onde o fato dessa grandeza estar elevada ao quadrado é explicado pela simetria na troca  $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ , já discutida anteriormente. Logo, essa energia de superfície é proposta como sendo

$$F_s = -\frac{1}{2} W (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2, \quad (2.23)$$

onde  $W$  como já vimos, é nosso parâmetro fenomenológico que chamamos de energia de ancoramento. O termo  $(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)$ , na verdade, nos dá o ângulo entre  $\vec{n}$  e  $\vec{n}_0$  que fica como

$$F_s = -\frac{1}{2} W \cos^2(\theta_s),$$

e que pode ser escrita na forma

$$F_s = -\frac{1}{2} W + \frac{1}{2} W \sin^2(\theta_s).$$

Entretanto, o primeiro termo dessa equação não tem nenhuma relevância

com o estudo, pois não depende de  $\theta_s$ . Além disso, para pequenos ângulos temos que  $\sin(\theta_s) = \theta_s$ . Assim

$$F_s = \frac{1}{2} W (\theta - \Theta)^2. \quad (2.24)$$

Esta é a chamada aproximação parabólica para a energia de superfície. Vale a pena ressaltar que essa equação (2.24) não é válida para qualquer caso, como por exemplo, quando uma amostra nemática é submetida a intensos campos magnéticos ou elétricos. Entretanto, quando os campos que atuam nessa amostra são pequenos, essa forma de energia costuma ser utilizada.

# Capítulo 3

## Problema de Contorno em Cristais Líquidos Nemáticos

Neste capítulo apresentamos um resumo das técnicas variacionais que são empregadas na análise de problemas de contorno em cristais líquidos nemáticos. As duas situações mais comumente encontradas são as de ancoramento forte e fraco e são aqui analisadas com um certo detalhe. Para ilustrar o uso dessas técnicas, consideramos inicialmente um problema envolvendo orientação uniforme nas superfícies. A parte final do capítulo é dedicada aos problemas envolvendo uma distribuição de eixos fáceis que depende da posição sobre a superfície.

### 3.1 O Problema Variacional

#### 3.1.1 Ancoramento Forte

A energia elástica de uma amostra de volume  $V$ , cuja densidade de energia elástica é  $f$ , é dada por

$$F = \int f \cdot dV = \int f \cdot dx \, dy \, dz.$$

O princípio variacional estabelece que  $\delta F = 0$ , i.e., que a configuração de equilíbrio para o sistema em consideração é tal que  $F$  seja estacionária. Consideremos o esquema ilustrado na figura (3.1).

O funcional  $F$  tem por imagem um conjunto de números reais. Para o nosso caso em particular,  $F$  será uma função de  $\theta(z)$ , dada por

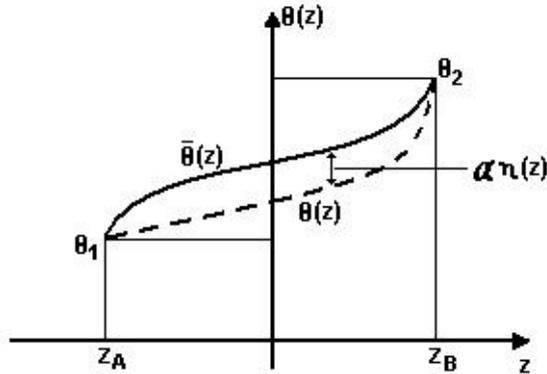


Figura 3.1: Representação esquemática do problema variacional para o caso de ancoramento forte.

$$F[\theta(z)] = \int_{z_A}^{z_B} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz, \quad (3.1)$$

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

$$\delta\theta(z) = \theta(z) - \bar{\theta}(z) \quad \text{em que} \quad \delta\theta(z_A) = \delta\theta(z_B),$$

onde  $\bar{\theta}(z)$  é uma função que minimiza a equação (3.1) e satisfaz a condição ilustrada abaixo:

$$\theta(z_A) = \theta\left(z = -\frac{d}{2}\right) = \theta_1 \quad \text{e} \quad \theta(z_B) = \theta\left(z = \frac{d}{2}\right) = \theta_2. \quad (3.2)$$

Agora substituiremos nosso  $\theta(z)$  por

$$\theta(z) = \bar{\theta}(z) + \alpha \eta(z), \quad (3.3)$$

em que  $\alpha$  é um parâmetro pequeno e  $\eta(z)$  é uma função bem comportada tal que

$$\eta(z_A) = \eta(z_B) = 0.$$

Queremos o valor mínimo da função ordinária  $F[\theta(z)]$ , com parâmetro  $\alpha$ , i.e., escrevemos

$$\begin{aligned}
\left. \frac{dF[\theta(z)]}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} &= \left. \frac{d}{d\alpha} \int_{z_A}^{z_B} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz \right|_{\alpha=0} \\
&= \int_{z_A}^{z_B} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \theta'}{\partial \alpha} \right) dz \Big|_{\alpha=0}. \quad (3.4)
\end{aligned}$$

É fácil ver que

$$\frac{\partial \theta}{\partial \alpha} = \eta(z) \quad \text{e} \quad \frac{\partial \theta'}{\partial \alpha} = \eta'(z).$$

Portanto, devemos substituir esses valores acima, na expressão (3.4), e fazer

$$\frac{dF[\theta(z)]}{d\alpha} = 0.$$

Então tem-se

$$\int_{z_A}^{z_B} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta} \eta(z) + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \eta(z)}{\partial z} \right) dz = 0. \quad (3.5)$$

Podemos notar que o segundo termo de (3.5) pode ser integrado por partes, ou seja

$$\int_{z_A}^{z_B} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \eta(z)}{\partial z} dz = \left. \frac{\partial f}{\partial \theta'} \eta(z) \right|_{z_A}^{z_B} - \int_{z_A}^{z_B} \eta(z) \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) dz. \quad (3.6)$$

Se tomarmos esse resultado e o substituirmos na equação (3.5), teremos a seguinte equação:

$$\int_{z_A}^{z_B} \left[ \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right] \eta(z) dz + \left. \frac{\partial f}{\partial \theta'} \eta(z) \right|_{z_A}^{z_B} = 0. \quad (3.7)$$

Devemos voltar nossa atenção para o segundo termo da equação (3.7), pois como sabemos, quando  $\eta(z_A) = \eta(z_B) = 0$  esse segundo termo se anula, e se isso é verdade, o outro termo fornece

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0 \quad -\frac{d}{2} < z < \frac{d}{2}, \quad (3.8)$$

que é conhecida como equação de Euler-Lagrange.

O procedimento, portanto, é o seguinte. Dada uma densidade de energia elástica  $f$ , o perfil de equilíbrio para o ângulo do diretor  $\theta(z)$  é obtido quando se encontra uma solução para (3.8) que satisfaça às condições de contorno

(3.2). Esse é o problema de Dirichlet, conhecido, no contexto dos cristais líquidos, como a situação de ancoramento forte.

Note que, no problema de Dirichlet, a solução ótima  $\theta(z)$  é tal que os seus valores, sobre o contorno (em nosso caso, nas duas superfícies), é conhecido. Essa situação, fisicamente, pode ocorrer com os cristais líquidos quando o tratamento feito na superfície favorece uma direção preferencial de alinhamento, conhecida como direção fácil, com uma energia de superfície muito grande. Nesse caso, a orientação molecular na superfície tende a seguir a direção imposta por essa mesma superfície. Nesse sentido, os ângulo  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , que comparecem em (3.2), podem ser pensados como os ângulos que determinam a direção fácil.

### 3.1.2 Ancoramento Fraco

A situação no ancoramento fraco é muito semelhante à situação de ancoramento forte em vários aspectos. Contudo, o que diferencia os dois é que no caso de ancoramento fraco os valores de  $\theta(z)$  não estão mais fixados na parede, e por isso na equação (3.1) aparecerão termos de superfície que denotaremos como  $\xi_1(\theta_1)$  e  $\xi_2(\theta_2)$ , e que representam a energia por unidade de área em cada uma das paredes. Logo, a equação (3.1) será reescrita na forma

$$F[\theta(z)] = \int_{z_A}^{z_B} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz + \xi_1(\theta_1) + \xi_2(\theta_2). \quad (3.9)$$

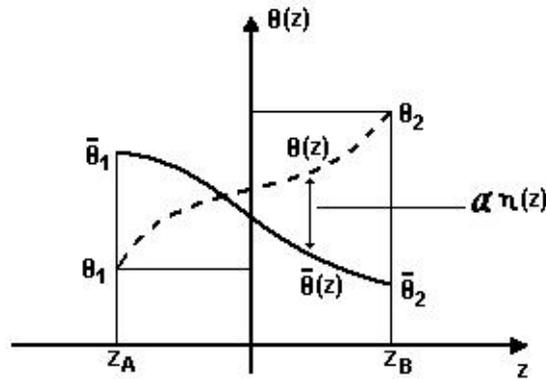


Figura 3.2: Representação esquemática do problema variacional para o caso de ancoramento fraco.

Tomemos novamente  $\bar{\theta}(z)$  como uma função que minimiza a equação (3.9), e tenha valores no contorno dado por (3.2). O problema é que agora

os valores de  $\eta(z_A)$  e  $\eta(z_B)$  são arbitrários; logo, como no outro caso, também queremos o valor mínimo da função ordinária  $F[\theta(z)]$ , com parâmetro  $\alpha$ , quando  $\alpha = 0$ . Portanto

$$\begin{aligned} \frac{dF[\theta(z)]}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} &= \int_{z_A}^{z_B} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \theta'}{\partial \alpha} \right) dz \\ &+ \frac{d\xi_1(\theta_1)}{d\alpha} + \frac{d\xi_2(\theta_2)}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

só que temos agora duas funções calculadas em superfícies arbitrárias, com parâmetro  $\alpha$ ,

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

Após um pouco de álgebra, chega-se à expressão

$$\begin{aligned} \frac{dF[\theta(z)]}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} &= \int_{z_A}^{z_B} \left[ \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right] \eta(z) dz \Big|_{\alpha=0} \\ &+ \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right)_{z_B} + \frac{d\xi_2}{d\theta_2} \right] \eta(z_B) \Big|_{\alpha=0} \\ &+ \left[ - \left( \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right)_{z_A} + \frac{d\xi_1}{d\theta_1} \right] \eta(z_A) \Big|_{\alpha=0}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde  $z_A = -d/2$  e  $z_B = d/2$ . Decorre da equação (3.11) que  $\theta(z)$  ainda é uma solução da equação (3.8), mas agora devendo satisfazer às condições de contorno.

$$-\frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{d\xi_1}{d\theta_1} = 0 \quad e \quad \frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{d\xi_2}{d\theta_2} = 0. \quad (3.12)$$

Estas condições decorrem da exigência

$$\left( \frac{dF}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = 0,$$

imposta sobre (3.11), a fim de assegurar que  $F$  seja um extremo. Em outras palavras, os três termos que compareceu em (3.11) devem-se anular simultaneamente. Neste caso, de ancoramento fraco, o que temos, tipicamente, é um problema de contorno conhecido como problema intermediário ou problema misto de Dirichlet-Neumann, pois as condições de contorno

(3.12), em inúmeros problemas de importância prática, conectam o valor da função  $\theta(z)$  na superfície  $\theta_1$  ou  $\theta_2$  ao valor da derivada da função, calculada sobre essa mesma superfície. Em termos gerais, se  $\theta(z)$  é a função cuja forma ótima se deseja determinar, as condições (3.12) assumem a forma

$$A\theta \pm B \frac{d\theta}{dz} \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}} = 0,$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes (parâmetros que caracterizam o meio físico considerado na análise).

## 3.2 Problemas com Orientação Uniforme

Nesta parte do trabalho, consideraremos dois exemplos de orientação uniforme em cristais líquidos. Mas primeiramente, será tomada a densidade de energia elástica de Frank (2.22) na aproximação  $K_{11} = K_{33}$ , sem levar em conta a deformação do tipo *saddle-splay*.

Assim, trataremos o caso da célula híbrida para a situação de ancoramento forte, e terminaremos a seção com o caso de ancoramento fraco.

### 3.2.1 Aproximação da Densidade de Energia Elástica

Aqui, e nas seções seguintes, consideraremos uma amostra de espessura  $d$ , preenchida com cristal líquido nemático. As paredes que limitam a amostra estão localizadas em  $z = \pm d/2$ . Para efeitos práticos, a amostra pode ser considerada como infinita nas direções  $x$  e  $y$ . Além disso, suporemos que o sistema possa apresentar apenas deformações localizadas no plano  $(x, z)$ , com orientação uniforme ao longo da direção  $y$ . Isso pode ser realizado escrevendo-se o diretor na forma

$$\vec{n} = n_x \hat{e}_x + n_y \hat{e}_y + n_z \hat{e}_z,$$

onde

$$n_x = \sin[\theta(x, z)] \quad n_y = 0 \quad n_z = \cos[\theta(x, z)]. \quad (3.13)$$

A densidade de energia elástica de Frank, ignorando a deformação *saddle-splay*, pode ser reescrita na forma

$$f_{Frank} = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2. \quad (3.14)$$

Consideraremos cada termo quadrático na expressão (3.14) separadamente, como segue: O termo de *splay* se obtém calculando

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = \cos[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial x} - \sin[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial z},$$

de modo que

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}\right)^2 = \cos^2[\theta] \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 - 2 \cos[\theta] \sin[\theta] \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) + \sin^2[\theta] \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2. \quad (3.15)$$

Já o termo de *twist* se anula, pois

$$\vec{\nabla} \times \vec{n} = (\sin[\theta] \hat{e}_x + \cos[\theta] \hat{e}_z) \cdot \left(\sin[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial x} + \cos[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) \hat{e}_y,$$

e portanto,

$$\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = 0 \quad \longrightarrow \quad \left[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right]^2 = 0.$$

Finalmente, para obtermos o termo de *bend*, fazemos

$$\begin{aligned} \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) &= - \left(\cos[\theta] \sin[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial x} + \cos^2[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) \hat{e}_x \\ &\quad + \left(\sin^2[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial x} + \sin[\theta] \cos[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) \hat{e}_z. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Não é difícil demonstrar que esta expressão se torna

$$\left[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right]^2 = \cos^2[\theta] \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2 + 2 \sin[\theta] \cos[\theta] \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \sin^2[\theta] \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2. \quad (3.17)$$

Usando os resultados (3.15) e (3.17), a densidade de energia elástica pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2} K_1(\theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2} K_2(\theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2 \\ &\quad - [K_{11}(\theta) - K_{33}(\theta)] \sin[\theta] \cos[\theta] \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial z}\right), \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde

$$K_1(\theta) = K_{11} \cos^2[\theta] + K_{33} \sin^2[\theta] \quad \text{e}$$

$$K_2(\theta) = K_{11} \sin^2[\theta] + K_{33} \cos^2[\theta].$$

Agora devemos promover a aproximação que foi proposta no início da seção, ou seja,  $K_{11} = K_{33}$  já que o termo de  $K_{22}$  é nulo. Esta aproximação, muito útil em investigações teóricas, é chamada de aproximação de uma única constante elástica [1]. Neste caso  $K_1(\theta) = K_2(\theta) = K$ . Sendo assim, obtém-se

$$f = \frac{1}{2}K \left[ \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}K \left( \vec{\nabla} \theta \right)^2. \quad (3.19)$$

A expressão (3.19) fornece a densidade de energia elástica quando somente as deformações de *splay* e *bend* estão presentes. Esse caso está presente na configuração escolhida para o diretor e representada por (3.13). O sistema apresenta deformações planares -no caso em questão, o plano (x,z)- e é uniformemente orientado ao longo de  $y$ . A energia elástica, por unidade de comprimento ao longo de  $y$ , se escreve na forma

$$F = \int_{-d/2}^{+d/2} dz \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}K \left( \vec{\nabla} \theta \right)^2 dx.$$

Para o caso em uma dimensão em que  $\theta = \theta(z)$ , por exemplo, a densidade de energia (3.18) se reduz a

$$f = \frac{1}{2} K(\theta) \theta' ^2, \quad (3.20)$$

onde  $\theta' = d\theta/dz$  e  $K(\theta) = K_{11} \sin^2[\theta] + K_{33} \cos^2[\theta]$ . Para o caso unidimensional a densidade de energia (3.19) se reduz a

$$f = \frac{1}{2} K \theta' ^2. \quad (3.21)$$

### 3.2.2 Célula Híbrida: Ancoramento Forte

O objetivo deste problema é determinar o ângulo do diretor em uma célula híbrida de uma amostra nemática para a situação de ancoramento forte, supondo que o tratamento na superfície superior ( $z = d/2$ ) faça com que o diretor assuma uma posição paralela a essa superfície (alinhamento planar), e perpendicular na superfície inferior ( $z = -d/2$ ) (alinhamento homeotrópico), como é ilustrado na figura (3.3)

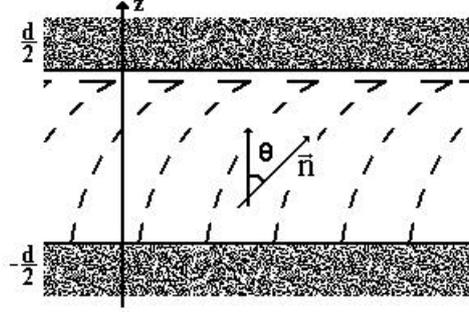


Figura 3.3: Alinhamento de uma célula híbrida para a situação de ancoramento forte.

A energia elástica de Frank, por unidade de área, será:

$$F(\theta) = \int_{-d/2}^{+d/2} \frac{1}{2} K(\theta) \theta'^2 dz, \quad (3.22)$$

com a densidade de energia elástica dada pela aproximação unidimensional (3.20). As condições de contorno relevantes para o problema são

$$\theta_1 = 0 \quad \text{e} \quad \theta_2 = \frac{\pi}{2}. \quad (3.23)$$

A equação de Euler-Lagrange (3.8), para o nosso problema, será reescrita da forma

$$K(\theta)\theta'' + \frac{1}{2} \frac{dK(\theta)}{d\theta} \theta'^2 = 0, \quad (3.24)$$

entretanto, a densidade de energia elástica  $f$  não depende explicitamente de  $z$ ; conseqüentemente, a quantidade  $p$  será uma constante. Logo, obtemos uma primeira integral na forma

$$p = \theta' \left( \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) - f = \frac{1}{2} K(\theta)\theta'^2, \quad (3.25)$$

e, portanto

$$K(\theta)\theta'^2 = 2p = C^2, \quad (3.26)$$

onde  $C^2$  nada mais é que uma constante de integração que será determinada pela condição de contorno (3.23). Portanto,

$$C = \frac{1}{d} I(0, \frac{\pi}{2}), \quad (3.27)$$

onde

$$I(\alpha, \beta) = \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{K(x)} dx.$$

Se, agora, fizermos a aproximação  $K(\theta) = K$ , obteremos

$$C = \frac{\pi}{2d} \sqrt{K}.$$

Portanto, o ângulo de inclinação é definido como sendo

$$\theta(z) = \frac{\pi}{2d} \left( z + \frac{d}{2} \right). \quad (3.28)$$

A energia elástica de Frank será dada por

$$F = \pi^2 \frac{K}{8d}. \quad (3.29)$$

Pode-se observar que (3.29) divergirá quando a espessura da amostra  $d$  for infinitamente pequena, e isso ocorre também quando não é usada a aproximação  $K_{11} = K_{33}$ , o que deixa claro que, para a situação de ancoramento forte, a amostra é distorcida seja qual for a espessura.

### 3.2.3 Célula Híbrida: Ancoramento Fraco

Neste problema devemos determinar o ângulo de inclinação em uma célula híbrida de uma amostra nemática para uma superfície com um ancoramento homeotrópico forte, e uma superfície com ancoramento homogêneo planar fraco. Usaremos a energia de ancoramento proposta por Rapini e Papoular (2.23), com  $\theta_1 = 0$ , para alinhamento homeotrópico com energia de ancoramento  $W_1 = \infty$ , e  $\theta_2 = \pi/2$ , para alinhamento planar com energia de ancoramento  $W_2 = W$  e  $\xi_2 = 1/2 W \cos^2(\theta_s)$ , onde  $\theta_s = \theta(d)$ .

Quando é usada a aproximação  $K_{11} = K_{33} = K$ , a equação de Euler-Lagrange (3.8) é simplesmente

$$\theta'' = 0, \quad (3.30)$$

e deve ser resolvida com a condição de contorno abaixo, obtidas com auxílio das equações (3.12)

$$\theta(0) = 0 \quad e \quad K\theta'_s - \frac{1}{2} W \sin(2\theta_s) = 0. \quad (3.31)$$

O primeiro termo da equação (3.31) é decorrente da situação de ancoramento forte na superfície homeotrópica, e o segundo termo desta equação vem das condições de contorno para o caso de ancoramento fraco. Logo, tomando a equação (3.30) com a primeira equação de (3.31) deduz-se que

$$\theta(z) = \frac{\theta_s}{d} z \quad (3.32)$$

com  $\theta_s$  sendo determinado pela segunda condição de contorno. Substituindo a equação (3.32) em (3.31) tem-se

$$\frac{L}{d} 2\theta_s = \sin(2\theta_s). \quad (3.33)$$

O termo  $L = K/W$  é conhecido como comprimento de extrapolação [8]. Uma situação típica de ancoramento fraco é aquela para a qual  $W \simeq 10^{-2} \text{erg/cm}^2$ . Considerando que  $K \approx 10^{-6} \text{dyn}$ ,  $L \simeq 10^{-4} \text{cm} \simeq 1 \mu\text{m}$ .

Quando  $L$  é muito pequeno, temos uma situação de ancoramento forte, caso contrário teremos a situação de ancoramento fraco. A equação acima (3.33) diz-nos que se a espessura da amostra for menor que o comprimento de extrapolação, isto é se  $d < L$ , o ângulo  $\theta_s$  será zero, em outras palavras, isto implica um tratamento de superfície homeotrópico. Entretanto, quando a espessura da amostra for maior que o comprimento de extrapolação, ou seja  $d > L$ , teremos duas soluções em que a estabilidade ocorre quando a energia elástica é minimizada. Contudo o cálculo da segunda variação de  $F$  e a análise do sinal para  $d > L$ , irá requerer um grande trabalho.

Felizmente, existe uma análise mais simples, apoiada no problema da energia elástica total, que é

$$F = \int_0^d \frac{1}{2} K \theta'^2 dz + \frac{1}{2} W \cos^2(\theta_s). \quad (3.34)$$

Substituindo a equação (3.32) na equação (3.34), pode-se obter

$$F = F(\theta_s) = \frac{K}{2d} \theta_s^2 + \frac{W}{2} \cos^2(\theta_s), \quad (3.35)$$

onde  $F$  é uma função ordinária do ângulo do diretor na superfície superior em que  $F$  está sendo minimizada, pode-se obter o valor de  $\theta_s$

$$\frac{dF}{d\theta_s} = \frac{K}{d} \theta_s - \frac{W}{2} \sin(2\theta_s) = 0, \quad (3.36)$$

onde a equação (3.36) nada mais é que uma solução que minimiza  $F$ , quando  $d^2F/d\theta^2 > 0$ . Além disso, esta equação é idêntica a (3.33). Partindo de (3.36) tem-se

$$\frac{d^2 F}{d\theta^2} = W \left[ \left( \frac{L}{d} \right) - \cos(2\theta_s) \right].$$

Quando  $\theta_s = 0$ , a equação acima fica

$$\frac{d^2 F}{d\theta^2} \Big|_{\theta_s=0} = W \left[ \left( \frac{L}{d} \right) - 1 \right], \quad (3.37)$$

Pode-se observar na equação (3.37) que

$$\begin{aligned} L > d &\longrightarrow \frac{d^2 F}{d\theta^2} > 0 \quad (\text{estado homeotrópico}) \\ L < d &\longrightarrow \frac{d^2 F}{d\theta^2} < 0 \quad (\text{estado distorcido}), \end{aligned}$$

que nos indica que esse sistema será distorcido, como é possível observar nas figuras abaixo

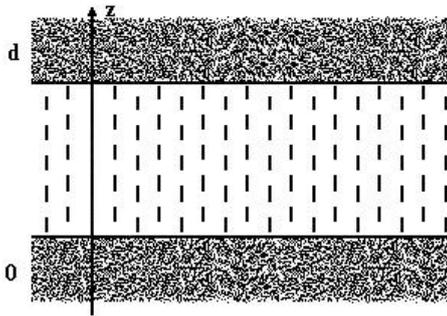


Figura 3.4: Orientação de uma célula híbrida para uma amostra nemática, para  $L > d$ : estado homeotrópico.

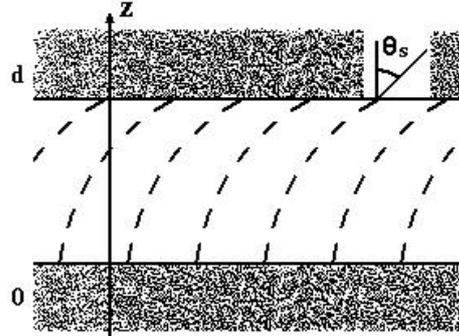


Figura 3.5: Orientação de uma célula híbrida para uma amostra nemática, para  $L < d$ : estado distorcido.

Agora, quando  $L = d_c$  ocorrerá uma transição de fase da orientação homeotrópica para o estado distorcido. Além disso,  $\theta_s$  será muito pequeno. Neste caso, a equação (3.35) pode ser escrita de outra forma

$$F = \text{constante} + \frac{W}{2} \left[ \left( \frac{L}{d} \right) - 1 \right] \theta_s^2,$$

que deixa claro que, quando  $d = L$  em  $\theta_s = 0$ , o sinal da curvatura muda. Entretanto, podemos obter a solução da equação (3.33) para qualquer  $d$  numericamente. Nossa única obrigação é fazer  $d \rightarrow d_c = L$ ,  $\theta_s \ll 1$  e usar

$$\cos^2(\theta_s) = 1 - \theta_s^2 + \frac{1}{3} \theta_s^4 + \mathcal{O}(\theta_s^6).$$

Portanto, a equação (3.35) transforma-se em

$$F(\theta_s) = \text{constante} + \frac{W}{2} \left\{ \left[ \frac{L}{d} - 1 \right] \theta_s^2 + \frac{1}{3} \theta_s^4 \right\},$$

Logo, pode-se deduzir que para  $d > L$ , seguindo a condição  $dF/d\theta_s = 0$ , tem-se

$$\theta_s = \left\{ \frac{3}{2} \left[ 1 - \frac{L}{d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (3.38)$$

Note que  $F$  permanece com valor finito quando  $d \rightarrow 0$ , mas se for considerado o caso de ancoramento forte nas duas paredes,  $F \rightarrow \infty$  com  $1/d$ , como pode ser observado pela equação (3.29) e na figura (3.6)

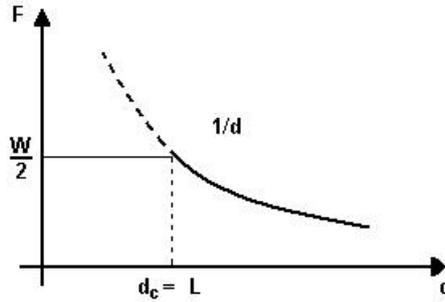


Figura 3.6: Energia Elástica total de uma célula híbrida em função de  $d$  para o caso de ancoramento forte nas duas superfícies (curva pontilhada), ancoramento fraco sobre a parede planar (linha contínua).

Logo, esta amostra nemática apresenta um fenômeno crítico que pode ser visto a partir da equação (3.33) como já foi mencionado anteriormente, ou seja, produz dois resultados distintos, primeiro quando  $\theta_s = 0$ , e segundo quando  $\theta_s \neq 0$ , porque a contribuição superficial é daquela dada pela equação (3.34), onde o eixo fácil na parede  $z = d$  é perpendicular ao eixo  $z$  ( $\Theta = \pi/2$ ). Entretanto, se supusermos que a energia superficial de ancoramento em  $z = d$  é do tipo

$$\xi = \frac{1}{2} W \sin^2(\Theta - \theta_s),$$

então a energia elástica total será definida por

$$F(\theta_s) = \frac{K}{2d}\theta_s^2 + \frac{W}{2}\sin^2(\Theta - \theta_s), \quad (3.39)$$

que difere da equação (3.35). Mas da equação (3.39), pode-se obter

$$\frac{dF}{d\theta_s} = \frac{W}{2} \left[ \frac{L}{d} 2\theta_s - \sin 2(\Theta - \theta_s) \right] = 0, \quad (3.40)$$

e

$$\frac{d^2F}{d\theta_s^2} = W \left[ \frac{L}{d} + \cos 2(\Theta - \theta_s) \right] > 0. \quad (3.41)$$

Logo, a equação (3.40) terá sempre uma solução diferente de zero para qualquer espessura e para  $(\Theta > \theta_s)$ . Contudo, a equação (3.41) mostra uma configuração estável, como pode ser visto nos gráficos (3.7) e (3.8).

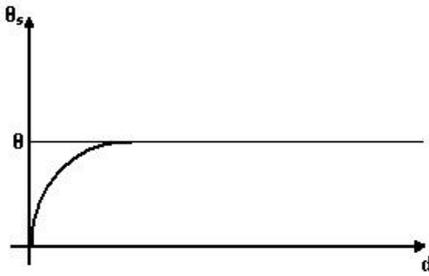


Figura 3.7: Ângulo do diretor na parede caracterizada pelo eixo fácil  $\Theta$  em função da espessura  $d$ .

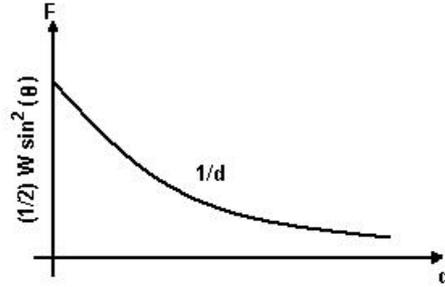


Figura 3.8: Energia elástica total por unidade de superfície em função da espessura  $d$ .

Consideremos as equações (3.36) e (3.40), reescritas na forma

$$\frac{d}{L} = \frac{2\theta_s}{\sin(2\theta_s)} \quad (3.42)$$

e

$$\frac{d}{L} = \frac{2\theta_s}{\sin 2(\Theta - \theta_s)}. \quad (3.43)$$

Quando  $\theta_s \rightarrow 0$ , a equação (3.42) dará  $d/L = 1$ , que demonstra a existência de um espessura crítica; já a equação (3.43) fornecerá  $d/L = 0$ . É importante ressaltar que essas orientações podem ser induzidas por campos elétricos e magnéticos. Para finalizar essa seção, vale a pena observar que existem outros fenômenos críticos interessantes que podem ser estudados além dos mencionados neste texto, mas que ficarão de fora deste trabalho por não contribuírem ou ilustrarem de maneira satisfatória nosso problema.

### 3.3 Problemas com Eixo Fácil Dependente da Posição

Nesta seção resolveremos dois problemas clássicos dos cristais líquidos, e que têm elevada importância para o entendimento geral de nosso problema, pois consideram a situação mais geral em que a distribuição de eixos fáceis nas superfícies depende da coordenada  $x$  ao longo do comprimento da amostra.

#### 3.3.1 O Problema de Dirichlet

O problema de Dirichlet, no contexto aqui considerado, surge na situação de ancoramento forte, ou seja, quando as moléculas do cristal líquido estão fixas com uma determinada orientação na "parede" (lâminas entre as quais o material está confinado). O objetivo desse problema é determinar, no equilíbrio, o perfil do diretor  $\mathbf{n}$  i.e., o ângulo de inclinação das moléculas com relação à parede.

Queremos encontrar  $\theta(x, z)$  considerando uma amostra nemática de espessura  $d$ , tal que a espessura é paralela ao eixo  $z$  e o comprimento da amostra é paralelo ao eixo  $x$  e que o ângulo do diretor não dependa de  $y$ . Então, a energia livre, por unidade de comprimento ao longo de  $y$  será escrita na forma:

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{2} K (\vec{\nabla}\theta)^2 dz. \quad (3.44)$$

Segue ainda a seguinte condição de contorno

$$\theta(x, z) \Big|_{z=\pm\frac{d}{2}} = \Theta_{\pm}(x), \quad -\infty < x < +\infty. \quad (3.45)$$

Vamos partir da solução da equação de Laplace que foi obtida na seção anterior

$$\nabla^2\theta = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} = 0.$$

Definamos, para fixar a notação a ser empregada neste trabalho, a transformada de Fourier e sua inversa, respectivamente como

$$\tilde{F}\{\theta(x, z)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(x, z) e^{-ikx} dx = \theta(k, z),$$

e

$$\tilde{F}^{-1}\{\theta(k, z)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(k, z) e^{+ikx} dk = \theta(x, z).$$

Usando a transformada de Fourier na equação de Laplace, temos

$$\begin{aligned} \tilde{F} \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right\} + \tilde{F} \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right\} &= \int_{-\infty}^{+\infty} -k^2 \theta(x, z) e^{-ikx} dx \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta(x, z) e^{-ikx} dx = 0, \end{aligned}$$

que fica

$$\tilde{F} \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right\} + \tilde{F} \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - k^2 \right) \theta(x, z) dx = 0,$$

isso implica que

$$\frac{\partial^2 \theta(k, z)}{\partial z^2} - k^2 \theta(k, z) = 0,$$

cuja solução geral é:

$$\theta(k, z) = \alpha(k) e^{kz} + \beta(k) e^{-kz}. \quad (3.46)$$

Substituindo esta equação em (3.45), obtém-se

$$\Theta_+(k) = \alpha(k) e^{k\frac{d}{2}} + \beta(k) e^{-k\frac{d}{2}} \quad \text{e} \quad \Theta_-(k) = \alpha(k) e^{-k\frac{d}{2}} + \beta(k) e^{k\frac{d}{2}}. \quad (3.47)$$

O problema que devemos resolver agora é calcular quem são as funções " $\alpha(k)$ " e " $\beta(k)$ ". As equações (3.47) fornecem:

$$\begin{aligned} \alpha(k) &= \frac{\Theta_+(k) e^{k\frac{d}{2}} - \Theta_-(k) e^{-k\frac{d}{2}}}{2 \sinh[kd]}, \\ \beta(k) &= \frac{\Theta_-(k) e^{k\frac{d}{2}} - \Theta_+(k) e^{-k\frac{d}{2}}}{2 \sinh[kd]}. \end{aligned}$$

Substituindo os valores de  $\alpha(k)$  e  $\beta(k)$ , na equação (3.46), e rearranjando os termos, obtém-se

$$\theta(k, z) = \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} \Theta_+(k) + \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{\sinh[kd]} \Theta_-(k). \quad (3.48)$$

Para obter  $\theta(x, z)$ , devemos fazer a transformada de Fourier inversa na equação (3.48). Assim procedendo, obtemos

$$\begin{aligned} \theta(x, z) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_+(x') dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} dk + \\ &\quad \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_-(x') dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{\sinh[kd]} dk. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Na equação acima, podemos introduzir os propagadores abaixo, que tornarão a equação  $\theta(x, z)$  mais compacta e elegante:

$$\begin{aligned} G_+(x - x', z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} dk \\ G_-(x - x', z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{\sinh[kd]} dk, \end{aligned} \quad (3.50)$$

Desse modo, a solução  $\theta(x, z)$  pode ser escrita na forma

$$\theta(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\Theta_+(x') G_+(x - x', z) + \Theta_-(x') G_-(x - x', z)] dx'. \quad (3.51)$$

Podemos resolver a integral da equação (3.50) através de um cálculo um pouco trabalhoso, mas sem maiores complicações, aplicando conceitos de progressão geométrica e teorema dos resíduos. Partimos da expressão

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\sinh[kd]} dk,$$

que é a integral que queremos resolver. Aplicando o teorema dos resíduos com pólos em  $kd = in\pi$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  temos

$$\oint_C e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\sinh[kd]} dk = \frac{2\pi}{d} i \sum_{n=1}^{\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\cosh[kd]} \Big|_{k=\frac{in\pi}{d}}, \quad (3.52)$$

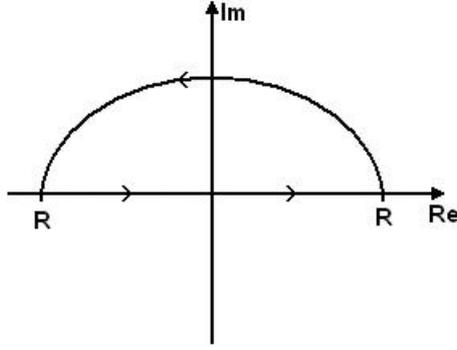


Figura 3.9: Contorno fechado por cima em  $x > 0$ .

substituindo o pólo na equação (3.52), tomando o cuidado de fechar o contorno por cima (sinal positivo no resíduo) quando  $x > 0$ , como mostrado na figura (3.9), além de fazer  $\cos[n\pi] = (-1)^n$  encontramos

$$\begin{aligned} \oint_C e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\sinh[kd]} dk &= \frac{2i\pi}{d} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{\frac{n\pi}{d}(x-x')} \sinh \left[ \frac{n\pi}{d} \left( \frac{d}{2} \pm z \right) \right] \\ &= \frac{i\pi}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ e^{-\frac{\pi}{d}[(x-x')+(\frac{d}{2}+z)i]} \mp e^{-\frac{\pi}{d}[(x-x')-(\frac{d}{2}+z)i]} \right]^n. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Essa série pode ser agrupada em uma progressão geométrica. Portanto, resolveremos essa soma separadamente, para obter

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n\pi}{d}[(x-x')-(\frac{d}{2}+z)i]} &= -\frac{1}{1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')-\frac{d}{2}i-zi)}} \\ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n\pi}{d}[(x-x')+(\frac{d}{2}+z)i]} &= -\frac{1}{1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')+\frac{d}{2}i+zi)}}, \end{aligned}$$

usando as expressões acima, podemos reescrever (3.53), para a parte positiva, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} dk &= \\ \frac{i\pi}{d} \left[ \frac{-\left(1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')+\frac{d}{2}i+zi)}\right) + 1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')-\frac{d}{2}i-zi)}}{\left(1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')-\frac{d}{2}i-zi)}\right) \left(1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')+\frac{d}{2}i+zi)}\right)} \right], \end{aligned}$$

Efetuada o mesmo procedimento para a parte negativa e reagrupando os termos exponenciais, podemos encontrar sem maiores dificuldades a seguinte expressão:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\sinh[kd]} dk = \frac{\pi}{d} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] \mp \sin[\frac{\pi z}{d}]},$$

que, substituída em (3.50)

$$\begin{aligned} G_+(x-x', z) &= \frac{1}{2d} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] - \sin[\frac{\pi z}{d}]} \\ G_-(x-x', z) &= \frac{1}{2d} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Portanto, a expressão (3.51) representa a solução final do problema de Dirichlet para uma distribuição de eixos fáceis  $\Theta_{\pm}$  especificada na superfície [15].

Queremos também encontrar  $\theta(x, z)$ , mas seguindo uma condição particular, em que  $\theta(x, d/2) = \Theta_+(x)$  e  $\theta(x, -d/2) = \Theta_-(x)$ . Além disso, como situação ilustrativa, consideramos a distribuição

$$\Theta_-(x) = \Theta_+(x) = \begin{cases} \theta_1, & x < 0 \\ \theta_2, & x > 0 \end{cases} \quad (3.55)$$

Neste caso a equação (3.51), que nos dá  $\theta(x, z)$ , torna-se

$$\begin{aligned} \theta(x, z) &= \theta_1 \int_{-\infty}^0 [G_+(x-x', z) + G_-(x-x', z)] dx' + \\ &\quad \theta_2 \int_0^{\infty} [G_+(x-x', z) + G_-(x-x', z)] dx', \end{aligned}$$

pois  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são, por hipótese, constantes. Portanto, somando-se os propagadores tem-se

$$G_+(x-x', z) + G_-(x-x', z) = \frac{1}{d} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}] \cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}]}{\cosh^2[\frac{\pi(x-x')}{d}] - \sin^2[\frac{\pi z}{d}]}.$$

Assim sendo, podemos reescrever nossa expressão da seguinte forma

$$\theta(x, z) = \theta_1 f_1(x, z) + \theta_2 f_2(x, z), \quad (3.56)$$

onde

$$\begin{aligned}
f_1(x, z) &= \frac{1}{d} \int_{-\infty}^0 \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}] \cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}]}{\cosh^2[\frac{\pi(x-x')}{d}] - \sin^2[\frac{\pi z}{d}]} dx' \\
&= \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arctan \left[ \frac{\sinh[\frac{\pi x}{d}]}{\cos[\frac{\pi z}{d}]} \right] \right\} \\
f_2(x, z) &= \frac{1}{d} \int_0^{\infty} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}] \cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}]}{\cosh^2[\frac{\pi(x-x')}{d}] - \sin^2[\frac{\pi z}{d}]} dx' \\
&= \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctan \left[ \frac{\sinh[\frac{\pi x}{d}]}{\cos[\frac{\pi z}{d}]} \right] \right\} \tag{3.57}
\end{aligned}$$

Substituindo as equações (3.57) em (3.56), obtemos

$$\theta(x, z) = \frac{1}{2} (\theta_1 + \theta_2) + \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{\sinh[\frac{\pi x}{d}]}{\cos[\frac{\pi z}{d}]} \right). \tag{3.58}$$

E assim encontramos uma função harmônica que satisfaz as condições de contorno (3.55). Este é um exemplo simples de uma solução exata obtida por métodos bastante gerais. No próximo capítulo, outros problemas serão considerados.

### 3.3.2 O Problema Misto

Na situação de ancoramento fraco, as moléculas não estão mais fixas na parede com energia de ancoramento infinita; agora existe uma energia de superfície que pode ter a forma proposta por Rapini e Papoular (2.24). Essa energia de ancoramento, na verdade, é o trabalho necessário para girar a molécula da direção do eixo fácil para a direção atual.

Consideraremos a mesma amostra nemática com espessura  $d$  com o mesmo sistema de referência usado na seção anterior. A energia livre, por unidade de comprimento ao longo de  $y$ , será escrita na forma:

$$\begin{aligned}
F &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{2} K (\vec{\nabla} \theta)^2 dz + \frac{1}{2} W_+ (\theta - \Theta_+)^2 \\
&+ \frac{1}{2} W_- (\theta - \Theta_-)^2, \tag{3.59}
\end{aligned}$$

onde  $W_{\pm}$  referem-se às energias de ancoramento das superfícies em  $z = \pm d/2$ . A expressão (3.59) deve ser comparada com (3.9) onde aparecem  $\xi_1$  e  $\xi_2$ . O

problema então é o de minimizar  $F$ , dada por (3.59), satisfazendo as condições de contorno (3.60), que aqui podem ser reescritas levando-se em consideração o comprimento de extrapolação, a saber

$$\pm L \frac{\partial \theta}{\partial z} + \theta \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}} = \Theta_{\pm}(x). \quad (3.60)$$

Partimos da equação de Laplace, como foi feito no caso de ancoramento forte,

$$\nabla^2 \theta = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0.$$

Como no caso anterior, definamos a transformada de Fourier e sua inversa, respectivamente, como

$$\tilde{F}\{\theta(x, z)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(x, z) e^{-ikx} dx = \theta(k, z),$$

e

$$\tilde{F}^{-1}\{\theta(k, z)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(k, z) e^{+ikx} dk = \theta(x, z),$$

Usando novamente a transformada de Fourier na equação de Laplace, teremos

$$\frac{\partial^2 \theta(k, z)}{\partial z^2} - k^2 \theta(k, z) = 0,$$

cujas soluções gerais têm a forma de (3.46), i.e.,

$$\theta(k, z) = C_1(k) e^{kz} + C_2(k) e^{-kz}. \quad (3.61)$$

Contudo, agora serão usadas as condições de contorno dadas pela expressão (3.60). Antes, porém, usamos a transformada de Fourier nessas condições e obtemos:

$$\begin{aligned} +L \frac{\partial \theta(x, z)}{\partial z} + \theta(x, z) \Big|_{z=+\frac{d}{2}} = \Theta_+(x) &\quad \longrightarrow \quad +L \frac{\partial \theta(k, z)}{\partial z} + \theta(k, z) \Big|_{z=+\frac{d}{2}} = \Theta_+(k) \\ -L \frac{\partial \theta(x, z)}{\partial z} + \theta(x, z) \Big|_{z=-\frac{d}{2}} = \Theta_-(x) &\quad \longrightarrow \quad -L \frac{\partial \theta(k, z)}{\partial z} + \theta(k, z) \Big|_{z=-\frac{d}{2}} = \Theta_-(k), \end{aligned}$$

onde agora, aplicamos a equação (3.61) nas condições de contorno acima, portanto

$$\begin{aligned} \Theta_+(k) &= (1 + kL) C_1(k) e^{k\frac{d}{2}} + (1 - kL) C_2(k) e^{-k\frac{d}{2}} \\ \Theta_-(k) &= (1 + kL) C_2(k) e^{k\frac{d}{2}} + (1 - kL) C_1(k) e^{-k\frac{d}{2}} \end{aligned} \quad (3.62)$$

Como no caso anterior, não se sabe quem são  $C_1(k)$  e  $C_2(k)$ , mas podemos inverter (3.62) para obter

$$\begin{aligned} C_1(k) &= \frac{(1+kL)\Theta_+(k)e^{k\frac{d}{2}} - (1-kL)\Theta_-(k)e^{-k\frac{d}{2}}}{(1+kL)^2e^{kd} - (1-kL)e^{-kd}} \\ C_2(k) &= \frac{(1+kL)\Theta_-(k)e^{k\frac{d}{2}} - (1-kL)\Theta_+(k)e^{-k\frac{d}{2}}}{(1+kL)^2e^{kd} - (1-kL)e^{-kd}}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Substituindo os valores de  $C_1(k)$  e  $C_2(k)$  encontrados na equação (3.63) e rearranjando os termos, temos

$$\begin{aligned} \theta(k, z) &= \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)] + kL \cos[k(\frac{d}{2} + z)]}{[1 + (kL)^2] \sinh[kd] + 2kL \cosh[kd]} \Theta_+(k) + \\ &\quad \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)] + kL \cos[k(\frac{d}{2} - z)]}{[1 + (kL)^2] \sinh[kd] + 2kL \cosh[kd]} \Theta_-(k), \end{aligned} \quad (3.64)$$

que podemos escrever na forma compacta

$$\theta(k, z) = \mathcal{G}_+(k, z) \Theta_+(k) + \mathcal{G}_-(k, z) \Theta_-(k),$$

com

$$\mathcal{G}_\pm(k, z) = \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)] + kL \cos[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{[1 + (kL)^2] \sinh[kd] + 2kL \cosh[kd]}. \quad (3.65)$$

Finalmente, devemos aplicar a transformada de Fourier inversa na expressão  $\mathcal{G}_\pm(k, z)$  da equação (3.65), e com auxílio do teorema dos resíduos [41], obtemos a expressão

$$\mathcal{G}_\pm(x, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin[k_n(\frac{d}{2} \pm z)] + k_n L \cos[k_n(\frac{d}{2} \pm z)]}{2k_n L(L+d) \sin[k_n d] - [(1 - (k_n L)^2)d + 2L] \cos[k_n d]} e^{-k_n |x|}, \quad (3.66)$$

com  $k_n > 0$ . Os valores de  $k_n$  são obtidos mediante a equação de autovalores abaixo

$$2k_n L \cos[k_n d] + [1 - (k_n L)^2] \sin[k_n d] = 0.$$

A solução final terá, portanto, a forma

$$\theta(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\Theta_+(x') \mathcal{G}_+(x - x', z) + \Theta_-(x') \mathcal{G}_-(x - x', z)] dx'. \quad (3.67)$$

Vale a pena frisar que esta solução geral, até onde sabemos, não tinha sido obtida anteriormente. Nas Refs.[4] e [42], o problema misto foi abordado por métodos semelhantes aos que aqui discutimos. Lá, no entanto, ele foi reduzido ao problema de resolver duas equações integrais de Fredholm acopladas. Apenas uma solução aproximada, em primeira ordem no comprimento de extrapolação foi obtida. Aqui, portanto, a solução exata foi obtida em termos de propagadores. Este é o resultado mais importante deste trabalho. A fim de ilustrar a generalidade e a abrangência de resultados que aqui obtivemos. O próximo capítulo será dedicado a alguns problemas físicos ilustrativos, que podem ser resolvidos exatamente fazendo uso do formalismo que desenvolvemos.

# Capítulo 4

## Soluções Exatas

Neste capítulo, apresentaremos as soluções exatas de alguns problemas físicos de certa importância em todos os ramos dos cristais líquidos.

Determinaremos a solução de um problema geral, que combina as situações de ancoramento forte e ancoramento fraco na mesma amostra. Apresentaremos, também, a solução de dois exemplos ilustrativos com distribuição periódica dos eixos fáceis, apresentaremos um problema de distorção periódica sinusoidal em uma das superfícies, e finalizaremos com uma explicação sobre diferença de caminho óptico.

### 4.1 Distribuição Periódica nos Eixos Fáceis

Consideremos uma amostra nemática de espessura  $d$  cuja parede superior é tratada de modo a impor uma orientação uniforme com ângulo  $\Theta_0$ , e a parede inferior apresenta uma distribuição periódica com ângulo  $\Theta_-(x)$ , como podemos visualizar na figura (4.1).

Consideraremos, ainda, a situação particular em que

$$\Theta_+(x) = \Theta_0 \quad \text{e} \quad \Theta_-(x) = \begin{cases} \Theta_1, & 0 \leq x \leq a, \\ \Theta_2, & a \leq x \leq 2a, \end{cases} \quad (4.1)$$

que pode ser escrita como

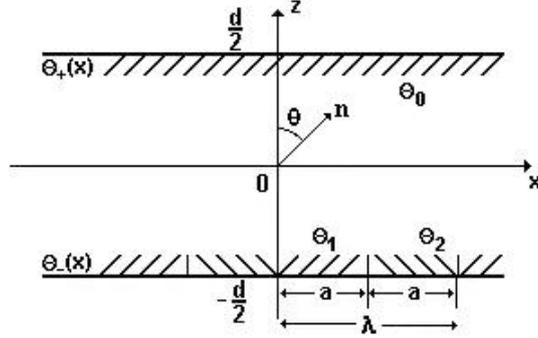


Figura 4.1: Amostra nemática de espessura  $d$ , com ângulo  $\Theta_0$  na parede superior, e ângulo  $\Theta_-(x)$  na parede inferior, de acordo com as condições de contorno.

$$\begin{aligned}\Theta_+(x) &= \Theta_0 \\ \Theta_-(x) &= \Theta_1 + (\Theta_2 - \Theta_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \times \\ &\quad [H(x - na) + H(-x - (n+1)a)],\end{aligned}\quad (4.2)$$

onde  $H(x)$  é a conhecida função de Heaviside, definida como

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

#### 4.1.1 Ancoramento Forte

No caso de ancoramento forte, a solução geral é dada por (3.51), com os propagadores definidos em (3.54). A equação (3.51) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}\theta(x, z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_+(x') G_+(x - x', z) dx' + \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_-(x') G_-(x - x', z) dx', \\ &= I_1(x, z) + I_2(x, z).\end{aligned}\quad (4.3)$$

O problema será resolvido separadamente. Trataremos inicialmente da primeira integral em (4.3), i.e.,

$$I_1(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_+(x') G_+(x - x', z) dx' = \frac{\Theta_0}{2d} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] - \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx'.$$

Resolvendo esta integral, chegamos à seguinte equação:

$$\begin{aligned}
I_1(x, z) &= \frac{\Theta_0}{2d} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos\left[\frac{\pi z}{d}\right]}{\cosh\left[\frac{\pi(x-x')}{d}\right] - \sin\left[\frac{\pi z}{d}\right]} dx' = \\
&- \frac{\Theta_0}{\pi} \arctan \left[ \frac{\cos\left(\frac{\pi z}{2d}\right) + \sin\left(\frac{\pi z}{2d}\right)}{\cos\left(\frac{\pi z}{2d}\right) - \sin\left(\frac{\pi z}{2d}\right)} \tanh\left(\frac{\pi}{2d}(x-x')\right) \right] \Big|_{-\infty}^{+\infty}, \\
&= \frac{2\Theta_0}{\pi} \arctan[\Delta_+], \tag{4.4}
\end{aligned}$$

onde, para simplificar a notação, introduzimos

$$\Delta_{\pm} = \left[ \frac{\cos\left(\frac{\pi z}{2d}\right) \pm \sin\left(\frac{\pi z}{2d}\right)}{\cos\left(\frac{\pi z}{2d}\right) \mp \sin\left(\frac{\pi z}{2d}\right)} \right] \tag{4.5}$$

A determinação de  $I_2(x, z)$  é um pouco mais trabalhosa pelo fato de que agora usaremos uma condição de contorno mais complexa. Podemos escrever

$$\begin{aligned}
I_2(x, z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_-(x') G_-(x-x', z) dx' \\
&= \Theta_1 \int_{-\infty}^{+\infty} G_-(x-x', z) dx' + (\Theta_2 - \Theta_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \times \\
&\quad \left\{ \int_{na}^{+\infty} G_-(x-x', z) dx + \int_{-\infty}^{-na-a} G_-(x-x', z) dx' \right\}, \tag{4.6}
\end{aligned}$$

de onde, quando forem substituídos os propagadores (3.54), obtém-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_-(x') G_-(x-x', z) dx' = \\
&\frac{\Theta_1}{2d} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos\left[\frac{\pi z}{d}\right]}{\cosh\left[\frac{\pi(x-x')}{d}\right] + \sin\left[\frac{\pi z}{d}\right]} dx' + \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \times \\
&\quad \left\{ \int_{na}^{+\infty} \frac{\cos\left[\frac{\pi z}{d}\right]}{\cosh\left[\frac{\pi(x-x')}{d}\right] + \sin\left[\frac{\pi z}{d}\right]} dx' + \int_{-\infty}^{-na-a} \frac{\cos\left[\frac{\pi z}{d}\right]}{\cosh\left[\frac{\pi(x-x')}{d}\right] + \sin\left[\frac{\pi z}{d}\right]} dx' \right\} \\
&= I_{2a} + \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \{I_{2b} + I_{2c}\}
\end{aligned}$$

A Integral  $I_{2a}$  é semelhante a (4.4) e fornece

$$I_{2a} = \Theta_1 \int_{-\infty}^{+\infty} G_-(x-x', z) dx' = \frac{2\Theta_1}{\pi} \Delta_-. \quad (4.7)$$

A outra integral é  $I_{2b}$ , a saber

$$\begin{aligned} I_{2b} &= \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{na}^{+\infty} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' \\ &= -\frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2d}{\pi} \left\{ \arctan \left[ \Delta_- \tanh \left( \frac{\pi}{2d} (x-x') \right) \right] \right\} \Big|_{na}^{+\infty} \\ &= (\Theta_2 - \Theta_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{na}^{+\infty} G_-(x-x', z) dx' = \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\pi} \times \\ &\quad \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \arctan[\Delta_-] + \arctan \left[ \Delta_- \tanh \left( \frac{\pi}{2d} (x-na) \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Finalmente, é preciso resolver a integral  $I_{2c}$  da maneira como foi resolvida  $I_{2b}$ . Temos:

$$\begin{aligned} I_{2c} &= \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{-\infty}^{-na-a} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' \\ &= -\frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2d}{\pi} \left\{ \arctan \left[ \Delta_- \tanh \left( \frac{\pi}{2d} (x-x') \right) \right] \right\} \Big|_{-\infty}^{-na-a} \\ &= (\Theta_2 - \Theta_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{na}^{+\infty} G_-(x-x', z) dx' = \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\pi} \times \\ &\quad \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \arctan[\Delta_-] - \arctan \left[ \Delta_- \tanh \left( \frac{\pi}{2d} (x+(n+1)a) \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Para obter a solução geral, basta substituir os resultados encontrados na parte um e parte dois, na equação (4.3). Com um pouco de paciência se obtém

$$\begin{aligned}
\theta(x, z) = & \frac{2\Theta_+}{\pi}\Delta_+ + \frac{2\Theta_1}{\pi}\Delta_- + \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \\
& \times \left\{ \arctan \left[ \Delta_- \tanh \left( \frac{\pi}{2d}(x - na) \right) \right] + 2\Delta_- \right. \\
& \left. - \arctan \left[ \Delta_- \tanh \left( \frac{\pi}{2d}(x + (n+1)a) \right) \right] \right\}, \quad (4.10)
\end{aligned}$$

que é a solução exata para o problema de distribuição periódica nos eixos fáceis, para a situação de ancoramento forte.

A equação (4.10) nos dá o perfil exato do diretor em uma amostra nemática, para o caso de ancoramento forte. Contudo, sua aparência é um pouco intimidante. Por isso, apresentamos um gráfico na figura (4.2) de modo a entender melhor seu comportamento

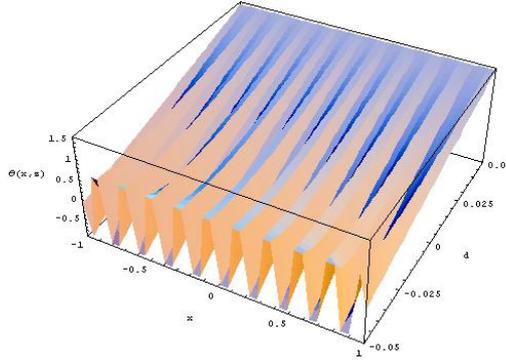


Figura 4.2: Representação do ângulo do diretor para uma amostra nemática na situação de ancoramento forte, para  $\Theta_0 = \pi/2$ ,  $\Theta_1 = \pi/4$ ,  $\Theta_2 = -\pi/4$  e espessura  $d = 10\mu m$ .

Na parede superior, as moléculas estão orientadas homeotropicamente, de modo que nesta superfície não existe qualquer deformação. Entretanto, na parede inferior há uma grande distorção que se prolonga por toda amostra, mas que não altera a orientação da parede superior. A amostra está, portanto, distorcida.

#### 4.1.2 Ancoramento Fraco

Para resolver o mesmo problema na situação de ancoramento fraco, é preciso seguir a mesma linha de raciocínio do caso de ancoramento forte,

com exceção de que, agora, devemos usar a condição de contorno (3.60), e a solução dada por (3.67), isto é

$$\theta(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\Theta_+(x') \mathcal{G}_+(x - x', z) + \Theta_-(x') \mathcal{G}_-(x - x', z)] dx', \quad (4.11)$$

onde os propagadores  $\mathcal{G}_+(x - x', z)$  e  $\mathcal{G}_-(x - x', z)$  já foram encontrados em (3.66). Aqui, no entanto, esses propagadores serão reescritos de outra forma:

$$\mathcal{G}_\pm(x - x', z) = \sum_{n=1}^{\infty} f_\pm(k_n, z) e^{-k_n|x-x'|}, \quad (4.12)$$

onde  $f_\pm(k_n, z)$ , segundo (3.66), serão expressos como

$$f_\pm(k_n, z) = \frac{\sin[k_n(\frac{d}{2} \pm z)] + k_n L \cos[k_n(\frac{d}{2} \pm z)]}{2k_n L(L + d) \sin[k_n d] - [(1 - (k_n L)^2)d + 2L] \cos[k_n d]}.$$

Prosseguiremos o cálculo, considerando novamente uma distribuição uniforme para o eixo fácil na superfície superior (homeotrópica), e uma distribuição periódica na superfície inferior, mas novamente obedecendo as condição de contorno (4.2). Portanto, teremos

$$\begin{aligned} \theta(x, z) &= \Theta_+ \sum_{n=1}^{\infty} f_+(k_n, z) J_1 + \Theta_1 \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n, z) J_2 \\ &+ (\Theta_2 - \Theta_1) \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n, z) \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m J_3, \end{aligned} \quad (4.13)$$

onde

$$\begin{aligned} J_1 &= J_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_n|x-x'|} dx' \\ J_3 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_n|x-x'|} [H(x - ma) + H(-x - ma - a)] dx'. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Como foi realizado no caso anterior, aqui também o problema será resolvido separadamente. A integral  $J_1$  é resolvida facilmente chegando ao seguinte resultado

$$\Theta_+ \sum_{n=1}^{\infty} f_+(k_n, z) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_n|x-x'|} dx' = \frac{2\Theta_+}{k_n} \sum_{n=1}^{\infty} f_+(k_n, z). \quad (4.15)$$

Como as integrais  $J_2$  e  $J_1$  são iguais, temos o resultado similar

$$\Theta_1 \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n, z) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_n|x-x'|} dx' = \frac{2\Theta_1}{k_n} \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n, z). \quad (4.16)$$

Para a integral  $J_3$  temos dois termos envolvendo funções de Heaviside. O primeiro termo é:

$$\int_{ma}^{+\infty} e^{-k_n|x-x'|} dx' \stackrel{\text{troca de variáveis}}{=} \int_{-\infty}^{x-ma} e^{-k_n|u|} du,$$

onde foi feita uma mudança de variável e dos limites de integração. Para  $x - ma > 0$  temos

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{x-ma} e^{-k_n|u|} du &= \int_{-\infty}^0 e^{-k_n(-u)} du + \int_0^{x-ma} e^{-k_n(u)} du \\ &= \frac{1}{k_n} [2 - e^{-k_n(x-ma)}]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Já para o caso  $x - ma < 0$ , temos

$$\int_{-\infty}^{x-ma} e^{-k_n(-u)} du = \frac{1}{k_n} e^{-k_n(ma-x)}. \quad (4.18)$$

Somando os dois casos acima (4.17) e (4.18), encontramos a seguinte solução

$$\int_{ma}^{+\infty} e^{-k_n|x-x'|} dx' = \frac{1}{k_n} [2 - e^{-k_n(x-ma)}] H(x-ma) + \frac{1}{k_n} e^{-k_n(ma-x)} H(ma-x). \quad (4.19)$$

Para resolver a integral  $J_3$  envolvendo a segunda função de Heaviside, será efetuada a mesma mudança de variável e dos limites de integração. Por isso, temos

$$\int_{-\infty}^{-ma-x} e^{-k_n|x-x'|} dx' \stackrel{\text{troca de variáveis}}{=} \int_{x+ma+a}^{+\infty} e^{-k_n|u|} du,$$

onde aqui, novamente, temos uma integral que precisa ser analisada para ambos os casos  $x + ma + a > 0$  e  $x + ma + a < 0$ . Portanto, para  $x - ma > 0$  temos

$$\int_{x+ma+a}^{+\infty} e^{-k_n|u|} du = \frac{1}{k_n} e^{-k_n(x+ma+a)}. \quad (4.20)$$

Já para o caso  $x + ma + a < 0$ , temos

$$\int_{x+ma+a}^{+\infty} e^{-k_n|u|} du = \frac{1}{k_n} [2 - e^{k_n(x+ma+a)}]. \quad (4.21)$$

Novamente, somando os dois caso acima (4.20) e (4.21), encontramos a seguinte solução

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{-ma-x} e^{-k_n|x-x'|} dx' &= \frac{1}{k_n} e^{-k_n(x+ma+a)} H(x + ma + a) \\ &+ \frac{1}{k_n} [2 - e^{k_n(x+ma+a)}] H(-x - ma - a). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Para obter a solução geral, basta substituir os resultados encontrados nas integrais  $J_1$ ,  $J_2$  e  $J_3$  na equação (4.13), encontrando a seguinte solução

$$\begin{aligned} \theta(x, z) &= \frac{2\Theta_+}{k_n} \sum_{n=1}^{\infty} f_+(k_n, z) + \frac{2\Theta_1}{k_n} \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n, z) + (\Theta_2 - \Theta_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_-(k_n, z)}{k_n} \times \\ &\left\{ \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m [2 - e^{-k_n(x-ma)}] H(x - ma) + e^{-k_n(ma-x)} H(ma - x) \right. \\ &\left. + e^{-k_n(x+ma+a)} H(x + ma + a) + [2 - e^{k_n(x+ma+a)}] H(-x - ma - a) \right\}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

onde os valores de  $k_n$  são fornecidos pela equação de autovalores.

$$2k_n L \cos(k_n d) + [1 - (k_n L)^2] \sin(k_n d) = 0.$$

A equação (4.23) nos dá o perfil do diretor em uma superfície de uma amostra nemática para o caso de ancoramento fraco. Contudo, sua aparência é neste caso, ainda mais intimidante que na situação de ancoramento forte, por isso, também apresentamos aqui, um gráfico de modo a entender melhor seu comportamento

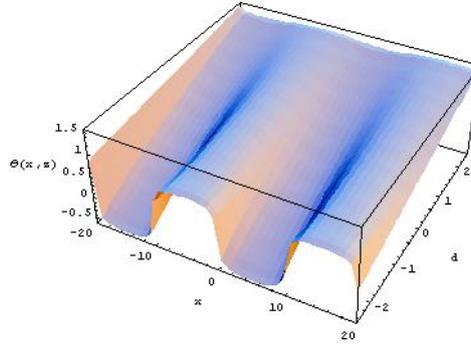


Figura 4.3: Representação do ângulo de inclinação para uma amostra nemática em ancoramento fraco, para  $\Theta_+ = \pi/2$ ,  $\Theta_1 = \pi/4$ ,  $\Theta_2 = -\pi/4$  e tamanho da amostra  $d = 5\mu m$ , com comprimento de extrapolação  $L = 0.5\mu m$ .

Podemos notar, neste gráfico, a representação que foi explicada no início desta seção. Na parede superior, as moléculas novamente foram orientadas homeotropicamente, de modo que nesta superfície não existe quaisquer deformação, entretanto, na parede inferior há uma grande distorção que se prolonga por toda a amostra, mas que também, quase não altera a orientação da parede superior.

Entretanto, quando a espessura da amostra  $d$  é comparável ao comprimento de extrapolação  $L$ , encontramos uma representação um pouco diferente, como pode ser observado no gráfico (4.4)

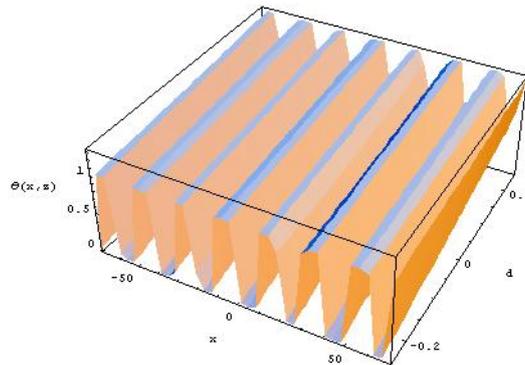


Figura 4.4: Representação do ângulo de inclinação para uma amostra nemática em ancoramento fraco, para  $\Theta_+ = \pi/2$ ,  $\Theta_1 = \pi/4$ ,  $\Theta_2 = -\pi/4$  e tamanho da amostra  $d = 0.5\mu m$ , com comprimento de extrapolação  $L = 0.5\mu m$ .

Esse resultado deve-se ao fato de a espessura da amostra ser muito pequena, no qual ocorreu uma média entre os ângulos da parede superior e infe-

rior, predominando uma orientação completamente distorcida proveniente da parede inferior.

## 4.2 Situação Combinada: Ancoramento Forte e Fraco

Consideraremos agora uma situação de ancoramento forte na superfície superior e de ancoramento fraco na superfície inferior. Agora, o sistema deve satisfazer as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned}\Theta_+(x) &= \theta(x, z) \Big|_{z=\frac{d}{2}} \\ \Theta_-(x) &= -L \frac{\partial \theta(x, z)}{\partial z} + \theta(x, z) \Big|_{z=-\frac{d}{2}}.\end{aligned}\quad (4.24)$$

Partiremos da solução da equação de Laplace, que foi obtida no capítulo anterior

$$\nabla^2 \theta = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0,$$

e de sua transformada de Fourier

$$\frac{\partial^2 \theta(k, z)}{\partial z^2} - k^2 \theta(k, z) = 0,$$

cuja solução é semelhante a (3.46)

$$\theta(k, z) = A(k) e^{kz} + B(k) e^{-kz}.\quad (4.25)$$

Contudo, agora serão usadas as condições de contorno dadas pela expressão (4.24). Antes, porém, usamos mais uma vez a transformada de Fourier:

$$\begin{aligned}\Theta_+(x) = \theta(x, z) \Big|_{z=\frac{d}{2}} &\quad \longrightarrow \quad \Theta_+(k) = \theta(k, z) \Big|_{z=\frac{d}{2}} \\ -L \frac{\partial \theta(x, z)}{\partial z} + \theta(x, z) \Big|_{z=-\frac{d}{2}} = \Theta_-(x) &\quad \longrightarrow \quad -L \frac{\partial \theta(k, z)}{\partial z} + \theta(k, z) \Big|_{z=-\frac{d}{2}} = \Theta_-(k),\end{aligned}\quad (4.26)$$

Para a superfície com ancoramento forte aplicamos a primeira condição de contorno da equação (4.26), que nos dá a seguinte solução

$$\Theta_+(k) = A(k) e^{k\frac{d}{2}} + B(k) e^{-k\frac{d}{2}}. \quad (4.27)$$

Já para a superfície com ancoramento fraco, efetuamos o mesmo procedimento, mas agora, com a segunda condição de contorno. Assim, temos

$$\Theta_-(k) = A(k)(1 - kL)e^{-k\frac{d}{2}} + B(k)(1 + kL)e^{+k\frac{d}{2}}. \quad (4.28)$$

Usando (4.27) e (4.28), teremos:

$$\begin{aligned} A(k) &= \frac{(1 + kL) \Theta_+(k) e^{+k\frac{d}{2}} - \Theta_-(k) e^{-k\frac{d}{2}}}{(1 + kL)e^{kd} - (1 - kL)e^{-kd}} \\ B(k) &= \frac{\Theta_-(k) e^{+k\frac{d}{2}} - (1 - kL) \Theta_+(k) e^{-k\frac{d}{2}}}{(1 + kL)e^{kd} - (1 - kL)e^{-kd}}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Substituindo-se os valores de  $A(k)$  e  $B(k)$ , da equação (4.29), na equação (4.25) encontramos

$$\begin{aligned} \theta(k, z) &= \frac{(1 + kL) \Theta_+(k) e^{+k\frac{d}{2}} - \Theta_-(k) e^{-k\frac{d}{2}}}{(1 + kL)e^{kd} - (1 - kL)e^{-kd}} e^{kz} \\ &+ \frac{\Theta_-(k) e^{+k\frac{d}{2}} - (1 - kL) \Theta_+(k) e^{-k\frac{d}{2}}}{(1 + kL)e^{kd} - (1 - kL)e^{-kd}} e^{-kz}, \end{aligned}$$

que após um pouco de manipulação algébrica, sem muita dificuldade, se torna

$$\begin{aligned} \theta(k, z) &= \frac{kL \cos[k(\frac{d}{2} + z)] + \sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{kL \cosh[kd] + \sinh[kd]} \Theta_+(k) \\ &+ \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{kL \cosh[kd] + \sinh[kd]} \Theta_-(k), \end{aligned} \quad (4.30)$$

que pode ser reescrita desta forma compacta:

$$\theta(k, z) = \mathbb{G}_+(k, z) \Theta_+(k) + \mathbb{G}_-(k, z) \Theta_-(k),$$

com

$$\begin{aligned} \mathbb{G}_+(k, z) &= \frac{kL \cos[k(\frac{d}{2} + z)] + \sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{kL \cosh[kd] + \sinh[kd]} \\ \mathbb{G}_-(k, z) &= \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{kL \cosh[kd] + \sinh[kd]}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Para encontrar os valores de  $\mathbb{G}_{\pm}(x - x', z)$ , aplicamos a transformada inversa de Fourier na equação (4.31). Com isso, chegamos às seguintes expressões

$$\begin{aligned}\mathbb{G}_+(x - x', z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin[k_n(\frac{d}{2} + z)] + k_n L \cos[k_n(\frac{d}{2} + z)]}{dLk_n \sin[k_n d] - (L + d) \cos[k_n d]} e^{-k_n|x|} \\ \mathbb{G}_-(x - x', z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin[k(\frac{d}{2} + z)]}{dLk_n \sin[k_n d] - (L + d) \cos[k_n d]} e^{-k_n|x|}.\end{aligned}\quad (4.32)$$

### 4.3 Distorção Periódica Sinusoidal

Para finalizar o trabalho, será resolvido um problema em que a superfície superior da amostra nemática impõe uma orientação molecular uniforme, e a superfície inferior (conservando todas as especificações e simetria dos outros exemplos resolvidos) impõe uma distorção do tipo sinusoidal para a situação de ancoramento fraco. Esse problema agora obedece a uma condição de contorno diferente, que tem a forma de

$$\Theta_+(x) = \Theta_+ \quad \text{e} \quad \Theta_-(x) = \Theta_- \sin[qx], \quad (4.33)$$

onde  $q = 2\pi/\lambda$ , com  $\lambda$  sendo a periodicidade espacial da deformação imposta pela superfície.

Novamente aqui, será tomada a solução do problema de Dirichlet, como na equação (3.67), que assume a forma

$$\begin{aligned}\theta(x, z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_+(x') \mathcal{G}_+(x - x', z) dx' + \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_-(x') \mathcal{G}_-(x - x', z) dx', \\ &= S_1(x, z) + S_2(x, z).\end{aligned}\quad (4.34)$$

em que os propagadores  $\mathcal{G}_+(x - x', z)$  e  $\mathcal{G}_-(x - x', z)$  já foram encontrados em (3.66). Também aqui esses propagadores devem ser escritos de uma forma diferente, como segue:

$$\mathcal{G}_{\pm}(x - x', z) = \sum_{n=1}^{\infty} f_{\pm}(k_n, z) e^{-k_n|x-x'|}, \quad (4.35)$$

onde  $f_{\pm}(k_n, z)$  segundo (3.66) é expresso como

$$f_{\pm}(k_n, z) = \frac{\sin[k_n(\frac{d}{2} \pm z)] + k_n L \cos[k_n(\frac{d}{2} \pm z)]}{2k_n L(L + d) \sin[k_n d] - [(1 - (k_n L)^2)d + 2L] \cos[k_n d]}.$$

Trataremos a primeira integral em (4.3),  $S_1$  i.e.,

$$S_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}_+(x - x', z) \Theta_+(x) dx' = \Theta_+ \sum_{n=1}^{\infty} f_+(k_n, z) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_n |x-x'|} dx'.$$

A integral pode ser obtida sem maiores esforços. Temos

$$S_1 = \frac{2\Theta_+}{k_n} \sum_{n=1}^{\infty} f_+(k_n, z). \quad (4.36)$$

Já para a integral  $S_2$  de (4.34), temos

$$S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_-(x') \mathcal{G}_-(x - x', z) dx' = \Theta_- \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n, z) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_n |x-x'|} \sin[qx'] dx'.$$

Após algum cálculo, obtemos o seguinte resultado

$$S_2 = 2\Theta_- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_-(k_n, z)}{q^2 + k_n^2} k_n \sin[qx]. \quad (4.37)$$

Para encontrar a solução geral do problema, devemos substituir os valores encontrados de (4.36) e (4.37) na equação (4.34). Teremos:

$$\theta(x, z) = \frac{2\Theta_+}{k_n} \sum_{n=1}^{\infty} f_+(k_n, z) + 2\Theta_- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_-(k_n, z)}{q^2 + k_n^2} k_n \sin[qx]. \quad (4.38)$$

A equação (4.38) nos dá o perfil do diretor em uma superfície de uma amostra nemática para o caso de ancoramento fraco, quando essa amostra apresenta uma distribuição sinusoidal de eixos fáceis em uma das superfícies. A solução (4.38) pode ser observada nos gráficos (4.5) e (4.6).

Na figura (4.5),  $\lambda = L$ , fazendo com que as distorções sejam fortemente localizadas na superfície inferior e praticamente uniformes em todo o restante da amostra. Mas se aumentarmos a periodicidade, como feito na figura (4.6), com  $\lambda = 100L$ , a distorção fica acentuada na superfície inferior, mas se propaga por toda a amostra, tendendo a manter o ângulo de inclinação da superfície superior a um valor constante  $\Theta_+ = \pi/2$ .

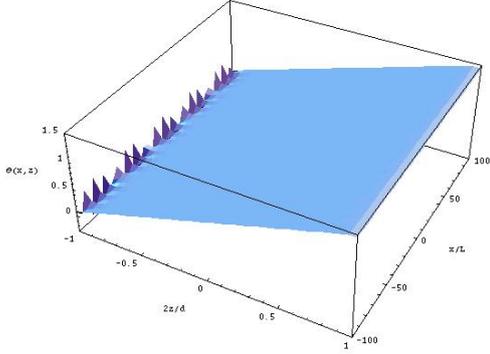


Figura 4.5: O ângulo de inclinação  $\theta(x, z)$  vs coordenadas reduzidas  $2z/d$  e  $x/L$  para  $\lambda = L$ . Com  $\Theta_+ = \Theta_1 = \pi/2$ .

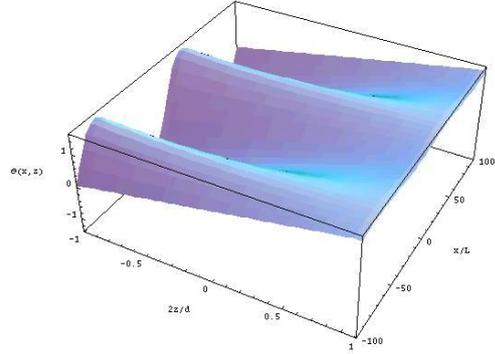


Figura 4.6: O ângulo de inclinação  $\theta(x, z)$  vs coordenadas reduzidas  $2z/d$  e  $x/L$  para  $\lambda = 100L$ . Com  $\Theta_+ = \Theta_1 = \pi/2$ .

## 4.4 Diferença de Caminho Óptico

A diferença de caminho óptico é uma grandeza que permite dizer qual o grau de orientação molecular que uma amostra de cristal líquido apresenta. Quando  $\theta(x, z)$  é conhecido, as propriedades físicas da amostra nemática podem ser exploradas. Por exemplo, a diferença de caminho óptico  $\Delta l$  [43], entre o raio ordinário e extraordinário é dado por

$$\Delta l = \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \int_{-d/2}^{d/2} \Delta n(\theta) dx dz = \frac{1}{2} n_0 R d \langle \theta^2 \rangle, \quad (4.39)$$

onde

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{1}{d\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \int_{-d/2}^{d/2} \theta^2(x, z) dx dz, \quad (4.40)$$

é o valor médio do ângulo de inclinação, calculado sobre um típico comprimento  $\Lambda$ , conectado com o diâmetro do feixe de luz. Além disso,  $R = 1 - (n_0 n_e)^2$ , e  $n_0$  e  $n_e$  são respectivamente, os índices de refração ordinário e extraordinário. Na figura (4.7) a diferença de caminho óptico é mostrada como uma função da espessura reduzida  $d/2L$  para o problema cuja distribuição dos eixos fáceis na superfície é dada pela equação (4.33).

Devido aos eixos fáceis diferentes em ambas as superfícies, a amostra é distorcida para qualquer espessura finita, i.e.,  $\Delta l \neq 0$  para todo  $d$ . Como esperado,  $\Delta l \rightarrow 0$  quando  $d \rightarrow 0$ .

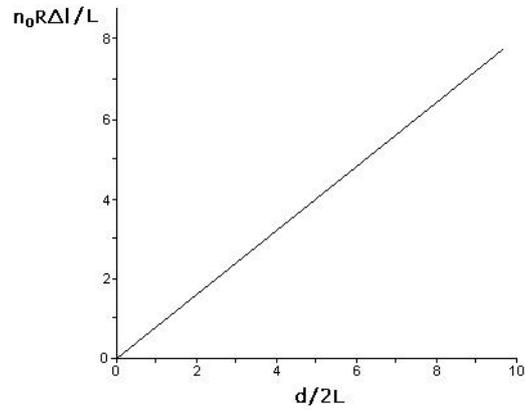


Figura 4.7: Diferença de caminho óptico  $n_0 R \Delta l / L$  vs espessura reduzida  $d/2L$ , para  $\lambda = L$ ,  $\Lambda/2L = 5$ ,  $\Theta_0 = \pi/4$ , e  $\Theta_1 = \pi/2$ .

É importante destacar que a diferença de caminho óptico é uma quantidade que pode ser medida em laboratório, ou seja, é o nosso "elo" de ligação do estudo teórico com as observações experimentais.

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho obtivemos soluções exatas para a distribuição espacial do ângulo do diretor – o perfil do ângulo do diretor – para o caso de uma amostra de cristal líquido nemático, de espessura  $d$ , em que somente as deformações de *splay-bend* eram permitidas. As soluções foram obtidas na aproximação em que as constantes elásticas de volume são todas iguais. Duas situações fundamentais foram consideradas: 1) o ancoramento forte e 2) o ancoramento fraco. O primeiro caso corresponde, matematicamente, ao problema de Dirichlet; o segundo caso, ao problema misto. Ambos foram resolvidos de maneira exata numa situação geral em que, sobre as superfícies que limitam a amostra, as chamadas direções fáceis são distribuídas espacialmente (i.e., não há necessidade de se restringir a análise aos casos de orientação uniforme). Todas as soluções foram determinadas de forma analítica em termos de propagadores. Alguns casos ilustrativos foram discutidos de modo a ilustrar a generalidade e a praticidade dos resultados obtidos. Particularmente sugestivo é o caso em que as duas superfícies, ainda que apresentando direções fáceis dadas em termos gerais, apresentam orientações diferentes. Isso permite abordar um conjunto bastante amplo de situações experimentais que correspondem à existência de superfícies inomogêneas, que obedecem, de fato, a situações mais próximas àquelas encontradas em amostras reais. Um outro caso de interesse é aquele em que uma das superfícies apresenta uma distribuição periódica de eixos fáceis e a outra apresenta uma orientação uniforme (no caso de ancoramento fraco). Para esse caso representativo, calculamos a diferença de caminho óptico em função da espessura da amostra, por tratar-se de uma quantidade que pode ser medida experimentalmente.

Os problemas foram todos resolvidos em situações não envolvendo aplicações de campos externos. Esse caso – o de um campo externo aplicado – é de extrema relevância experimental e tem enorme importância na deter-

minação da orientação molecular de equilíbrio em amostras nemáticas. As extensões deste trabalho – algumas já em andamento – prevêm a solução dos dois problemas de contorno, abordados na ausência de campo, na presença de um campo externo independente do tempo aplicado à amostra. Uma extensão desejável é ainda a análise do caso em que um campo temporalmente dependente possa ser aplicado à amostra. Nesse caso, o conhecimento do perfil do diretor e sua dependência temporal é de enorme importância. Resultados preliminares indicam ser possível afrontar o problema por meio de técnicas analíticas poderosas como as que aqui empregamos. Por fim, uma última extensão desta abordagem pode ser feita por meio da introdução de um termo viscoso, responsável pela chamada re-orientação do campo do diretor. Nesse caso, ao invés de um problema envolvendo a equação de Laplace em duas dimensões, pode-se mostrar que teremos uma equação na forma de uma equação de difusão em duas dimensões espaciais. Esses problemas de contorno podem ser afrontados com o mesmo gênero de abordagem que aqui propusemos.

# Referências Bibliográficas

- [1] de Gennes P. G., *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [2] Chandrasekhar S., *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1977).
- [3] Oseen C. W. , Trans. Faraday. Soc. **29**, 883 (1933).
- [4] Frank F.C., Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958).
- [5] Ericksen J. L., Adv. Liq. Cryst. **2**, 233 (1976).
- [6] Leslie F.M., *Theory and Applications of Liquid Crystals* edited by Ericksen J.L. and Kinder Laher D.(Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [7] Berreman W., Phys. Rev. Lett **28**, 1683 (1972).
- [8] Kléman M., *Points, Lignes, Parois* (Edition de Physique, Les Ylis, Orsay, 1977).
- [9] Barbero G., Lett. Nuovo Cimento, **29**, 553 (1980).
- [10] Barbero G., Lett. Nuovo Cimento, **32**, 60 (1981).
- [11] Ong H. L., Hurd A. J., and Meyer R. B., J. Appl. Phys. **57**, 186 (1985).
- [12] Lonberg F. and Meyer R. B., Phys. Rev. Lett. **55**, 718 (1985).
- [13] Faetti S., Phys. Rev. A **36**, 408 (1987).
- [14] Barbero G., Beica T., Alexe-Ionescu A. L., and Moldovam R.,*J. Phys. (Paris) II*, **2**, 2011 (1992).
- [15] Evangelista L.R. and Barbero G., Phys. Rev. E **48**, 1163 (1993).
- [16] Evangelista L.R. and Barbero G., Phys. Rev. E **50**, 2120 (1994).

- [17] Lee B. and Clark N., *Science* **291**, 2576 (2001).
- [18] Kim J. H., Yoneya M., and Yokoyama H., *Nature* **420**, 159 (2002).
- [19] Qian T. Z. and Sheng P., *Phys. Rev. E* **55**, 7111 (1997).
- [20] Zhang B., Lee F., Tsui O. K. C., and P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 215501 (2003).
- [21] Tsui O. K. C., Lee F. K., Zhang B., and Sheng P., *Phys. Rev. E* **69**, 021704 (2004).
- [22] Tsvetkov V., *Acta Physicochim. (USSR)* **16**, 132 (1942).
- [23] Vertogen G. and de Jeu W.H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals* (Springer-Verlag, Germany, 1988).
- [24] Haller, I. *J. Chem. Phys.* **57**, 1400 (1972).
- [25] Robert, J., Labrunie, G., and Borel, J. *Mol. Cryst.* **23**, 197 (1973).
- [26] Galerne, Y., Durand, G., Yeyssie, M., and Pontikis, V. *Phys. Lett.* **38A**, 449 (1972).
- [27] Williams, C. and Cladis, P. E. *Solid State Commun.* **10**, 357 (1972).
- [28] Gladis, P. E. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1629 (1972).
- [29] Rondelez, F. and Hulin, J. P. *Solid State Commun.* **10**, 1009 (1972).
- [30] Regaya, B., Gasparoux, H., and Prost, J. *Revue Phys. appl. (Paris)* **7**, 83 (1972).
- [31] Léger, L. *Solid State Commun.* **10**, 697 (1972).
- [32] Léger, L. *Mol Cryst.* **24**, 33 (1973).
- [33] Martinand, J. L. and Durand, G. *Solid State Commun.* **10**, 815 (1972).
- [34] Pieranski, P., Brochard, J., and Guyon, E. *J. Phys. (Paris)* **33**, 681 (1972).
- [35] Wahl, J. and Fischer, F. *Mol. Cryst.* **22**, 359 (1973).
- [36] Gruler, H., unpublished results.

- [37] Zvtkov, V. *Acta Phys. Chem. USSR* **6**,866(1973).(Method: Frederiks; see Section 3.2.3)The  $\chi$  values used here are those of Zvetkov, V. and Sosnovskii, A. *Acta Phys. Chem. USSR* **18**, 358 (1943).
- [38] Saupe, A.Z. *Naturforsch* **15a**, 815 (1960). (Method: Frederiks; see Section 3.2.3).
- [39] Durand, G., Léger, L., Rondelez, F., and Vyssies, M. *Phys. Rev Lett.* **22**, 227 (1969) and Orsay Liquid Crystal Group. In *Liquid crystals and ordered fluids* (ed. J. Johnson and R. S. Porter). p447. Plenum Press, New York (1970). (Method: transition, cholesteric $\rightleftharpoons$  nematic induced by a magnetic field).
- [40] Rapini A. and Papoular M., *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30**, C4-54 (1969).
- [41] Morse P.M. and Feshbach H., *Methods of Theoreticl Physics* (McGraw-Hill, New York, 1953), Vol. I, Ch.8.
- [42] Butkov E., *Mathematical Physics*, (Addison-Wesley, New York, 1968).
- [43] Barbero G. and Barberi R., in *The Physics of Liquid Crystalline Materials*, edited by I.C. Khoo and F. Simoni(Gordon and Breach, 1988).
- [44] Barbero G. and Evangelista L.R., *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, (World Scientific, Singapore, 2001).

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

César Augusto Refosco Yednak

Configurações de Equilíbrio do Diretor na  
Presença de Deformações Planares em Cristais  
Líquidos Nemáticos

*Dissertação de Mestrado submeti-  
da ao Departamento de Física da  
Universidade Estadual de Maringá.*

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá  
2005