
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

César Augusto Refosco Yednak

**Problemas de Contorno e Efeitos de Superfície em Células
Nemáticas: pequenas distorções**

*Tese de Doutorado submetida
ao Departamento de Física
da Universidade Estadual de
Maringá.*

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá
2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

César Augusto Refosco Yednak

**Problemas de Contorno e Efeitos de Superfície em Células
Nemáticas: pequenas distorções**

Maringá
13 de Março de 2009

Agradecimentos

A Deus, que sempre iluminou meu caminho 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.

A minha esposa Márcia, por sua presença em todos os momentos nos quais ficamos juntos, tanto nos horas felizes como nas horas mais difíceis.

Akiko, da secretaria da Pós-Graduação de Física, que sempre esteve presente quando precisei, com sua amizade e apoio.

Aos meus amigos e amigas: Fernando, Josiane, Kardel, Ricardo, Rodolfo, Mangix, Haroldo, Nessaj, Rafael, Roberto, Rylai, Julio César, Balanar, 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, à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo	1
Abstract	2
1 Introdução	3
2 Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos	8
2.1 Generalidades	8
2.2 Efeitos de Superfície	13
2.3 Ordem Orientacional em Meios Nemáticos	16
2.3.1 Parâmetro de Ordem Escalar	16
2.3.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico	18
2.4 Elementos de Teoria Elástica: Elasticidade de Frank	20
2.4.1 Densidade de Energia Elástica	20
2.5 Constantes Elásticas	26
2.6 Aproximação da Densidade de Energia Elástica	27
2.6.1 Aproximação em Coordenadas Cartesianas	28
2.6.2 Aproximação em Coordenadas Cilíndricas	30
2.7 Transição de Fréedericksz	32
3 Amostra Nemática entre Placas Paralelas	36
3.1 Problema de Dirichlet	36
3.2 Problema de Dirichlet-Neumann	44
3.3 Diferença de Caminho Óptico	59

4	Amostra Nemática entre dois Cilindros Concêntricos	61
4.1	Problema com Eixo Fácil Uniforme	61
4.1.1	Perfil do Ângulo do Diretor	61
4.1.2	Transição de Fréedericksz entre Cilindros Concêntricos	67
4.2	Problema com Eixo Fácil Inomogêneo	73
4.2.1	Problema de Dirichlet	73
4.2.2	Problema de Dirichlet-Neumann	81
5	Conclusão	89
	Bibliografia	91

Resumo

Os perfis do ângulo do diretor para uma deformação do tipo *splay – bend*, em uma amostra de cristal líquido nemática e limitada por superfícies inomogêneas, são determinados na aproximação de uma única constante elástica. O problema de contorno relativo às situações de ancoramento forte (problema de Dirichlet) e fraco (problema de Dirichlet-Neumann - problema misto), ambas em superfícies de amostras de placas paralelas de espessura d e em amostras confinadas entre dois cilindros concêntricos, são analiticamente resolvidos na ausência e na presença de um campo elétrico externo. Considerando as amostras de placas paralelas, os resultados são apresentados em termos das funções de Green, para as situações de ancoramento forte e fraco. Além disso, na situação de ancoramento fraco, a presença do campo é responsável por uma reorientação dinâmica do diretor e os eixos fáceis apresentam dependência temporal. Desta maneira, o perfil do ângulo do diretor é influenciado pelas inomogeneidades da superfície. Para amostras cilíndricas, na situação de ancoramento forte, os resultados são apresentados em termos das funções de Green e das funções de Bessel de primeiro e segundo tipo. Isto acontece quando a amostra está sujeita a reorientação dinâmica do diretor e quando as distribuições dos eixos fáceis são dependentes do tempo. Na situação de ancoramento fraco, o problema pode ser resolvido no caso estático e sem considerar a dependência temporal na distribuição dos eixos fáceis. Em todas as situações consideradas neste trabalho, as soluções para o perfil do ângulo do diretor são obtidas exatamente.

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 strong anchoring condition (Dirichlet problem) and the weak anchoring condition (Dirichlet-Neumann problem- mixed problem), both in surfaces of slab shape sample of thickness d and in samples limited by two concentric cylinders, are analytically solved in the absence and in the presence of an external electric field. For what concerns the slab shape samples, the results are presented in terms of the Green function approach, for the conditions of strong and weak anchoring. Furthermore, in the situation of weak anchoring, the presence of the field is responsible for a dynamic reorientation of the director and the easy axes present time dependence. In this manner, the profile of the tilt angle is influenced by the inhomogeneities of the surface. For cylindrical samples, in the strong anchoring situation, the results are presented in terms of the Greens functions and of the Bessel functions of first and second kind. This happens when the sample is subjected to a dynamic reorientation of the director and when the easy axes distributions are time dependent. In the weak anchoring situation, the problem can be solved in the static case and without considering temporal dependence in easy axes distributions. In all the situations considered in this work, the solutions for the profile the tilt angle are exactly obtained.

Capítulo 1

Introdução

Cristais líquidos nemáticos - aqui denominados por CLN - são fluidos anisotrópicos cujas propriedades físicas dependem da distribuição espacial do campo diretor $\mathbf{n}$. Este campo dá a média molecular local da direção do eixo longo. Em muitas situações físicas de interesse, o diretor pode permanecer em um plano e, se houver distorções, serão conhecidas como 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 inclinação (tilt), ou, simplesmente, ângulo do diretor [1]. A determinação do ângulo de inclinação é feita por meio da teoria elástica contínua [2–5]. 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 CLN. Esse fato 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 interesses tanto no que se refere à física básica envolvida, quanto no que tange às possíveis aplicações tecnológicas para estes sistemas.

Nos últimos anos, tem crescido a importância de um entendimento completo do alinhamento de CLN por meio de superfícies tratadas com certos padrões (controláveis) em vista, principalmente, das aplicações práticas [6]. De particular interesse, nesse contexto,

é a investigação de orientações multi-estáveis e o seu papel na redução do consumo de energia elétrica em dispositivos eletrônicos fabricados com os cristais líquidos [7]. 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 CLN e revela-se de grande importância para o entendimento da orientação molecular de amostras de CLN [8–10].

O alinhamento dos CLN por superfícies inomogêneas tem sido analisado desde o trabalho pioneiro de Berreman [11], que investigou os efeitos de ancoramento em uma superfície periódica, mas cujo ancoramento local era forte. Desde então, a influência das superfícies inomogêneas sobre a orientação molecular de CLN tem sido analisada por diversos autores no contexto da teoria elástica de Frank-Oseen [12–20]. Há alguns anos, um modelo completo para a determinação do perfil do ângulo do diretor foi proposto [19] nas situações de ancoramento forte e fraco. A análise foi motivada tendo em vista a necessidade de melhorar a definição de energia de superfície [18] em uma descrição contínua, e também para conectar a energia de ancoramento experimentalmente detectada com a distribuição aleatória dos eixos fáceis.

Outros fatores também contribuem significativamente na orientação molecular e por isso, podem ser de interesse à comunidade científica, tanto em situações relacionadas com problemas de contorno, quanto com problemas físicos no campo de materiais líquido-cristalinos e fluidos anisotrópicos. Um exemplo disso é o estudo da reorientação dinâmica do diretor em uma amostra nemática, sob a ação de um campo elétrico externo. A ação deste campo, por sua vez, está ligada a outro fator importante que será considerado; é o efeito de relaxação provocado pelo torque viscoso na célula nemática. Este estudo pode ser relevante para amostras em que o campo aplicado seja da ordem do campo para transição de Fréedericksz. Contudo, para estudar esse problema de maneira completa, é necessário levar em conta que o movimento do fluido está ligado a um fluxo, e esse fluxo afeta a orientação molecular, em outras palavras, considerar o efeito *backflow*. Resultados preliminares mostraram-se satisfatórios desprezando esse efeito. Esse desprezo pode ser explicado pelo fato de o sistema obedecer ao regime de pequenas distorções e, portanto, a pequena mudança orientacional que uma molécula sofre quase não afeta a orientação da molécula vizinha. Assim, não haveria nenhum movimento do fluido associado a esse fluxo.

Além disso, no intuito de estudar problemas fisicamente mais tratáveis, outras contribuições também podem despertar interesses. Neste contexto, um sistema em que o eixo fácil (i.e., a direção imposta pela superfície às moléculas na suas vizinhanças) pode mudar

sua orientação continuamente no decorrer do tempo, pode ser útil no estudo de sistemas em que as superfícies são cobertas com filmes fotopoliméricos [21–23]. Nesse tipo de sistema, quando há incidência de luz, ocorre uma mudança orientacional considerável das moléculas na superfície. Desta forma, não é errado afirmar que é possível adquirir um controle molecular nas superfícies cobertas com esse tipo de filme. Esse mesmo formalismo deve também ser útil em aplicações de processos difusivos na presença de fenômenos de adsorção em interfaces.

É possível, ainda, estender o estudo sobre reorientação dinâmica do diretor para outras geometrias. Por exemplo, sistemas em que o cristal líquido está confinado entre dois cilindros concêntricos são usados na conexão com instabilidade da flexoeletricidade [24], análise da estabilidade do perfil orientacional [25] e transição de Fréedericksz ocorrendo na ausência de campo externo [26]. Esse estudo foi proposto pela primeira vez por Meyer, resolvido por Parodi e discutido por de Gennes em seu livro [27]. Posteriormente, Williams [28] reexaminou esse problema, considerando as constantes elásticas diferentes na situação de ancoramento forte.

Estudos recentes em sistemas com amostras cilíndricas têm se mostrado muito importantes, uma vez que um número significativo de características diferentes aparecem nessa configuração. Essas características não apenas possibilitam uma inovação no design de dispositivos baseados em cristais líquidos, mas também, uma redução da voltagem crítica pelo controle da geometria (variando a razão dos raios dos cilindros [26]), consequentemente melhorando o desempenho do dispositivo. Nesse sistema, o backflow também é importante para reorientação molecular provocada pelo campo elétrico, pois, essa reorientação gera um fluxo que também pode influenciar na orientação molecular. A velocidade deste fluido, neste caso, também depende de n e haveria duas equações diferenciais acopladas a serem resolvidas. No entanto, há poucos trabalhos ou talvez nenhum, tratando desse efeito em geometria cilíndrica, uma vez que, mesmo no regime de pequenas distorções, as equações que aparecem são complicadas de resolver analiticamente. Este efeito também foi desprezado e pode ser explicado pela mesma razão apresentada no problema da amostra entre placas paralelas. O sistema também obedece ao regime de pequenas distorções e, portanto, a pequena mudança orientacional que uma molécula sofre quase não afeta a orientação da molécula vizinha. Assim, não haveria nenhum movimento do fluido associado a esse fluxo. De qualquer forma, tanto no sistema de placas paralelas, quanto no sistema de cilindros concêntricos, o formalismo empregado em termos das funções de Green e funções de Bessel representa uma ferramenta adequada e útil no estudo dos efeitos do campo externo na orientação molecular em amostra nemática.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira. O capítulo 2 é dedicado a uma apresentação geral das características dos CLN: como se classificam e quais as suas fases. Uma pequena abordagem sobre o efeito que a superfície tem na orientação molecular da amostra, junto a uma descrição simples para a energia de superfície, também será discutida. Serão apresentados 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 sobre transição de Fréedericksz, ligada às deformações no ordenamento do nemático. No capítulo 3, para uma amostra nemática limitada por duas placas paralelas, serão determinadas soluções exatas para o perfil do ângulo do diretor, em que serão empregadas técnicas variacionais usadas na análise de problemas de contorno. A determinação do perfil do diretor será feita nas duas situações de ancoramento: forte e fraco (problema de Dirichlet e Dirichlet-Neumann, respectivamente). No primeiro caso, a célula nemática está sob a influência apenas de uma distribuição do eixo fácil dependente da posição (distribuição inomogênea), e em seguida, será mostrado um exemplo ilustrativo com uma distribuição do tipo degrau no eixo fácil. No segundo caso, a célula nemática está sob a ação de um campo elétrico externo e influência de uma distribuição do eixo fácil dependente da posição e do tempo; além disso, o torque viscoso será levado em conta. Em seguida, alguns exemplos que ilustram essas soluções serão apresentados. Mais adiante, será mostrado como se poderiam conectar os resultados exatos com as quantidades experimentais observadas; em outras palavras, será apresentado um breve conceito sobre diferença de caminho óptico. O capítulo 4 é dedicado ao estudo do material nemático confinado entre dois cilindros concêntricos. Técnicas variacionais semelhantes que foram empregadas no capítulo anterior, também serão usadas neste capítulo. Esse capítulo ficou dividido em duas partes: problema com o eixo fácil uniforme e com o eixo fácil inomogêneo. Na primeira parte, serão discutidos dois objetivos distintos: o primeiro, a determinação do ângulo do diretor na situação de ancoramento forte, quando as constantes elásticas K_{11} e K_{33} são diferentes; já o segundo, um estudo sobre a transição de Fréedericksz em uma amostra cilíndrica, quando esta, não está sob a ação de qualquer campo externo. Essa transição é conhecida como transição do tipo-Fréedericksz. Na segunda parte, será realizada a determinação do perfil do diretor na situação de ancoramento forte (problema de Dirichlet) e fraco (problema de Dirichlet-Neumann). Na primeira situação, o problema será resolvido de maneira bem geral, ou seja, quando a amostra está sob a ação de um campo elétrico externo, quando a distribuição do eixo fácil é dependente da posição

e do tempo, e quando é levado em conta o torque viscoso. Em seguida, serão apresentados alguns exemplos que ilustram as soluções obtidas. Na segunda situação, o problema será resolvido para o caso estático, isto é, não haverá dependência temporal do eixo fácil e não será levado em conta o torque viscoso. Contudo, mesmo na situação estática, o problema não deixa de ser geral, pois a condição de ancoramento fraco é uma situação mais próxima de problemas físicos reais. Em seguida, como na primeira situação, serão apresentados alguns exemplos que ilustram as soluções obtidas. As conclusões gerais e algumas possíveis extensões deste trabalho serão discutidas no capítulo 5. Todo estudo que foi desenvolvido neste trabalho, assim como todos os resultados obtidos, foram realizados integralmente pelo grupo de fluidos complexos da Universidade Estadual de Maringá.

Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos

Este capítulo está dedicado a apresentar uma breve introdução sobre cristais líquidos, como se classificam e as principais fases líquido-cristalinas. Também será apresentada uma seção tratando da influência e da importância que a superfície de uma amostra tem sobre a orientação molecular, demonstrando a proposta mais comum para energia de superfície e do ordenamento molecular pela superfície (ancoramento). Ainda neste capítulo, será introduzido o conceito de parâmetros de ordem (escalar e macroscópico) junto a um breve resumo sobre teoria elástica, importantes na compreensão de diversos problemas que envolvam cristais líquidos. O capítulo é finalizado com um pequeno tópico sobre transição de Fréedericksz e uma breve discussão sobre constantes elásticas.

2.1 Generalidades

Cristal líquido é uma fase intermediária da matéria em que as moléculas têm ordem orientacional bem determinada, tornando o material anisotrópico. Anisotropia é uma característica do material formado por moléculas que ocupam uma posição média muito bem definida e a ordem orientacional dessas moléculas é muito relevante. Isso implica que as características físicas deste material dependem em especial da direção em que uma determinada medida é realizada. Porém, como essas moléculas não se dispõem perfeitamente nas três dimensões como na fase sólida, é preciso afirmar que cristais líquidos, na verdade, não são cristais. Em outras palavras, cristal líquido está definido como uma fase intermediária chamada de *Mesofase*, que pode ser encontrada entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico.

Em geral, cristais líquidos se dividem em duas classes bem conhecidas: Termotró-

pica e Liotrópica. Um cristal líquido pertence à classe liotrópica quando a maneira de induzir uma transição de fase é tanto pela variação de temperatura, quanto pela variação da concentração do composto. Além disso, são sistemas constituídos por uma mistura de solvente com moléculas anfifílicas (grupo de moléculas que têm afinidade elétrica com o solvente). Estas moléculas podem possuir extremidade "hidrofóbica" (que é repelida pela água) e uma cadeia carbônica "hidrofílica" (que é atraída pela água). Os cristais líquidos liotrópicos apresentam várias mesofases, mas somente as mais conhecidas serão mencionadas: *fase hexagonal* caracterizada por uma elevada concentração de solução, na qual as moléculas anfifílicas, de forma cilíndricas, formam uma estrutura hexagonal; *fase cúbica* caracterizada por uma menor concentração de solução que a hexagonal, na qual as moléculas formam uma estrutura cúbica; *fase lamelar* caracterizada por uma baixa concentração de solução, na qual as moléculas formam uma bicamada preenchida por solvente; *nemática cilíndrica* que exibe uma ordem orientacional das moléculas em forma de cilindros, onde estas tendem a seguir uma preferência orientacional dada por um "vetor diretor" $\mathbf{n}$; e a *fase nemática discótica* que exibe uma ordem orientacional das moléculas em forma de disco, onde estas também tendem a ser paralelas ao diretor $\mathbf{n}$.

Um cristal líquido pertence à classe termotrópica quando a maneira de induzir uma transição de fase é por meio da variação de temperatura. Nesta classe, os cristais líquidos são formados por moléculas orgânicas bem estruturadas. As moléculas têm como característica a forma alongada com extremidades flexíveis. Cristais líquidos que pertencem a essa classe, do ponto de vista tecnológico, são importantes na fabricação de sensores de pressão e temperatura, e também mostradores digitais eletro-ópticos. Essa classe apresenta três fases líquido-cristalinas principais: nemática, colestérica e esméctica.

Fase Nemática

Nesta fase, os centros de massa das moléculas estão dispostos de forma aleatória e há uma preferência orientacional determinada pelo diretor $\mathbf{n}$. Essas características podem ser vistas nas figuras (2.1) e (2.2)¹. Pelo fato de as moléculas apresentarem a forma descrita acima, não há preferência direcional, permitindo que o diretor possa apontar para cima ou para baixo. Há alguns compostos nematogênicos muito conhecidos; entre eles, o mais comum é o PAA (p-azoxyanisole), com moléculas de 20Å de comprimento e 5Å de diâmetro, e cuja a fase nemática pode ser observada entre a temperatura de 116°C a 135°C. Outro composto bem conhecido é o MBBA (4-metoxi-benciliden-4'-butilanilina),

¹Textura cedida gentilmente pelo Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá

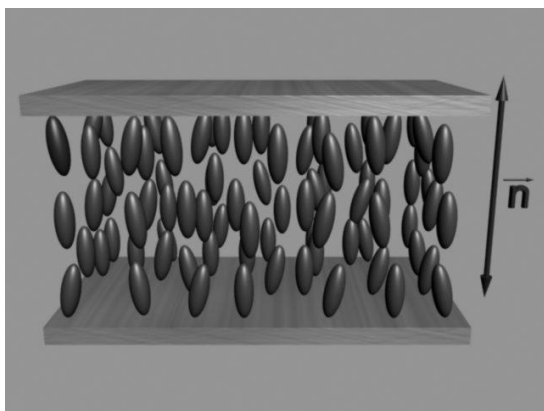


Figura 2.1: Representação esquemática da fase nemática.

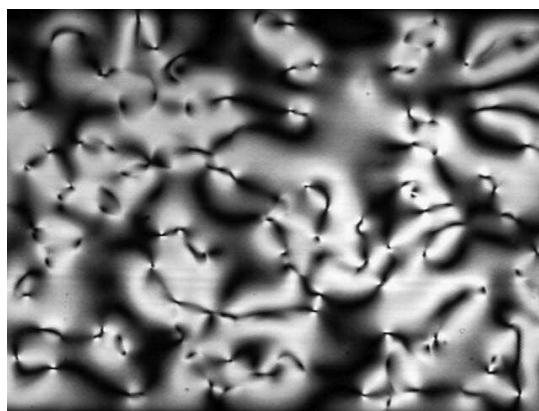


Figura 2.2: Textura de uma amostra nemática.

com dimensões semelhantes, cuja fase pode ser observada entre as temperaturas de 20°C a 47°C. Ambos os compostos estão representados nas figuras (2.3) e (2.4) a seguir. Também

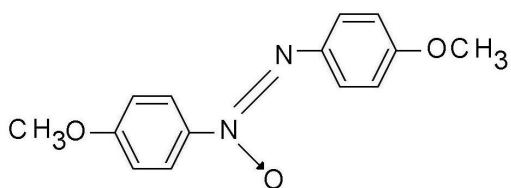


Figura 2.3: Estrutura do PAA (p-azoxyanisole).

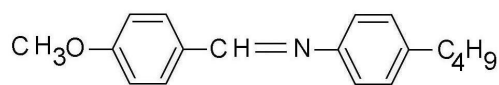


Figura 2.4: Estrutura do MBBA (4-metoxi-benciliden-4'-butilnilina).

são muito comuns os nematogênicos 5CB, 8CB, PCB dentre outros. Esta é a fase em que este trabalho está centrado.

Fase Colestérica

Esta fase pode ser caracterizada como uma fase nemática com uma torção uniforme em torno do eixo normal ao diretor $\mathbf{n}$. Esta torção forma um passo que é tipicamente da ordem de grandeza do comprimento da luz visível (entre 0,1 μm a 1 μm) e está representada nas figuras (2.5) e (2.6)².

Um fator interessante é que esta mesofase pode apresentar uma reflexão seletiva da luz, relacionada com o passo da hélice. Como este passo é muito sensível a variações da temperatura, o material colestérico tem sido utilizado como sensor de temperatura, por apresentar mudança de cor.

²Textura cedida gentilmente pelo Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá

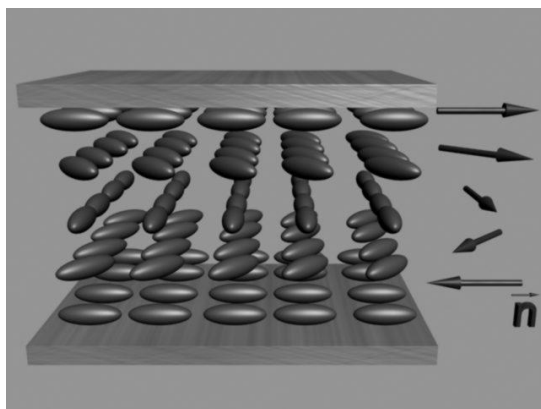


Figura 2.5: Representação esquemática da fase colestérica.

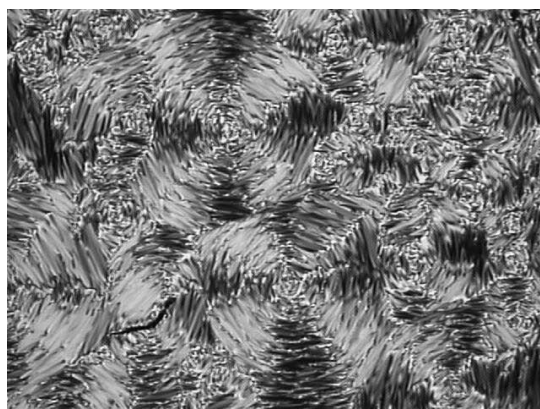


Figura 2.6: Textura de uma amostra colestérica.

Fase Esmética

A principal característica desta fase é a organização das moléculas em camadas. Há uma grande variedade de fases esméticas, razão pela qual somente as mais comuns serão mencionadas. A primeira é a *esmética A*, em que a ordem orientacional é maior que na fase nemática, e está representada nas figuras (2.7) e (2.8)³.

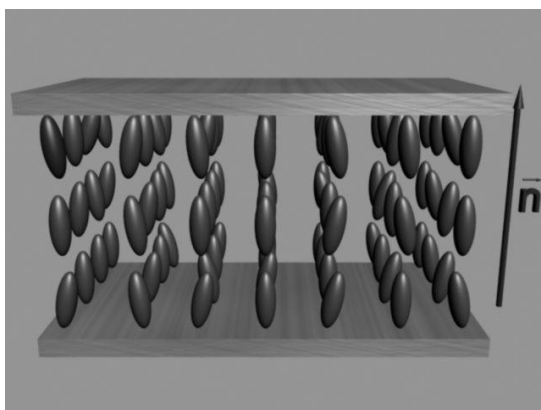


Figura 2.7: Representação esquemática da fase esmética A.

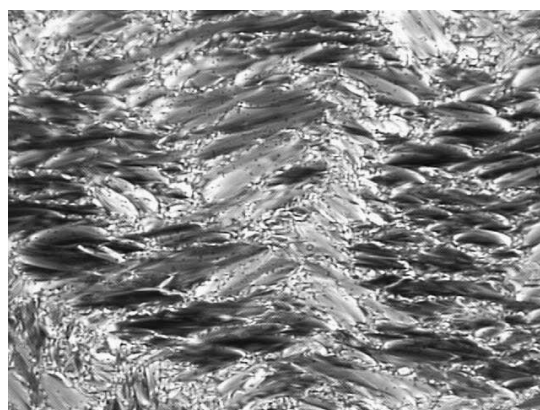


Figura 2.8: Textura de uma amostra esmética A.

Nesta fase, não existe ordem posicional de longo alcance e nenhuma correlação entre as camadas, podendo uma deslizar sobre a outra. Na fase *esmética B* existe uma correlação de longo alcance entre as moléculas e entre as camadas formando uma rede hexagonal. Essa correlação entre as camadas, observada a partir de diversos resultados experimentais, indicam que a fase *esmética B* pode ser caracterizada como um cristal. O sistema

³Textura cedida gentilmente pelo Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá

é uniaxial (eixos longos das moléculas apontam na direção ortogonal as camadas), além disso, o ângulo de inclinação que aparecerá entre as moléculas e o diretor $\mathbf{n}$ possui somente uma correlação de curto alcance. Esta fase está representada nas figuras (2.9) e (2.10)⁴.

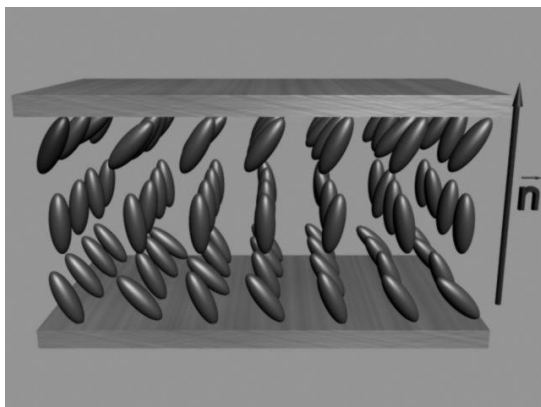


Figura 2.9: Representação esquemática da fase esméctica B.



Figura 2.10: Textura de uma amostra esméctica B.

Na fase *esméctica C*, as moléculas possuem um ângulo de inclinação com relação à normal ao plano das camadas. Por essa razão, a espessura das camadas é menor que as moléculas; isso implica que nesta configuração o diretor $\mathbf{n}$ se inclina, caracterizando a fase *esméctica C* como biaxial, como pode ser observado nas figuras (2.11) e (2.12)⁵.

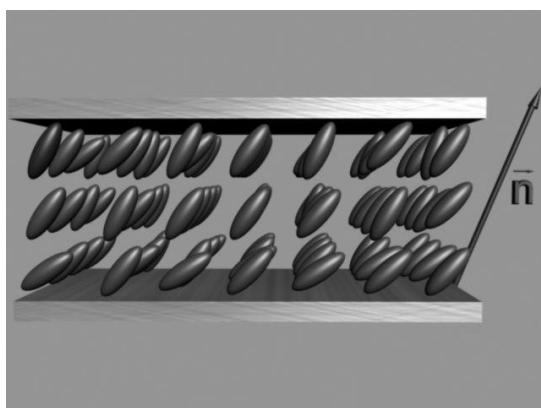


Figura 2.11: Representação esquemática da fase esméctica C.



Figura 2.12: Textura de uma amostra esméctica C.

Além disso, outro fato relevante é que esta fase esméctica é ainda mais organizada que a

⁴Textura obtida pelo site <http://www.lci.kent.edu/lcphotosneubert.html>

⁵Textura obtida pelo site <http://www.lci.kent.edu/lcphotosneubert.html>

fase *esméctica A*, ocorrendo em temperaturas bem mais baixas.

2.2 Efeitos de Superfície

Este trabalho é dedicado ao estudo da orientação molecular em uma célula nemática, sob a influência de superfícies inomogêneas, razão pela qual uma breve discussão sobre efeitos e características das superfícies (interfaces que separam as moléculas de outros meios) será apresentada.

A interação que ocorre entre as moléculas e a superfície, e também a interação que ocorre entre as próprias moléculas, pode definir a configuração do diretor $\mathbf{n}$ sobre essa interface. Esse processo de definição do diretor pode ser induzido pelo preparo antecipado destas superfícies, 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.

Quando o objetivo é estudar a orientação molecular e o efeito que a superfície tem sobre essa orientação (ancoramento), não é possível negligenciar a importância que o trabalho pioneiro de Berreman [11] teve e ainda tem na comunidade científica. Esse trabalho serve de inspiração para diversos estudos envolvendo pesquisas teóricas e experimentais, uma vez que o interesse abrange a possibilidade de aplicações tecnológicas, tanto no que se refere ao desenvolvimento, quanto à melhoria de dispositivos baseados em cristais líquidos. O rápido e crescente desenvolvimento da nanotecnologia contribuiu muito para o aperfeiçoamento das técnicas de polimento empregadas na obtenção de superfícies, uma vez que o modelo de Berreman, por ser bastante simples (comparado à época atual), precisou evoluir para atender à demanda de hoje. Isso acontece, pois na elaboração desse modelo, alguns termos importantes da densidade de energia elástica foram descartados, razão pela qual, modelos mais rigorosos têm surgido, empregando técnicas de cálculo numérico mais avançadas e técnicas de polimento cada vez mais precisas.

O modelo proposto por Berreman considera uma amostra semi-infinita levemente deformada (ranhuras) por uma técnica de polimento, em que as moléculas tendem a se alinhar paralelamente na direção deste polimento. Essa técnica consiste em polir a lâmina onde o cristal líquido é depositado, com uma pasta de diamante e esfregar varias vezes em uma direção usando um pano de tecido ou couro. O próximo passo é lavar e encharcar a superfície com ácido sulfúrico por dois minutos; em seguida, lavar em água corrente e deixar a superfície secar a uma temperatura de 500°C.

Varias técnicas podem produzir superfícies como descritas acima, em que as mo-

léculas alinham-se na direção dessas ranhuras, como cauterização a laser e uso de um microscópio de força atômica; contudo, o mecanismo usado para o ancoramento do cristal líquido é ainda debatido. Por um lado, há quem afirme que o ancoramento se dá através da interação molecular entre as moléculas de cristal líquido e a cadeia polimérica, e também quem defenda a idéia que o ancoramento deve ser resultado do polimento, em que são obtidas ranhuras, favorecendo assim, o alinhamento nessa direção. Porém, esse debate não impede que seus respectivos defensores continuem desenvolvendo e publicando novos resultados.

Como já mencionado, o emprego da nanotecnologia tem se mostrado útil na criação de superfícies nanotexturizadas, que tornam possível o controle orientacional das moléculas de cristal líquido nesta região. Esse controle tem atraído contínua atenção, e é vital no que se refere ao desenvolvimento de *displays* e melhoria do desempenho de dispositivos baseados em cristais líquidos. Neste contexto, muitos pesquisadores ainda cobrem as superfícies com uma cadeia de polímeros, e, a partir daí, usam alguma técnica de polimento para induzir uma orientação, como por exemplo, *nanopolimento* utilizando o microscópio de força atômica. O uso dessa técnica, envolvendo cadeia de polímeros, tem objetivos variados. É possível, por exemplo, dividir a superfície em sítios, induzindo uma bistabilidade na orientação molecular com o intuito de controlar essa orientação. Outro exemplo, é o de uma cadeia de polímeros que permite, de forma controlada, que a orientação molecular na superfície mude continuamente com o tempo através da exposição a luz. Nesse caso, o tipo de filme polimérico utilizado é fotossensível, também conhecido como filme fotopolimérico. Um exemplo de fotopolímero é o PHEMA-DR13, que é um derivado do copolímero de metacrilato contendo cromóforo covalentemente fixo à cadeia principal, e que se encontra representado na Fig. (2.13)

A orientação molecular provocada pela exposição à luz pode, na verdade, ser obtida quando a célula nemática é irradiada por um feixe de laser linearmente polarizado de argônio, operando com um comprimento de onda de $\lambda = 514,5$ nm, com potência de 1,2 mW. O estudo apresentado aqui é puramente teórico, porém, é inspirado em situações como descritas acima, uma vez que abordar um problema físico o mais próximo possível de uma situação real foi, de certa forma, um critério para realização desse trabalho. Esse mesmo formalismo deve também ser útil em aplicações de processos difusivos na presença de fenômenos de adsorção em interfaces.

De qualquer maneira, mesmo quando as moléculas de cristal líquido estão em contato direto com a superfície ou sob um filme fotopolimérico, a orientação que essa interface impõe as moléculas é chamada de ancoramento. Existem duas situações distintas para esse

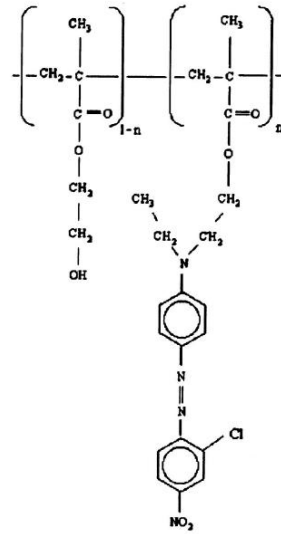


Figura 2.13: Estrutura de fotopolímeros PHEMA-DR13 com um corante do grupo azo como grupo lateral

ancoramento: forte e fraco. Quando o ancoramento é forte, o tratamento que a superfície sofreu faz com que as moléculas fiquem fixas nessa superfície, isto é, a energia de ancoramento é infinita. Quando o ancoramento é fraco, a orientação das moléculas com relação ao eixo da superfície não é bem definida, pois ao contrário do ancoramento forte, há uma energia de ancoramento finita que será chamada aqui de W . Nesse caso, o volume da amostra de cristal líquido também pode interferir na orientação das moléculas na superfície.

Há uma forma fenomenológica que vem sendo empregada ao longo dos anos, e que está de acordo com as observações experimentais. Esta forma de energia de superfície foi proposta por Rapini e Papoular em 1969 [29]. Nesta proposta, foi suposto que as moléculas de cristais líquidos nemáticos (como é o caso estudado neste trabalho) fazem um ângulo com a superfície em relação à direção em que essas moléculas "preferem" permanecer. Essa direção é conhecida como eixo fácil e é denotada por $\vec{n}_0$. É perfeitamente plausível supor que essa energia de superfície seja proporcional a $(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2$, em que 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 da seguinte forma

$$F_s = -\frac{1}{2} W (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2, \quad (2.1)$$

em que W é a energia de ancoramento. O termo $(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)$, na verdade, nos dá o cosseno do ângulo entre $\vec{n}$ e $\vec{n}_0$ – chamado aqui de ψ_s – que implica em

$$F_s = -\frac{1}{2} W \cos^2(\psi_s), \quad (2.2)$$

e que pode ser escrita na forma

$$F_s = -\frac{1}{2} W + \frac{1}{2} W \sin^2(\psi_s). \quad (2.3)$$

Entretanto, o primeiro termo dessa equação não tem nenhuma relevância com o estudo, pois não depende de ψ_s . Além disso, para pequenos ângulos $\sin(\psi_s) = \psi_s$. Assim

$$F_s = \frac{1}{2} W (\psi - \Phi)^2, \quad (2.4)$$

onde Φ é o ângulo do eixo fácil e ψ o ângulo do diretor. A Eq. (2.4) é a chamada aproximação parabólica para a energia de superfície. Vale a pena ressaltar que essa equação (2.4) não é válida para qualquer caso; 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.

2.3 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 com uma preferência orientacional bem determinada. Nesta seção, será apresentado o parâmetro de ordem que descreve o grau de ordenamento nesses cristais líquidos nemáticos, tanto microscopicamente, quanto macroscopicamente.

2.3.1 Parâmetro de Ordem Escalar

Como apontado no início dessa seção, as moléculas dos cristais líquidos são caracterizadas por uma simetria cilíndrica, devida à sua forma alongada, com o diretor $\mathbf{n}$ paralelo ao eixo z no sistema cartesiano. É possível definir uma grandeza, que determina a ordem orientacional, obedecendo à seguinte relação

$$S = \langle (\vec{n} \cdot \vec{m})^2 \rangle, \quad (2.5)$$

em que S define o alinhamento médio das moléculas, sendo conhecido como parâmetro de ordem escalar e m é o eixo longo da molécula. O motivo de o produto escalar na Eq. (2.5) estar elevado ao quadrado se deve ao fato que cristais líquidos nemáticos possuem preferência orientacional, mas não direcional, isto é, $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$. A Eq. (2.5) está melhor representada na Fig. (2.14)

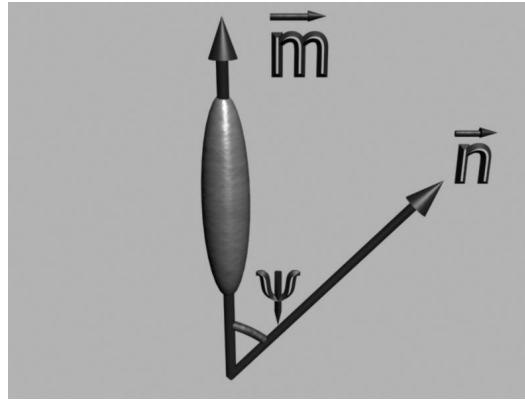


Figura 2.14: Representação esquemática para o ângulo entre o diretor $\mathbf{n}$ e o eixo longo da molécula $\mathbf{m}$.

Normalizando a Eq. (2.5), de modo a encontrar uma expressão que represente com mais clareza o máximo e o mínimo alinhamento possível, obtém-se

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \psi - 1 \rangle, \quad (2.6)$$

em que ψ 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 o objetivo é analisar a ordem orientacional em meios nemáticos, sabe-se que para $\psi = 0$, uma única direção será provável, isto é, $\langle \cos^2 \psi \rangle \approx 1$, que substituindo na equação (2.6) implica que o parâmetro de ordem $S \approx 1$, que representa uma orientação perfeita.

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

$$\langle \cos^2 \psi \rangle = \int \cos^2 \psi \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (2.7)$$

em que, $d\Omega = \sin \psi \, d\psi \, d\phi$, é o ângulo sólido. Substituindo esse ângulo na integral da Eq. (2.7), é possível obter

$$\langle \cos^2 \psi \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \psi \sin \psi \, d\psi = \frac{1}{3}, \quad (2.8)$$

e aplicando esse resultado na equação (2.6), obtém-se que $S = 0$, que representa uma desordem orientacional como era esperado para a fase isotrópica.

2.3.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Cristais líquidos são substâncias anisotrópicas, motivo pelo qual agora, tensores representarão as grandezas físicas como índice de refração, susceptibilidade magnética ou susceptibilidade dielétrica [30]. Para ter uma quantidade macroscópica que relacione o grau de ordem na orientação molecular, é preciso escolher um parâmetro de ordem que se anule na fase isotrópica. Então, tem-se que

$$Q_{mn} = \chi_{mn} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \sum_j \chi_{jj}, \quad (2.9)$$

onde χ_{mn} é o tensor susceptibilidade magnética, definido por

$$\chi_{mn} = \begin{pmatrix} \chi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

em que $\chi_\perp$ e $\chi_\parallel$ se referem às direções perpendiculares e paralelas ao eixo de simetria. Na expressão (2.9), tem-se

$$\sum_j \chi_{jj} = \chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33} = \chi_\perp + \chi_\perp + \chi_\parallel. \quad (2.11)$$

Portanto, desenvolvendo separadamente cada termo específico de Q_{mn} , obtém-se

$$Q_{11} = \chi_\perp - \frac{1}{3} (\chi_\perp + \chi_\perp + \chi_\parallel) = -\frac{1}{3} (\chi_\parallel - \chi_\perp), \quad (2.12)$$

em que $\chi_\parallel - \chi_\perp = \delta\chi$ é definido como sendo a anisotropia de permissividade magnética. Isso se aplica aos demais termos de Q_{mn} ; logo

$$Q_{11} = -\frac{1}{3}\delta\chi, \quad Q_{22} = -\frac{1}{3}\delta\chi \quad \text{e} \quad Q_{33} = \frac{2}{3}\delta\chi. \quad (2.13)$$

É possível que a equação (2.9) seja representada por uma nova forma aplicando os resultados obtidos em (2.13), que fornece

$$Q_{mn} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\delta\chi & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\delta\chi & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\delta\chi \end{pmatrix} = \frac{2}{3}\delta\chi \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

onde o tensor (2.14) se anula na fase isotrópica, em que $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$, pois a matriz, além de simétrica, possui traço zero. O termo $2/3 \delta\chi$ é conhecido como a magnitude do tensor Q_{mn} .

É preciso também definir um parâmetro de ordem, que pode alcançar um valor máximo. Desta maneira,

$$Q_{mn} = \frac{\delta\chi}{\delta\chi_{max}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\delta\chi & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta\chi & 0 \\ 0 & 0 & \delta\chi \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

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

$$Q_{mn} = Q \left(\chi_{mn} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \sum_j \chi_{jj} \right). \quad (2.16)$$

Esse tensor tem todas as qualidades desejadas, 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, o tensor (2.16) é reescrito como

$$Q_{mn} = \frac{3}{2} S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{mn} \right), \quad (2.17)$$

isso só é possível porque a susceptibilidade magnética macroscópica pode ser relacionada com a susceptibilidade magnética molecular por meio de aproximações adequadas [27].

2.4 Elementos de Teoria Elástica: Elasticidade de Frank

Diversos problemas em cristais líquidos, que envolvem uma abordagem teórica, recaem na necessidade de minimizar a energia livre do sistema, de modo a obter uma equação diferencial a ser resolvida. Por esta razão, será apresentado um rápido comentário sobre a Elasticidade de Frank e a obtenção da densidade de energia elástica, importante no estudo das contribuições elásticas em cristais líquidos e utilizada para resolver alguns problemas propostos neste trabalho [31].

2.4.1 Densidade de Energia Elástica

O parâmetro de ordem escalar foi considerado como sendo espacialmente constante, para assim obter 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 $n_{i,j}$;

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}. \quad (2.18)$$

Caso o diretor seja independente da posição, o meio não é distorcido, e então 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 será admitido que a primeira derivada espacial $\vec{n}(\vec{r})$ seja suficiente para descrever o estado distorcido, ou seja:

$$f = f(n_{i,j}). \quad (2.19)$$

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

$$f(n_{i,j}) = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots \quad (2.20)$$

Em (2.20) foi introduzida a convenção de soma sobre índices repetidos; além disso, as quantidades

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 &= L_{ij}, \\ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 &= K_{ijkl}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

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

$$\begin{aligned} f(n_{i,j}) &= f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2!} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} + \mathcal{O}(3), \\ &= f_0 + f_1 + f_2. \end{aligned} \quad (2.22)$$

É possível decompor L_{ij} e K_{ijkl} em termos das componentes de n , delta de kronecker δ_{ij} e o tensor anti-simétrico de Levi-Civita ε_{ijk} . Primeiramente, para L_{ij} tem-se

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \varepsilon_{kij}, \quad (2.23)$$

em que 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

$$L_{ij} = L_3 n_k \varepsilon_{kij}, \quad (2.24)$$

mas sabe-se que $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \varepsilon_{kij} \hat{e}_i \vec{\nabla}_j A_k$, desta forma

$$L_3 n_k \varepsilon_{kij} \vec{\nabla}_j n_i = -L_3 n_k (\vec{\nabla} \times \vec{n})_k = -L \vec{n} (\vec{\nabla} \times \vec{n})_k. \quad (2.25)$$

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} , obtém-se:

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

Logo, usando a Eq. (2.20), f_2 será reescrita na forma.

$$\begin{aligned} f_2 = & \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} n_{i,j} n_{k,l} \left\{ K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_l \delta_{kl} \right. \\ & + n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K_4 \frac{1}{2} (n_i n_j \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ & \left. + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} \right\}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} f_2 = & K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} \\ & + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Deve-se reescrever esses termos em notação vetorial:

$$\begin{aligned} K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} &= K_5 [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_6 \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\ K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_7 n_{k,j} n_{k,j} \\ K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} &= K_8 n_{l,j} n_{j,l}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

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,

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2} (K_6 + K_7 + K_8) (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_7 [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ &+ \frac{1}{2} (K_5 + K_7) [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ &- (K_7 + K_8) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

É possível, ainda, reescrever a Eq. (2.30) de forma mais simples por meio das seguintes substituições

$$(K_6 + K_7 + K_8) = K_{11}, \quad K_7 = K_{22}, \quad (K_5 + K_7) = K_{33} \quad \text{e} \quad K_8 = K_{24}, \quad (2.31)$$

desta forma, obtém-se a *densidade de energia elástica de Frank*

$$\begin{aligned} f_{\text{Frank}} &= \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ &- (K_{22} + K_{24}) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Esta equação é o ponto de partida para todo o estudo das contribuições elásticas nos cristais líquidos [3].

Quando o sistema está submetido a um campo elétrico externo, a densidade de energia elástica, admitida no início dessa seção pela Eq. (2.19), agora dependerá também da componente do campo elétrico E_i . Assim, a densidade de energia elástica será $f = f(n_{i,j}, E_i)$. Essa quantidade pode ser expandida em uma série de potência de coordenadas que caracterizam o estado termodinâmico, que são $n_{i,j}$ e as componentes do campo elétrico E_i , isto é,

$$f(n_{i,j}, E_i) = f_0 + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} - \frac{1}{2} \epsilon_{i,j} E_i E_j - \epsilon_{ijk} n_{i,j} E_k, \quad (2.33)$$

o terceiro termo presente na Eq. (2.33) representa a energia dielétrica usual. Pela decomposição de $\epsilon_{i,j}$ de acordo com a regra geral, é possível obter

$$\epsilon_{i,j} = a n_i n_j + b \delta_{i,j}, \quad (2.34)$$

onde a e b são constantes a serem determinadas. Um simples cálculo conduz a

$$\epsilon_{i,i} = a + 3b \quad \text{e} \quad n_i n_j \epsilon_{i,j} = a + b. \quad (2.35)$$

onde $\epsilon_{i,i}$ é o traço de $\epsilon_{i,j}$. Quando $\mathbf{n}$ é paralelo ao eixo z , como no caso aqui considerado, o tensor $\epsilon_{i,j}$ tem a forma diagonal dada por

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

uma vez que cristais líquidos nemáticos são uniaxiais. Seguindo que $\epsilon_{i,i} = 2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}$ e $n_i n_j \epsilon_{i,j} = \epsilon_{\parallel}$, consequentemente, da Eq. (2.35), obtém-se

$$a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = \epsilon_a \quad \text{e} \quad b = \epsilon_{\perp}, \quad (2.37)$$

onde ϵ_a é conhecida como anisotropia dielétrica. Substituindo as constantes a e b encontradas na Eq. (2.34), tem-se que

$$\epsilon_{i,j} = \epsilon_a n_i n_j + \epsilon_{\perp} \delta_{i,j}, \quad (2.38)$$

assim, a energia dielétrica usual presente no terceiro termo da Eq. (2.33) torna-se

$$\frac{1}{2} \epsilon_{i,j} E_i E_j = \frac{1}{2} \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{\perp} E^2. \quad (2.39)$$

Como o último termo da Eq. (2.39) não depende da orientação do diretor, este pode ser negligenciado. O último termo da Eq. (2.33) pode ser reescrito como $-P_k E_k$, onde

$$P_k = \varepsilon_{ijk} n_{i,j} , \quad (2.40)$$

faz o papel da polarização induzida pela deformação. A Eq. (2.40) é equivalente a polarização elétrica em um material piezoelétrico. As quantidades ε_{ijk} são as componentes do tensor flexoelétrico ε . Quando a decomposição usual é feita, é possível obter

$$P_k = \varepsilon_3 n_j \delta_{ik} n_{i,j} + \varepsilon_4 n_k \delta_{ij} n_{i,j} . \quad (2.41)$$

Levando em conta que

$$\begin{aligned} n_j \delta_{ik} n_{i,j} &= n_j n_{k,j} = - \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)_k \\ n_k \delta_{ij} n_{i,j} &= n_k n_{i,i} = n_k \vec{\nabla} \cdot \vec{n} , \end{aligned} \quad (2.42)$$

a Eq. (2.41) pode ser reescrita da seguinte forma covariante

$$\vec{P} = \varepsilon_4 \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} - \varepsilon_3 \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} , \quad (2.43)$$

onde os coeficientes fenomenológicos ε_3 e ε_4 são geralmente indicados como $\varepsilon_3 = \varepsilon_{33}$ e $\varepsilon_4 = \varepsilon_{11}$. Consequentemente

$$\vec{P} = \varepsilon_{11} \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} - \varepsilon_{33} \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} , \quad (2.44)$$

que foi proposto a primeira vez por Meyer em 1969 [32]. Por aplicação prática foi considerada que a densidade de energia elástica, levando em consideração a contribuição elétrica e flexoelétrica, pode ser escrita da seguinte forma

$$f(n_{i,j}, E_i) = f_0 + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} - \frac{1}{2} \epsilon_a \left(\vec{n} \cdot \vec{E} \right)^2 - \vec{P} \cdot \vec{E} . \quad (2.45)$$

A contribuição flexoelétrica muda muito pouco a energia elástica não alterando o perfil do diretor, e por isso, será desprezada no presente trabalho. O sinal negativo que acompanha a contribuição elétrica é resultado do menor uso de energia para alinhar o diretor no meio.

2.5 Constantes Elásticas

Na seção (2.4) a equação (2.32) apresenta uma série de constantes K_{11} , K_{22} , K_{33} e $(K_{22} + K_{24})$ que podem ser relacionadas respectivamente a quatro tipos de deformações: deformação *splay* (divergência), que é resultado de um ancoramento planar com duas superfícies que formam um determinado ângulo entre elas; deformação *twist* (torção), que resulta de um ancoramento planar entre duas superfícies paralelas, mas que formam um ângulo entre seus eixos; deformação *bend* (flexão), que é resultado de um ancoramento homeotrópico com duas superfícies que também formam um certo ângulo entre elas. Por último, aparece 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 (2.32). É importante mencionar, que esta contribuição será englobada ao termo fenomenológico W presente na energia de superfície no decorrer do estudo. As três primeiras deformações mais conhecidas estão representadas nas Fig. (2.15), (2.16) e (2.17) como segue:

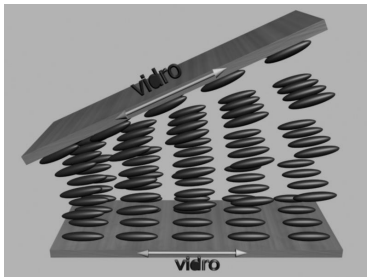


Figura 2.15: Representação para a deformação do tipo *splay*.

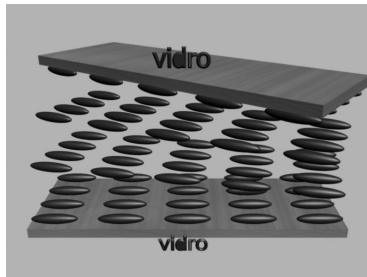


Figura 2.16: Representação para a deformação do tipo *twist*.

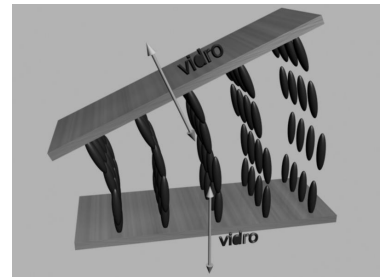


Figura 2.17: Representação para a deformação do tipo *bend*.

Estas constantes são chamadas de *constantes elásticas*; 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 [27], quanto para a amostra de PAA (p-azoxyanisole), [27] (apresentadas nas seções anteriores), os seus valores mostrados 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	$K_{33}/K_{11} \cong 1.25 \pm 0.05$
~ 24		3.8		
22	6.2 ± 0.6		8.6 ± 0.4	
22			7.3 ± 1.5	
22		3.4 ± 0.3	8 ± 0.8	
22		3.34 ± 0.04		
22	5.3 ± 0.5	2.2 ± 0.7	7.45 ± 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 ± 1	
26	3.2 ± 1		6.1 ± 1	$0.85 < K_{33}/K_{11} < 1.4$
22				$K_{33}/K_{11} = 1.16 \pm 0.05$
23.5 ± 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 ± 0.6	-

Tabela 2.2: Constantes Elásticas para uma amostra nematogênica PAA.

2.6 Aproximação da Densidade de Energia Elástica

Esta seção é dedicada à aproximação da densidade de energia elástica de Frank, tanto em coordenadas cartesianas, quanto em coordenadas cilíndricas. Neste caso, a aproximação mencionada, é quando $K_{11} = K_{33} = K$, conhecida como aproximação para uma única constante elástica.

2.6.1 Aproximação em Coordenadas Cartesianas

Esta aproximação será feita para o caso de um cristal líquido nemático, entre duas placas paralelas de espessura d . Neste caso, é possível supor que a amostra tem comprimento infinito na direção x ; além disso, somente deformações planares serão levadas em conta, razão pela qual, as propriedades do sistema independem da direção y . Esta configuração está representada na Fig(2.18)

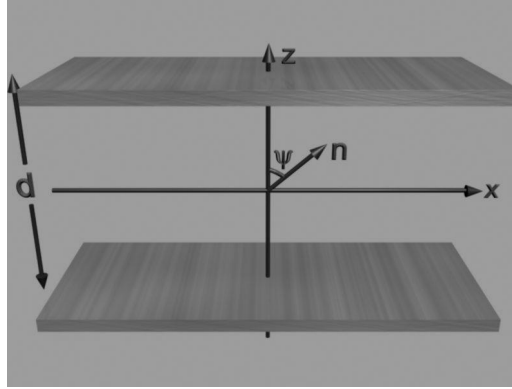


Figura 2.18: Célula nemática de espessura d com comprimento infinito na direção x e independente de y .

Assim, o diretor pode ser escrito da seguinte forma

$$\vec{n} = n_x \hat{e}_x + n_y \hat{e}_y + n_z \hat{e}_z, \quad \text{em que} \quad \begin{cases} n_x = \sin[\psi(x, z)], \\ n_y = 0, \\ n_z = \cos[\psi(x, z)]. \end{cases} \quad (2.46)$$

A densidade de energia elástica de Frank, pode ser reescrita na forma

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2. \quad (2.47)$$

Na Eq. (2.47), cada termo quadrático deve ser calculado separadamente. Logo, o termo *splay* pode ser obtido como segue

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial x} - \sin(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad (2.48)$$

de modo que

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}\right)^2 = \cos^2(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 - 2 \cos(\psi) \sin(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial\psi}{\partial z}\right) + \sin^2(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2. \quad (2.49)$$

Já o termo de *twist* se anula, pois

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

e, portanto,

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

Por último, o termo de *bend* é obtido da seguinte forma

$$\begin{aligned} \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = & - \left(\cos(\psi) \sin(\psi) \frac{\partial\psi}{\partial x} + \cos^2(\psi) \frac{\partial\psi}{\partial z}\right) \hat{e}_x \\ & + \left(\sin^2(\psi) \frac{\partial\psi}{\partial x} + \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial\psi}{\partial z}\right) \hat{e}_z, \end{aligned} \quad (2.50)$$

e não é difícil demonstrar que esta expressão se torna

$$\left[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right]^2 = \cos^2(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 + 2 \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial\psi}{\partial z} + \sin^2(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2. \quad (2.51)$$

Usando os resultados (2.49) e (2.51), a densidade de energia elástica pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} f = & \frac{1}{2} K_1(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2} K_2(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 \\ & - [K_{11}(\psi) - K_{33}(\psi)] \sin(\psi) \cos(\psi) \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial\psi}{\partial z}\right), \end{aligned} \quad (2.52)$$

em que

$$\begin{aligned} K_1(\psi) &= K_{11} \cos^2(\psi) + K_{33} \sin^2(\psi) \quad \text{e} \\ K_2(\psi) &= K_{11} \sin^2(\psi) + K_{33} \cos^2(\psi). \end{aligned} \quad (2.53)$$

É preciso promover a aproximação $K_{11} = K_{33} = K$, proposta no início da seção, uma

vez que o termo cujo o coeficiente é K_{22} é nulo. Neste caso $K_1(\psi) = K_2(\psi) = K$. Sendo assim, obtém-se

$$f = \frac{1}{2}K \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}K (\vec{\nabla} \psi)^2. \quad (2.54)$$

A expressão (2.54) fornece a densidade de energia elástica quando somente as deformações *splay* – *bend* estão presentes. Esse caso está presente na configuração escolhida para o diretor e representado por (2.46).

2.6.2 Aproximação em Coordenadas Cilíndricas

Esta aproximação será feita para o caso de um cristal líquido nemático, confinado entre dois cilindros concêntricos de raios a e $b > a$, de modo que o eixo z seja paralelo ao eixo do cilindro, esta configuração está representada na Fig. (2.19).

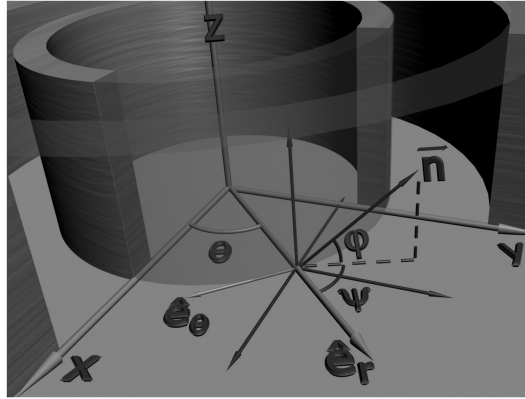


Figura 2.19: Amostra nemática confinada entre dois cilindros de raios a e b .

Dessa maneira, o diretor pode ser escrito na forma completa

$$\mathbf{n} = \cos(\varphi) \cos(\psi) \hat{\mathbf{e}}_\rho + \cos(\varphi) \sin(\psi) \hat{\mathbf{e}}_\theta + \sin(\varphi) \hat{\mathbf{e}}_z, \quad (2.55)$$

em que $\hat{\mathbf{e}}_\rho = \cos \theta \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta \hat{\mathbf{j}}$, $\hat{\mathbf{e}}_\theta = -\sin \theta \hat{\mathbf{i}} + \cos \theta \hat{\mathbf{j}}$, e $\hat{\mathbf{e}}_z = \hat{\mathbf{k}}$. Nesse arranjo, somente as distorções do tipo *splay* – *bend* foram consideradas. Para isso, foi aplicado, na direção do eixo do cilindro, um campo elétrico muito forte. Como foi tomada nesse problema, a anisotropia dielétrica negativa ($\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$), todas as moléculas se orientam no plano polar; logo, a distorção do tipo *twist* pode ser desprezada. Dessa forma, o diretor pode ser escrito da seguinte maneira

$$\mathbf{n} = \cos[\psi(\rho, \theta, \mathbf{t})]\hat{\mathbf{e}}_\rho + \sin[\psi(\rho, \theta, \mathbf{t})]\hat{\mathbf{e}}_\theta. \quad (2.56)$$

A densidade de energia elástica de Frank, pode ser escrita exatamente como na Eq. (2.47); desta forma, como no caso anterior, cada termo quadrático deve ser calculado separadamente na Eq. (2.47). Logo, o termo de *splay* pode ser obtido como segue

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} &= \frac{1}{r} \frac{\partial(rn_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_z}{\partial z} \\ &= \frac{1}{r} \cos(\psi) - \sin(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \end{aligned} \quad (2.57)$$

de modo que

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 &= \frac{1}{r^2} \cos^2(\psi) - \frac{2}{r} \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2}{r^2} \cos^2(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \\ &+ \sin^2(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 - \frac{2}{r} \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \cos^2(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.58)$$

O termo de *twist* é zero como no caso das coordenadas cartesianas. O termo de *bend* pode ser encontrado desta maneira

$$\begin{aligned} \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} &= \left[\frac{\sin^2(\psi)}{r} + \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\sin^2(\psi)}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \hat{\mathbf{e}}_r \\ &- \left[\frac{\sin(\psi) \cos(\psi)}{r} + \cos^2(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\sin(\psi) \cos(\psi)}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \hat{\mathbf{e}}_\theta, \end{aligned} \quad (2.59)$$

e, assim, esta expressão torna-se

$$\begin{aligned} \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 &= \frac{1}{r^2} \sin^2(\psi) + \frac{2}{r} \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2}{r^2} \sin^2(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \\ &+ \frac{1}{r^2} \sin^2(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)^2 + \cos^2(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Usando os resultados (2.58) e (2.60), a densidade de energia elástica pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
f_{\text{Frank}} = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{2}{r^2} [K_{11} \cos^2(\psi) + K_{33} \sin^2(\psi)] \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{2}{r} \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} [K_{33} - K_{11}] \right. \\
& + [K_{11} \sin^2(\psi) + K_{33} \cos^2(\psi)] \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + \frac{2}{r} \sin(\psi) \cos(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} [K_{33} - K_{11}] \\
& \left. + \frac{1}{r^2} [K_{11} \cos^2(\psi) + K_{33} \sin^2(\psi)] \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{r^2} [K_{11} \cos^2(\psi) + K_{33} \sin^2(\psi)] \right\},
\end{aligned} \tag{2.61}$$

como no caso anterior, é preciso promover a aproximação $K_{11} = K_{33} = K$, pois, como já mencionado, o termo ligado a K_{22} é nulo. Deste modo, é possível obter

$$\begin{aligned}
f_{\text{Frank}} &= \frac{1}{2} K \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left[2 \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + 1 \right] \right\}, \\
&= \frac{1}{2} K \left\{ \left(\vec{\nabla} \psi \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left[2 \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + 1 \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{2.62}$$

A expressão (2.62) fornece a densidade de energia elástica quando somente as deformações de *splay* – *bend* estão presentes. Esse caso está presente na configuração escolhida para o diretor e representada por (2.56).

2.7 Transição de Fréedericksz

A transição de Fréedericksz é uma transição de fase de segunda ordem, em que uma amostra está uniformemente orientada e é distorcida por um campo externo elétrico ou magnético. Foi inicialmente observada por Fréedericksz e Zolina no ano de 1933 [33]. Quando a amostra está sob a presença de um campo elétrico de baixa intensidade, há uma competição entre a orientação molecular imposta pela superfície no volume e a orientação induzida pelo campo externo; porém, as distorções elásticas são predominantes. Somente quando esse campo ultrapassa um determinado valor crítico é que ocorre a distorção. O sistema de referência que será empregado nessa seção é o mesmo descrito na seção (2.6.1), isto é, uma amostra nemática entre duas placas paralelas de espessura d . A energia elástica total na aproximação de uma única constante elástica é:

$$F[\psi(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{2} \left[K \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 + \epsilon_a E^2 \cos^2(\psi) \right] dz, \quad (2.63)$$

onde o primeiro termo na integral é a densidade de energia elástica de Frank o segundo termo é a contribuição do campo elétrico, em que ϵ_a é a anisotropia dielétrica ($\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, com $\perp$ e $\parallel$ referindo-se a direção de $\mathbf{n}$), aqui considerada negativa. A energia elástica (2.63) pode ainda ser escrita como

$$F[\psi(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} g(\psi, \partial\psi/\partial z; z) dz$$

com
$$g(\psi, \partial\psi/\partial z; z) = \frac{1}{2} \left[K \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 + \epsilon_a E^2 \cos^2(\psi) \right]. \quad (2.64)$$

A minimização da energia elástica (2.64), mediante a utilização da equação de Euler-Lagrange a seguir

$$\frac{\partial g}{\partial \psi} - \frac{d}{dz} \left[\frac{\partial g}{\partial (\frac{\partial \psi}{\partial z})} \right] = 0, \quad (2.65)$$

conduz à seguinte equação diferencial

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\epsilon_a E^2}{K} \sin(\psi) \cos(\psi) = 0. \quad (2.66)$$

No regime de pequenos ângulos, isto é, $\psi \ll 1$, têm-se que: $\cos^2(\psi) \approx 1$ e $\sin^2(\psi) \approx \psi^2$. Assim, a Eq. (2.66) pode ser escrita de forma mais simplificada como segue

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \gamma^2 \psi = 0, \quad (2.67)$$

com $\gamma = \sqrt{\epsilon_a E^2 / K}$. Como inicialmente o estado é não distorcido, as condições de contorno são

$$\psi(z) \Big|_{z=d/2} = 0 \quad \text{e} \quad \psi(z) \Big|_{z=-d/2} = 0. \quad (2.68)$$

A solução geral para Eq. (2.67) é

$$\psi(z) = A \cos(\gamma z) + B \sin(\gamma z), \quad (2.69)$$

que com as condições de contorno (2.68), conduz a

$$\begin{aligned}
 \psi(d/2) = 0 & \longrightarrow A \cos\left(\frac{d}{2}\gamma\right) + B \sin\left(\frac{d}{2}\gamma\right) = 0 \\
 \psi(-d/2) = 0 & \longrightarrow A \cos\left(-\frac{d}{2}\gamma\right) + B \sin\left(-\frac{d}{2}\gamma\right) = 0 \\
 & \longrightarrow A \cos\left(\frac{d}{2}\gamma\right) - B \sin\left(\frac{d}{2}\gamma\right) = 0.
 \end{aligned} \tag{2.70}$$

Somando as equações de (2.70) para os casos em que $z = d/2$ e $z = -d/2$, é possível encontrar

$$2A \cos\left(\frac{d}{2}\gamma\right) = 0, \tag{2.71}$$

mas, para que a Eq. (2.71) seja verdadeira, o argumento da função cosseno deve ser igual a múltiplos ímpares de $\pi/2$, desta forma

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{2}\gamma = n\frac{\pi}{2} \quad \text{mas} \quad \gamma = \sqrt{\frac{\epsilon_a E^2}{K}} \\
 \frac{d}{2}\sqrt{\frac{\epsilon_a E^2}{K}} = n\frac{\pi}{2} \longrightarrow d^2 \frac{\epsilon_a E^2}{K} = n^2 \pi^2 \longrightarrow E_c = \frac{n\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}},
 \end{aligned} \tag{2.72}$$

que é o campo crítico para que ocorra a transição de Fréedericksz. Uma vez que o campo crítico tenha sido encontrado, é possível, também, obter uma expressão para a voltagem crítica que gera esse campo. Desta forma, a diferença de potencial entre as superfícies paralelas pode ser encontrada da seguinte forma:

$$V = V(z)\big|_{z=\frac{d}{2}} - V(z)\big|_{z=-\frac{d}{2}} = \int_{-d/2}^{d/2} \vec{E} \cdot d\vec{l} \longrightarrow V = Ed. \tag{2.73}$$

Assim, substituindo a Eq. (2.73) na Eq. (2.72), é possível demonstrar que a voltagem crítica que induz uma transição de Fréedericksz pode ser escrita como

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}}. \tag{2.74}$$

Essa transição está representada nas figuras (2.20) e (2.21).

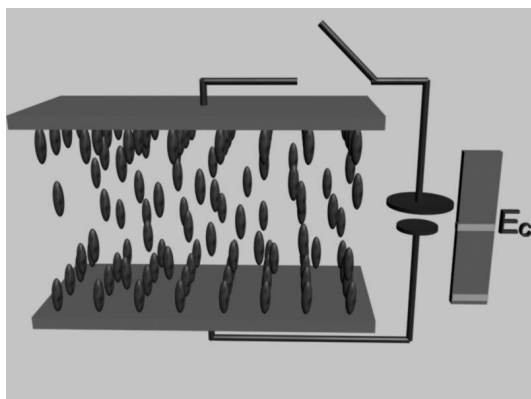


Figura 2.20: Amostra nemática uniforme quando o valor crítico do campo elétrico não foi ultrapassado.

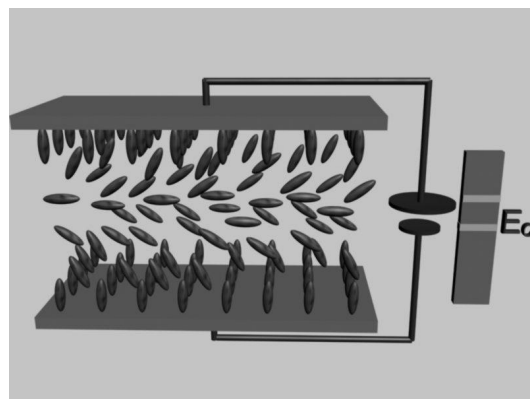


Figura 2.21: Amostra nemática distorcida quando o valor crítico do campo elétrico foi ultrapassado.

Como é possível observar na Fig. (2.20), inicialmente a amostra está uniforme com orientação homeotrópica, isto é, as moléculas estão orientadas perpendicularmente à superfície. Quando o campo ultrapassa certo valor crítico, as moléculas tendem a se alinhar perpendicularmente a esse campo (anisotropia dielétrica negativa), distorcendo a amostra.

Amostra Nemática entre Placas Paralelas

Nesse capítulo, serão apresentadas soluções gerais para o perfil do ângulo do diretor em uma célula nemática limitada por duas placas paralelas de espessura d , que está representada na Fig. (2.18). O estudo foi realizado para as duas situações de ancoramento, forte e fraco [34]. O primeiro caso, ancoramento forte, corresponde ao problema de Dirichlet, já o segundo caso, ancoramento fraco, refere-se ao problema de Dirichlet-Neumann, também conhecido como problema intermediário ou problema misto. Na tentativa de estudar o problema de maneira mais realista e experimentalmente mais tratável, também foi admitida a dependência espacial e temporal nos eixos fáceis, a ação de um campo elétrico externo e o efeito do torque viscoso [35, 36].

3.1 Problema de Dirichlet

Do ponto de vista matemático, o problema de Dirichlet corresponde ao caso do ancoramento forte, ou seja, quando as moléculas do cristal líquido estão fixas com uma determinada orientação na superfície. O objetivo é o de encontrar o perfil do diretor nesta amostra, sob a influência de uma superfície com orientação molecular inomogênea no eixo fácil. Então, a energia livre, por unidade de comprimento ao longo de y , será escrita na forma:

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{2} K (\vec{\nabla} \psi)^2 dz. \quad (3.1)$$

A solução deve obedecer às seguintes condições de contorno:

$$\psi(x, z) \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}} = \Phi_{\pm}(x), \quad -\infty < x < +\infty. \quad (3.2)$$

A minimização da Eq. (3.1), mediante a equação de Euler-Lagrange, conduz à seguinte equação diferencial

$$\nabla^2 \psi = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0. \quad (3.3)$$

Para fixar a notação a ser empregada nesta parte do trabalho, serão definidas a transformada de Fourier e sua inversa, respectivamente, como

$$\begin{aligned} \tilde{F}\{\psi(x, z)\} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, z) e^{-ikx} dx = \psi(k, z), \\ \tilde{F}^{-1}\{\psi(k, z)\} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(k, z) e^{+ikx} dk = \psi(x, z). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Usando a transformada de Fourier na equação de Laplace, tem-se:

$$\begin{aligned} \tilde{F}\left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right\} + \tilde{F}\left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right\} &= \int_{-\infty}^{+\infty} -k^2 \psi(x, z) e^{-ikx} dx \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(x, z) e^{-ikx} dx = 0, \end{aligned} \quad (3.5)$$

que fica

$$\tilde{F}\left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right\} + \tilde{F}\left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - k^2\right) \psi(x, z) dx = 0, \quad (3.6)$$

isso implica que

$$\frac{\partial^2 \psi(k, z)}{\partial z^2} - k^2 \psi(k, z) = 0, \quad (3.7)$$

cuja solução geral é:

$$\psi(k, z) = \alpha(k) e^{kz} + \beta(k) e^{-kz}. \quad (3.8)$$

Substituindo a solução (3.8) nas condições de contorno (3.2), obtém-se

$$\Phi_+(k) = \alpha(k) e^{k\frac{d}{2}} + \beta(k) e^{-k\frac{d}{2}} \quad \text{e} \quad \Phi_-(k) = \alpha(k) e^{-k\frac{d}{2}} + \beta(k) e^{k\frac{d}{2}}. \quad (3.9)$$

O próximo passo é calcular quem são as funções " $\alpha(k)$ " e " $\beta(k)$ ". As equações (3.9) fornecem:

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

Substituindo os valores de $\alpha(k)$ e $\beta(k)$, na equação (3.8), e rearranjando os termos, obtém-se

$$\psi(k, z) = \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} \Phi_+(k) + \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{\sinh[kd]} \Phi_-(k). \quad (3.10)$$

Para obter $\psi(x, z)$, devemos fazer a transformada de Fourier inversa na equação (3.10). Assim procedendo, obtém-se

$$\begin{aligned} \psi(x, z) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_+(x') dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} dk + \\ &\quad \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_-(x') dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{\sinh[kd]} dk. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Na Eq. (3.11), é possível introduzir os propagadores a seguir, que tornarão a equação $\psi(x, z)$ mais compacta e elegante; a saber:

$$\begin{aligned} G_+(x - x', z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} dk \\ G_-(x - x', z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} - z)]}{\sinh[kd]} dk, \end{aligned} \quad (3.12)$$

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

$$\psi(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\Phi_+(x') G_+(x - x', z) + \Phi_-(x') G_-(x - x', z)] dx'. \quad (3.13)$$

É possível resolver a integral da equação (3.12) através de um cálculo um pouco trabalhoso, mas sem maiores complicações, aplicando conceitos de progressão geométrica e teorema dos resíduos, com pólos em $kd = in\pi$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. É possível obter

$$\oint_C e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\sinh[kd]} dk = \frac{2\pi i}{d} \sum_{n=1}^{\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\cosh[kd]} \Big|_{k=\frac{in\pi}{d}}, \quad (3.14)$$

substituindo o pólo na equação (3.14), tomando o cuidado de fechar o contorno por cima (sinal positivo no resíduo) quando $x > 0$, obtém-se

$$\begin{aligned} \oint_C e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\sinh[kd]} dk &= \frac{2i\pi}{d} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{\frac{n\pi}{d}(x-x')} \sinh \left[\frac{n\pi}{d} \left(\frac{d}{2} \pm z \right) \right] \\ &= \frac{i\pi}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \left[e^{-\frac{\pi}{d}[(x-x')+(\frac{d}{2}+z)i]} \mp e^{-\frac{\pi}{d}[(x-x')-(\frac{d}{2}+z)i]} \right]^n. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Essa série pode ser agrupada em uma progressão geométrica. Portanto, quando essa soma é resolvida separadamente, é possível demonstrar

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n\pi}{d}[(x-x')-(\frac{d}{2}+z)i]} &= -\frac{1}{1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')-\frac{d}{2}i-zi)}} \\ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n\pi}{d}[(x-x')+(\frac{d}{2}+z)i]} &= -\frac{1}{1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x')+\frac{d}{2}i+zi)}}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

usando as expressões (3.16), a Eq. (3.15) é reescrita para a parte positiva da seguinte forma:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} + z)]}{\sinh[kd]} dk = \frac{i\pi}{d} \left[\frac{-\left(1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x') + \frac{d}{2}i + zi)}\right) + 1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x') - \frac{d}{2}i - zi)}}{\left(1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x') - \frac{d}{2}i - zi)}\right) \left(1 + e^{\frac{\pi}{d}((x-x') + \frac{d}{2}i + zi)}\right)} \right]. \quad (3.17)$$

Efetutando o mesmo procedimento para a parte negativa e reagrupando os termos exponenciais, não é difícil obter uma expressão mais concisa, tanto para a parte positiva quanto para parte negativa, como segue

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} \frac{\sinh[k(\frac{d}{2} \pm z)]}{\sinh[kd]} dk = \frac{\pi}{d} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] \mp \sin[\frac{\pi z}{d}]}, \quad (3.18)$$

que, substituídas em (3.12), conduzem a

$$\begin{aligned} G_+(x - x', z) &= \frac{1}{2d} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] - \sin[\frac{\pi z}{d}]} \\ G_-(x - x', z) &= \frac{1}{2d} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Portanto, a expressão (3.13) representa a solução final do problema de Dirichlet para uma distribuição de eixos fáceis $\Phi_{\pm}$ especificada na superfície [19], com os propagadores $G_{\pm}(x - x', z)$ dados pela Eq. (3.19).

Para finalizar essa seção, será apresentado um exemplo ilustrativo, que descreve o comportamento do diretor em uma amostra nemática, cuja superfície superior é tratada de modo a impor uma orientação uniforme com ângulo Φ_0 , e a superfície inferior apresenta uma distribuição periódica com ângulo $\Phi_-(x)$, como é possível visualizar na Fig (3.1).

Ainda, será considerada a situação particular em que

$$\Phi_+(x) = \Phi_0 \quad \text{e} \quad \Phi_-(x) = \begin{cases} \Phi_1, & 0 \leq x \leq a, \\ \Phi_2, & a \leq x \leq 2a, \end{cases} \quad (3.20)$$

que pode ser escrita como

Resolvendo esta integral, mediante a utilização das condições de contorno (3.21), é possível encontrar

$$\begin{aligned}
 I_1(x, z) &= \frac{\Phi_0}{2d} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] - \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' = \\
 &= \frac{\Phi_0}{\pi} \arctan \left[\frac{\cos(\frac{\pi z}{2d}) + \sin(\frac{\pi z}{2d})}{\cos(\frac{\pi z}{2d}) - \sin(\frac{\pi z}{2d})} \tanh \left(\frac{\pi}{2d}(x - x') \right) \right] \Big|_{-\infty}^{+\infty}, \\
 &= \frac{2\Phi_0}{\pi} \arctan[\Delta_+],
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

em que, para escrever a Eq. (3.25) de forma mais simplificada, foram introduzidos os seguintes termos:

$$\Delta_{\pm} = \left[\frac{\cos(\frac{\pi z}{2d}) \pm \sin(\frac{\pi z}{2d})}{\cos(\frac{\pi z}{2d}) \mp \sin(\frac{\pi z}{2d})} \right]. \tag{3.26}$$

É possível escrever o termo $I_2(x, z)$, presente na Eq. (3.23), como

$$\begin{aligned}
 I_2(x, z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{-}(x') G_{-}(x - x', z) dx' \\
 &= \Phi_1 \int_{-\infty}^{+\infty} G_{-}(x - x', z) dx' + (\Phi_2 - \Phi_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \times \\
 &\quad \left\{ \int_{na}^{+\infty} G_{-}(x - x', z) dx + \int_{-\infty}^{-na-a} G_{-}(x - x', z) dx' \right\},
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

quando os propagadores (3.19) são substituídos na Eq. (3.27), é obtida a seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{-}(x') G_{-}(x - x', z) dx' &= \frac{\Phi_1}{2d} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' \\
 &+ \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \int_{na}^{+\infty} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' + \int_{-\infty}^{-na-a} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' \right\} \\
 &= I_{2a} + \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \{ I_{2b} + I_{2c} \}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

A Integral I_{2a} é semelhante a (3.25) e fornece

$$I_{2a} = \Phi_1 \int_{-\infty}^{+\infty} G_-(x - x', z) dx' = \frac{2\Phi_1}{\pi} \Delta_-. \quad (3.29)$$

A outra integral é I_{2b} , a saber

$$\begin{aligned} I_{2b} &= \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{na}^{+\infty} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' \\ &= -\frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2d}{\pi} \left\{ \arctan \left[\Delta_- \tanh \left(\frac{\pi}{2d} (x - x') \right) \right] \right\} \Big|_{na}^{+\infty} \\ &= (\Phi_2 - \Phi_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{na}^{+\infty} G_-(x - x', z) dx' = \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{\pi} \times \\ &\quad \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \arctan[\Delta_-] + \arctan \left[\Delta_- \tanh \left(\frac{\pi}{2d} (x - na) \right) \right] \right\}. \quad (3.30) \end{aligned}$$

Finalmente, é preciso resolver a integral I_{2c} da maneira como foi resolvida I_{2b} . Desta forma, tem-se

$$\begin{aligned} I_{2c} &= \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{-\infty}^{-na-a} \frac{\cos[\frac{\pi z}{d}]}{\cosh[\frac{\pi(x-x')}{d}] + \sin[\frac{\pi z}{d}]} dx' \\ &= -\frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2d} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2d}{\pi} \left\{ \arctan \left[\Delta_- \tanh \left(\frac{\pi}{2d} (x - x') \right) \right] \right\} \Big|_{-\infty}^{-na-a} \\ &= (\Phi_2 - \Phi_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{na}^{+\infty} G_-(x - x', z) dx' = \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{\pi} \times \\ &\quad \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \arctan[\Delta_-] - \arctan \left[\Delta_- \tanh \left(\frac{\pi}{2d} (x + (n+1)a) \right) \right] \right\}. \quad (3.31) \end{aligned}$$

Substituindo os valores encontrados I_{2a} , I_{2b} e I_{2c} , na Eq. (3.28), é possível encontrar $I_2(x, z)$. Para obter a solução geral, basta substituir $I_1(x, z)$ e $I_2(x, z)$ na Eq. (3.23), que após um certo cálculo, se torna:

$$\begin{aligned}
\psi(x, z) = & \frac{2\Phi_+}{\pi}\Delta_+ + \frac{2\Phi_1}{\pi}\Delta_- + \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \\
& \times \left\{ \arctan \left[\Delta_- \tanh \left(\frac{\pi}{2d}(x - na) \right) \right] + 2\Delta_- \right. \\
& \left. - \arctan \left[\Delta_- \tanh \left(\frac{\pi}{2d}(x + (n+1)a) \right) \right] \right\}, \quad (3.32)
\end{aligned}$$

que é a solução exata para o perfil do diretor em uma amostra nemática, para o caso de ancoramento forte. O comportamento de (3.32), está representado na forma de um gráfico, como é possível observar na Fig. (3.2)

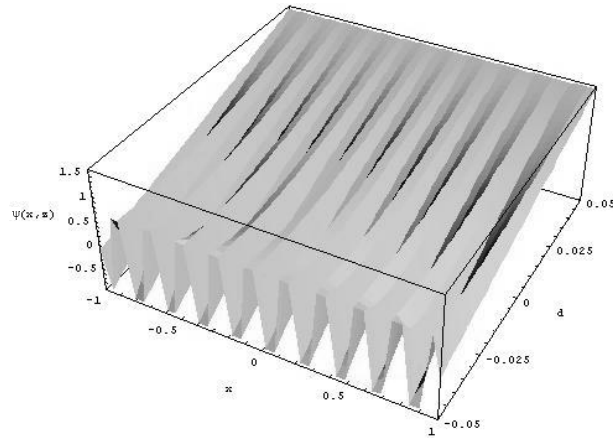


Figura 3.2: Representação do ângulo do diretor para uma amostra nemática na situação de ancoramento forte, para $\Phi_0 = \pi/2$, $\Phi_1 = \pi/4$, $\Phi_2 = -\pi/4$ e espessura $d = 10\mu m$.

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

3.2 Problema de Dirichlet-Neumann

O problema de Dirichlet-Neumann foi proposto para uma amostra de cristal líquido nemático, conforme descrita no início da seção (2.6.1). O objetivo é o de encontrar o perfil

do diretor nesta amostra, sob a ação de um campo elétrico externo e sob a influência de uma superfície com orientação molecular inomogênea no eixo fácil; além disso, também foi admitida uma dependência temporal na orientação desse eixo.

Com relação ao campo externo, vale ressaltar que, a intensidade deste campo é baixa, próximo ao campo crítico para induzir a transição Fréedericksz. A energia livre ao longo do eixo y pode ser escrita da seguinte forma

$$F[\psi(x, z; t)] = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{1}{2} K \left(\vec{\nabla} \psi(x, z; t) \right)^2 + \frac{\epsilon_a}{2} E^2(t) \psi^2(x, z; t) \right] dz \\ + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \left\{ W_+ [\psi(x, z; t) - \Phi_+(x)]^2 + W_- [\psi(x, z; t) - \Phi_-(x)]^2 \right\} dx. \quad (3.33)$$

em que o primeiro termo na integral é a densidade de energia elástica de Frank na aproximação de uma constante elástica ($K_{11} = K_{33} = K$). Esta aproximação foi discutida na seção (2.6.1). Quanto ao segundo termo da integral, somado à densidade de energia elástica, é a contribuição do campo elétrico, em que ϵ_a é a anisotropia dielétrica ($\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, com $\perp$ e $\parallel$ referindo-se a direção de $\mathbf{n}$). Como esta seção está dedicada à situação de ancoramento fraco, existe uma energia de superfície que pode ter a forma proposta por Rapini e Papoular [29], que, de fato, para o presente caso, foi escrita na aproximação parabólica. Esta aproximação aparece na última integral da Eq. (3.33), em que $W_{\pm}$ referem-se às energias de ancoramento das superfícies em $z = \pm d/2$, e foi discutida na seção (2.2).

A minimização da Eq. (3.33), mediante a equação de Euler-Lagrange, conduz a seguinte equação diferencial

$$\nabla^2 \psi(x, z; t) - \gamma^2(t) \psi(x, z; t) = \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, z; t), \quad (3.34)$$

em que $\gamma^2 = \pi^2 (E(t)/E_c)^2$ e $E_c = \pi^2 K / \epsilon_a d^2$ é o campo crítico para induzir uma transição de Fréedericksz numa amostra de espessura d em ancoramento forte. A Eq. (3.34) está escrita na forma adimensional pela introdução das coordenadas reduzidas $x = x/d$, $z = z/d$ e tempo reduzido $t = t/\tau_v$, em que $\tau_v = \lambda d^2 / K$ e λ é o coeficiente de viscosidade efetivo do cristal líquido [1, 37]. O termo que aparece do lado direito da Eq. (3.34), refere-se ao torque viscoso. Outros termos poderiam também contribuir com esse torque, porém, no presente caso, foi admitido que após um determinado tempo de relaxação $t = t/\tau_v$, esses termos não mais contribuem. As condições de contorno para o problema

são

$$\begin{aligned} +L_+ \frac{\partial}{\partial z} \psi(x, z; t) + \psi(x, z; t) \Big|_{z=+1/2} &= \Phi_+(x, t) \\ -L_- \frac{\partial}{\partial z} \psi(x, z; t) + \psi(x, z; t) \Big|_{z=-1/2} &= \Phi_-(x, t) \end{aligned} \quad (3.35)$$

em que $L_{\pm} = K/(W_{\pm} d)$ são os comprimentos de extrapolação medidos em unidades de espessura da amostra [12]. É importante observar que os eixos fáceis apresentam dependência temporal. Nessa situação, pode ocorrer uma mudança orientacional das moléculas na superfície pela incidência de luz. Isso ocorre quando essa superfície é revestida com um filme fotopolimérico. Foi considerada na presente análise, a condição inicial como $\psi(x, z; 0) = \psi_0(x, z)$, isto é, como o sistema foi inicialmente preparado. Para resolver o problema, antes, é preciso aplicar a transformada de Fourier na Eq. (3.34) em que

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{\psi(x, z)\} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, z) e^{-ikx} dx = \psi(k, z) \\ \mathcal{F}^{-1}\{\psi(k, z)\} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(k, z) e^{+ikx} dk = \psi(x, z), \end{aligned} \quad (3.36)$$

desse modo a Eq. (3.34) torna-se

$$-k^2 \psi(k, z; t) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(k, z; t) - \gamma^2(t) \psi(k, z; t) = \frac{\partial}{\partial t} \psi(k, z; t). \quad (3.37)$$

Contudo, a Eq. (3.37) pode ser escrita de maneira mais simples, por meio da introdução da seguinte transformação

$$\psi(k, z; t) = e^{-k^2 t - \int_0^t d\bar{t} \gamma^2(\bar{t})} \bar{\psi}(k, z; t), \quad (3.38)$$

após efetuar a derivada temporal da Eq. (3.38) e substituir o resultado em (3.37), é possível obter

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; t) = \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(k, z; t). \quad (3.39)$$

As condições de contorno, também usando a transformação (3.38), tornam-se

$$\begin{aligned}
+ L_+ \frac{\partial}{\partial z} \bar{\psi}(k, z; t) + \bar{\psi}(k, z; t) \Big|_{z=+1/2} &= \Phi_+(k, t) e^{k^2 t + \int_0^t d\bar{t} \gamma^2(\bar{t})} = F_+(k, t) \\
- L_- \frac{\partial}{\partial z} \bar{\psi}(k, z; t) + \bar{\psi}(k, z; t) \Big|_{z=-1/2} &= \Phi_-(k, t) e^{k^2 t + \int_0^t d\bar{t} \gamma^2(\bar{t})} = F_-(k, t),
\end{aligned} \tag{3.40}$$

com $\bar{\psi}(k, z; 0) = \bar{\psi}_0(k, z)$. O próximo passo será usar a transformada de Laplace na Eq. (3.39), de modo que

$$\mathcal{L}\{\psi(t)\} = \int_0^\infty \psi(t) e^{-st} dt = \psi(s). \tag{3.41}$$

Assim, a Eq. (3.39) torna-se

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) = e^{-st} \bar{\psi}(k, z; t) \Big|_0^\infty + s \int_0^\infty \bar{\psi}(k, z; t) e^{-st} dt. \tag{3.42}$$

tomando $\bar{\psi}(k, z; 0) = \bar{\psi}_0(k, z)$ e a definição da transformada de Laplace (3.41), é possível obter

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) = s \bar{\psi}(k, z; s) - \bar{\psi}_0(k, z). \tag{3.43}$$

Embora a equação diferencial tenha se tornado mais simples, as condições de contorno ficaram mais complicadas. Felizmente, é possível escrever uma solução para Eq. (3.39) em termos das funções de Green, ou seja, é possível usar uma técnica de cálculo (funções de Green), que permite escrever uma solução geral para Eq. (3.39), mas agora, com as condições de contorno acopladas a ela. Em princípio, essa solução pode ser escrita da seguinte forma

$$\bar{\psi}(k, z; s) = - \int_{-1/2}^{1/2} dz' \bar{\psi}_0(k, z') \mathcal{G}(z, z'; s) + \text{contribuição da superfície}, \tag{3.44}$$

em que z' é um ponto intermediário entre as superfícies. Além disso, $\mathcal{G}(z, z'; s)$, presente na Eq. (3.44), será obtida mediante a resolução da equação diferencial (3.43) associada às funções de Green

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, z'; s) - s \mathcal{G}(z, z'; s) = \delta(z - z'), \quad (3.45)$$

mas, agora, com condições de contorno mais simples

$$\begin{aligned} \pm L_{\pm} \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{G}(z, z'; s) + \mathcal{G}(z, z'; s) \Big|_{z=\pm 1/2} &= 0 \\ \mathcal{G}(z, z'; s) \Big|_{z=z'+} - \mathcal{G}(z, z'; s) \Big|_{z=z'-} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{G}(z, z'; s) \Big|_{z=z'+} - \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{G}(z, z'; s) \Big|_{z=z'-} &= 1. \end{aligned} \quad (3.46)$$

A Eq. (3.44) pode ser encontrada por meio da Eq. (3.43), junto à mesma equação associada as funções de Green (3.45). Multiplicando a Eq. (3.43) por $\mathcal{G}(z, z'; s)$, a Eq. (3.45) por $\bar{\psi}(k, z; s)$ e integrando em z , é possível encontrar

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(k, z'; s) &= \int_{-1/2}^{1/2} dz \left[\bar{\psi}(k, z; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, z'; s) - \mathcal{G}(z, z'; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) \right] \\ &\quad - \int_{-1/2}^{1/2} dz \bar{\psi}_0(k, z) \mathcal{G}(z, z'; s). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Usando a segunda fórmula de Green para a primeira integral do lado direito da Eq. (3.47), obtém-se

$$\begin{aligned} \int_{-1/2}^{1/2} dz \left[\bar{\psi}(k, z; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, z'; s) - \mathcal{G}(z, z'; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) \right] &= \\ \left[\bar{\psi}(k, z; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, z'; s) - \mathcal{G}(z, z'; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) \right] \Big|_{z=-1/2}^{z=+1/2}, \end{aligned} \quad (3.48)$$

com isso, a Eq. (3.47) torna-se

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(k, z'; s) &= \left[\bar{\psi}(k, z; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, z'; s) - \mathcal{G}(z, z'; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) \right] \Big|_{z=-1/2}^{z=+1/2} \\ &\quad - \int_{-1/2}^{1/2} dz \bar{\psi}_0(k, z) \mathcal{G}(z, z'; s), \end{aligned} \quad (3.49)$$

onde a parte entre colchetes da Eq. (3.49), é a "contribuição da superfície" que aparece na Eq. (3.44). Porém, é preciso escrever essa contribuição de outra forma, a fim de obter uma solução geral para (3.39), em que as condições de contorno estejam presentes. Assim, para o primeiro termo da contribuição da superfície, usando a primeira condição de contorno (3.46), é possível obter

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(k, z; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, z'; s) \Big|_{z=-1/2}^{z=+1/2} = & - \frac{1}{L_+} \mathcal{G}(1/2, z'; s) \bar{\psi}(k, 1/2; s) \\ & - \frac{1}{L_-} \mathcal{G}(-1/2, z'; s) \bar{\psi}(k, -1/2; s). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Para o segundo termo da contribuição da superfície, serão usada as condições de contorno (3.40), dessa forma, encontra-se

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z, z'; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) \Big|_{z=-1/2}^{z=+1/2} = & \mathcal{G}(1/2, z'; s) \left[\frac{F_+(k, s) - \bar{\psi}(k, 1/2; s)}{L_+} \right] \\ & - \mathcal{G}(-1/2, z'; s) \left[\frac{\bar{\psi}(k, -1/2; s) - F_-(k, s)}{L_-} \right], \end{aligned} \quad (3.51)$$

com $F_{\pm}(k, s) = \mathcal{L}\{F_{\pm}(k, t)\}$. Substituindo as Eq. (3.50) e Eq. (3.51) na Eq. (3.49), a contribuição da superfície pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \left[\bar{\psi}(k, z; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, z'; s) - \mathcal{G}(z, z'; s) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\psi}(k, z; s) \right] \Big|_{z=-1/2}^{z=+1/2} = \\ - \frac{\mathcal{G}(1/2, z'; s) F_+(k, s)}{L_+} - \frac{\mathcal{G}(-1/2, z'; s) F_-(k, s)}{L_-}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Substituindo a Eq. (3.52) na Eq. (3.44), a solução geral fica

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(k, z'; s) = & - \int_{-1/2}^{1/2} dz \bar{\psi}_0(k, z) \mathcal{G}(z, z'; s) \\ & - \frac{\mathcal{G}(1/2, z'; s) F_+(k, s)}{L_+} - \frac{\mathcal{G}(-1/2, z'; s) F_-(k, s)}{L_-}, \end{aligned} \quad (3.53)$$

e invertendo a transformada de Laplace na Eq. (3.53), a solução geral torna-se

$$\begin{aligned}\bar{\psi}(k, z'; t) = & - \int_{1/2}^{1/2} dz \bar{\psi}_0(k, z) \mathcal{G}(z, z'; s) \\ & + \frac{1}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}(1/2, z'; t - \bar{t}) \Phi_+(k, \bar{t}) e^{k^2 \bar{t} + \int_0^{\bar{t}} d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t})} \\ & - \frac{1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}(-1/2, z'; t - \bar{t}) \Phi_-(k, \bar{t}) e^{k^2 \bar{t} + \int_0^{\bar{t}} d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t})}.\end{aligned}\quad (3.54)$$

Para obter $\psi(k, z; t)$, é necessário substituir a Eq. (3.54) na transformação (3.38), além disso, substituindo $z \rightarrow z'$, a solução fica

$$\begin{aligned}\psi(k, z; t) = & - \int_{1/2}^{1/2} dz' \psi_0(k, z') \mathcal{G}(z, z'; s) \\ & + \frac{1}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}(1/2, z; t - \bar{t}) \Phi_+(k, \bar{t}) e^{-k^2(t-\bar{t}) + \int_0^{\bar{t}} d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t}) - \int_0^t d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t})} \\ & - \frac{1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}(-1/2, z; t - \bar{t}) \Phi_-(k, \bar{t}) e^{-k^2(t-\bar{t}) + \int_0^{\bar{t}} d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t}) - \int_0^t d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t})},\end{aligned}\quad (3.55)$$

e para obter a solução $\psi(x, z; t)$, é necessário inverter a transformada de Fourier, que após algum cálculo, conduz a

$$\begin{aligned}\psi(x, z; t) = & - \int_{1/2}^{1/2} dz' \psi_0(x, z') \mathcal{G}(z, z'; t) \\ & + \frac{1}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{\int_0^{\bar{t}} d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t}) - \int_0^t d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t})} \Phi_+(\bar{x}, \bar{t}) \mathcal{G}(x - \bar{x}; t - \bar{t}) \\ & - \frac{1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{\int_0^{\bar{t}} d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t}) - \int_0^t d\tilde{t} \gamma^2(\tilde{t})} \Phi_-(\bar{x}, \bar{t}) \mathcal{G}(x - \bar{x}; t - \bar{t}),\end{aligned}\quad (3.56)$$

com $\mathcal{G}(x - \bar{x}; t - \bar{t}) = e^{-(x-\bar{x})^2/4(t-\bar{t})} / \sqrt{4\pi(t-\bar{t})}$. A Eq. (3.56) representa o perfil do ângulo do diretor em uma amostra nemática limitada por duas placas paralelas. Contudo, falta ainda encontrar $\mathcal{G}(z, z'; t)$, presente na solução (3.56). Dessa forma, a resolução da equação diferencial (3.45) torna-se necessária. Com o auxílio das condições de contorno

(3.46), a solução para Eq. (3.45) pode ser escrita como

$$\mathcal{G}(z, z'; s) = \begin{cases} A e^{z\sqrt{s}} + B e^{-z\sqrt{s}}, & z' \leq z \leq \frac{1}{2}, \\ C e^{z\sqrt{s}} + D e^{-z\sqrt{s}}, & -\frac{1}{2} \leq z \leq z', \end{cases} \quad (3.57)$$

em que A , B , C e D são coeficientes a serem encontrados. Para isso, é preciso usar as condições de contorno (3.46). Dessa maneira, para primeira condição é encontrado

$$\begin{aligned} \text{para } z = +1/2 & \longrightarrow B = -A \frac{1 + \sqrt{s} L_+}{1 - \sqrt{s} L_+} e^{\sqrt{s}}, \\ \text{para } z = -1/2 & \longrightarrow D = -C \frac{1 - \sqrt{s} L_-}{1 + \sqrt{s} L_-} e^{-\sqrt{s}}, \end{aligned} \quad (3.58)$$

a segunda condição de (3.46), conduz a

$$C = \frac{1 + \sqrt{s} L_-}{1 - \sqrt{s} L_+} e^{\sqrt{s}} A \frac{\sinh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})] - \cosh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})] \sqrt{s} L_+}{\sinh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})] + \cosh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})] \sqrt{s} L_-}, \quad (3.59)$$

finalmente, para última condição de (3.46), é obtido o termo

$$\begin{aligned} A = & \frac{1 - \sqrt{s} L_+}{2\sqrt{s}} e^{-\frac{\sqrt{s}}{2}} \frac{1}{\cosh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})] - \sqrt{s} L_+ \sinh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})]} \\ & + \frac{1 - \sqrt{s} L_+}{1 + \sqrt{s} L_-} C e^{-\sqrt{s}} \frac{\cosh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})] + \sqrt{s} L_- \sinh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})]}{\cosh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})] - \sqrt{s} L_+ \sinh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})]}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Após um pouco de manipulação algébrica, não é difícil mostrar que os coeficientes A , B , C e D podem ser escritos como

$$\begin{aligned}
A &= \frac{1 - \sqrt{s} L_+}{2\sqrt{s}} e^{-\frac{\sqrt{s}}{2}} \frac{\sinh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})] + \sqrt{s} L_- \cosh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})]}{\sinh[\sqrt{s}] + s L_+ L_- \sinh[\sqrt{s}] + (L_- + L_+) \sqrt{s} \cosh[\sqrt{s}]}, \\
B &= -\frac{1 + \sqrt{s} L_+}{2\sqrt{s}} e^{\frac{\sqrt{s}}{2}} \frac{\sinh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})] + \sqrt{s} L_- \cosh[\sqrt{s}(z' + \frac{1}{2})]}{\sinh[\sqrt{s}] + s L_+ L_- \sinh[\sqrt{s}] + (L_- + L_+) \sqrt{s} \cosh[\sqrt{s}]}, \\
C &= \frac{1 + \sqrt{s} L_-}{2\sqrt{s}} e^{\frac{\sqrt{s}}{2}} \frac{\sinh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})] + \sqrt{s} L_+ \cosh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})]}{\sinh[\sqrt{s}] + s L_+ L_- \sinh[\sqrt{s}] + (L_- + L_+) \sqrt{s} \cosh[\sqrt{s}]}, \\
D &= -\frac{1 - \sqrt{s} L_+}{2\sqrt{s}} e^{\frac{\sqrt{s}}{2}} \frac{\sinh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})] + \sqrt{s} L_+ \cosh[\sqrt{s}(z' - \frac{1}{2})]}{\sinh[\sqrt{s}] + s L_+ L_- \sinh[\sqrt{s}] + (L_- + L_+) \sqrt{s} \cosh[\sqrt{s}]}.
\end{aligned} \tag{3.61}$$

Uma vez em que os coeficientes tenham sido encontrados, para obter $\mathcal{G}(z, z'; s)$ é preciso substituir (3.61) na Eq. (3.57). Desta maneira, é possível obter

$$\mathcal{G}(z, z'; s) = \begin{cases} -\frac{h_s^{(-)}(z) h_s^{(+)}(z')}{\sqrt{s} [\sinh[\sqrt{s}] + s L_+ L_- \sinh[\sqrt{s}] + (L_- + L_+) \sqrt{s} \cosh[\sqrt{s}]]}, & z' \leq z \leq \frac{1}{2}, \\ -\frac{h_s^{(+)}(z) h_s^{(-)}(z')}{\sqrt{s} [\sinh[\sqrt{s}] + s L_+ L_- \sinh[\sqrt{s}] + (L_- + L_+) \sqrt{s} \cosh[\sqrt{s}]]}, & -\frac{1}{2} \leq z \leq z', \end{cases} \tag{3.62}$$

com

$$h_s^{(\pm)}(z) = \sinh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} \pm z \right) \right] + \sqrt{s} L_{\mp} \cosh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} \pm z \right) \right]. \tag{3.63}$$

A solução $\mathcal{G}(z, z'; t)$ pode ser encontrada aplicando a transformada inversa de Laplace na Eq. (3.62), em que após alguns cálculos é possível escrever essa solução como

$$\mathcal{G}(z, z'; t) = \begin{cases} 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n^{(-)}(z) g_n^{(+)}(z')}{\Delta_n} e^{-k_n^2 t}, & z' \leq z \leq \frac{1}{2}, \\ 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n^{(+)}(z) g_n^{(-)}(z')}{\Delta_n} e^{-k_n^2 t}, & -\frac{1}{2} \leq z \leq z', \end{cases} \tag{3.64}$$

com

$$\begin{aligned}\Delta_n &= [1 + (L_- + L_+) - L_+ L_- k_n^2] \cos(k_n) - [(L_- + L_+) + 2L_+ L_-] k_n \sin(k_n), \\ g_n^{(\pm)}(z) &= \sin\left[k_n \left(\frac{1}{2} \pm z\right)\right] + k_n L_{\mp} \cos\left[k_n \left(\frac{1}{2} \pm z\right)\right],\end{aligned}\quad (3.65)$$

e com $k_n > 0$. Os valores de k_n podem ser obtidos pela equação de autovalores abaixo

$$\tan k_n = \frac{k_n (L_- + L_+)}{k_n^2 L_- L_+ - 1}. \quad (3.66)$$

É importante ressaltar que esta solução geral (3.56), até onde se tem conhecimento, não tinha sido obtida anteriormente. Nas Refs. [3] e [38], o problema misto havia sido abordado por métodos semelhantes aos que aqui discutidos. 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. Assim, a Eq. (3.64) é o resultado mais importante desta seção.

Para finalizar esta seção, serão apresentados alguns exemplos ilustrativos, que descrevem o comportamento do diretor representado pela Eq. (3.56), em uma amostra nemática, conforme descrita no início da seção (2.6.1). A situação em que o sistema foi inicialmente preparado poderia ser obtida experimentalmente pelo uso de um campo elétrico externo muito forte aplicado em uma amostra, de modo a orientar as moléculas em direção a esse campo. Uma vez em que toda amostra esteja com orientação uniforme, o campo elétrico é desligado. O caso em que as moléculas estão inicialmente orientadas na direção z , e que será usado nos exemplos ilustrativos a seguir, condiz com a condição inicial $\psi(x, z; 0) = \psi_0(x, z) = 0$.

Orientação uniforme na ausência de campo externo

Na primeira ilustração, a amostra é preparada de tal forma que ambas as superfícies apresentam uma distribuição do eixo fácil constante. Nesta primeira ilustração, não será levada em conta a aplicação de um campo elétrico externo. Desta forma, a solução (3.56) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & + \frac{1}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \frac{e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{4(t-\bar{t})}}}{\sqrt{4\pi(t-\bar{t})}} \Phi_+ \\ & - \frac{1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \frac{e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{4(t-\bar{t})}}}{\sqrt{4\pi(t-\bar{t})}} \Phi_- . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Após resolver a integral em $\bar{x}$ na Eq. (3.67), é possível encontrar a seguinte solução

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & + \frac{1}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) \Phi_+ \\ & - \frac{1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) \Phi_- , \end{aligned} \quad (3.68)$$

com Φ_+ e Φ_- os ângulos nas superfícies $z = +1/2$ e $z = -1/2$ respectivamente. Essa distribuição representada pela Eq. (3.68) é mostrada na Fig. (3.3).

Orientação uniforme na presença de campo externo

Na segunda ilustração, as distribuições do eixos fáceis continuam constantes, mas agora, na presença de um campo elétrico externo. Desta forma, a solução (3.56) assume a forma

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & + \frac{1}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma(t-\bar{t})} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \frac{e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{4(t-\bar{t})}}}{\sqrt{4\pi(t-\bar{t})}} \Phi_+ \\ & - \frac{1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma(t-\bar{t})} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \frac{e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{4(t-\bar{t})}}}{\sqrt{4\pi(t-\bar{t})}} \Phi_- , \end{aligned} \quad (3.69)$$

como no exemplo anterior, após resolver a integral em $\bar{x}$ na Eq. (3.69), é possível obter

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & + \frac{1}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) \Phi_+ e^{-\gamma(t-\bar{t})} \\ & - \frac{1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) \Phi_- e^{-\gamma(t-\bar{t})} , \end{aligned} \quad (3.70)$$

em que $\gamma^2 = \pi^2 (E(t)/E_c)^2$ e $E_c = \pi^2 K/\epsilon_a d^2$ é o campo crítico para induzir uma transição de Fréedericksz numa amostra de espessura d . Essa distribuição representada pela Eq. (3.70) é mostrada na Fig. (3.4)

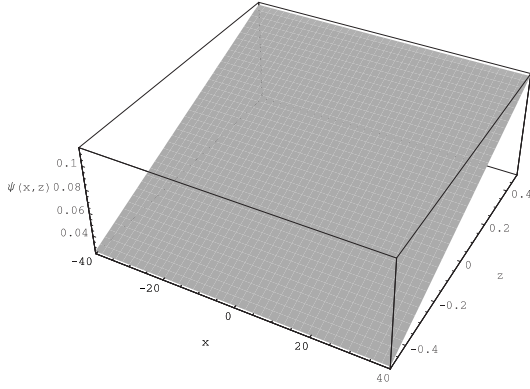


Figura 3.3: Perfil do ângulo do diretor $\psi(x, z, t)$ para $\Phi_+ = \pi/10$ na superfície superior, e $\Phi_- = 0$ na superfície inferior. A figura foi obtida para $L_+ = 0.5$, $L_- = 0.3$ e $t = 5.0$.

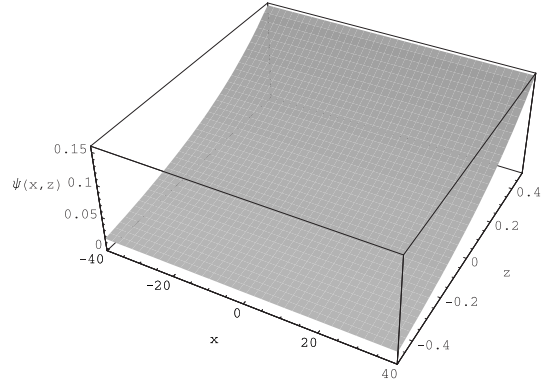


Figura 3.4: Perfil do ângulo do diretor $\psi(x, z, t)$ para $\Phi_+ = \pi/10$ na superfície superior, e $\Phi_- = 0$ na superfície inferior. A figura foi obtida para $\gamma = 2.0$, $L_+ = 0.5$, $L_- = 0.3$ e $t = 2.0$.

Distribuição periódica nos eixos fáceis

Nesta etapa do trabalho, serão apresentadas as soluções de dois exemplos ilustrativos, que representam problemas físicos de certa importância no ramo de cristais líquidos. No primeiro exemplo, uma amostra nemática

$$\Phi_+(\bar{x}) = \Phi_0 \quad \text{e} \quad \Phi_-(\bar{x}) = \begin{cases} \Phi_1, & 0 \leq x \leq a, \\ \Phi_2, & a \leq x \leq 2a, \end{cases} \quad (3.71)$$

que pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \Phi_+(\bar{x}) &= \Phi_0, \\ \Phi_-(\bar{x}) &= \Phi_1 + (\Phi_2 - \Phi_1) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n F[n, \bar{x}]. \end{aligned} \quad (3.72)$$

A função $F[n, \bar{x}]$ que aparece na Eq. (3.72) é escrita da seguinte forma

$$F[n, \bar{x}] = [H(\bar{x} - na) + H(-\bar{x} - (n+1)a)] \quad (3.73)$$

em que $H(x)$ é a função de Heaviside e foi definida na seção anterior pela Eq. (3.22).

Uma solução para o perfil do diretor pode ser encontrada substituindo a condição (3.72) na Eq. (3.56). Considerando $\psi(x, z; 0) = \psi_0(x, z) = 0$, obtém-se

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & -\frac{\Phi_0}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} - \frac{\Phi_1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} \\ & - \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2L_2} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} \times \\ & \frac{1}{\sqrt{4\pi(t-\bar{t})}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{4(t-\bar{t})}} [H(\bar{x} - ma) + H(-\bar{x} - ma - a)] d\bar{x}, \end{aligned} \quad (3.74)$$

resolvendo a última integral da Eq. (3.74), é possível obter a seguinte solução

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & -\frac{\Phi_0}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} - \frac{\Phi_1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} \\ & - \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2L_2} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} \times \\ & \left\{ \left[1 - \text{Erfc}\left(\frac{ma - x}{2\sqrt{t-\bar{t}}}\right) \right] + \left[1 - \text{Erfc}\left(\frac{x + ma + a}{2\sqrt{t-\bar{t}}}\right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.75)$$

para acompanhar melhor o comportamento do diretor da Eq. (3.75), foi feito um gráfico que está representado pela Fig. (3.5). É importante notar que a superfície inferior apre-

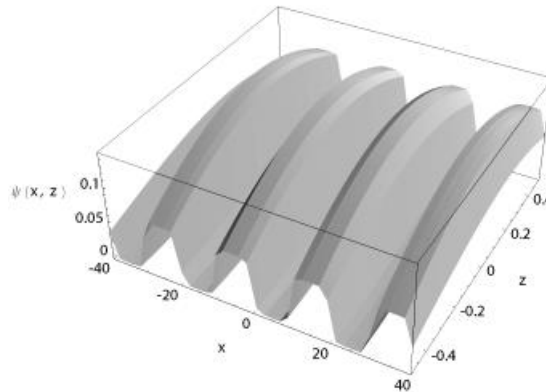


Figura 3.5: Perfil do ângulo do diretor $\psi(x, z; t)$ dada pela solução (3.75), para $\Phi_0 = \pi/10$, $\Phi_1 = \pi/15$, $\Phi_2 = -\pi/15$, $\gamma = 1.0$, $L_+ = 0.5$, $L_- = 0.3$, $a = 20.0 L_+$ e $t = 2.0$.

senta uma deformação periódica e ela se propaga por praticamente toda amostra. Isso ocorre porque a periodicidade da distribuição dos eixos $2a$ é grande; além disso, o ancoramento na parede superior que apresenta uma orientação uniforme é mais fraco que na parede inferior, conforme proposta pela condição (3.72). A ondulação presente neste gráfico refere-se à ação do campo elétrico externo na amostra.

Quanto ao segundo exemplo, é resolvido um problema em que uma distribuição do tipo sinusoidal é imposta pela superfície inferior da amostra, e uma orientação uniforme na superfície superior. Este problema obedece uma condição diferente, que tem a forma

$$\Phi_+(\bar{x}) = \Phi_0 \quad \text{e} \quad \Phi_-(\bar{x}) = \Phi_1 \sin[q\bar{x}], \quad (3.76)$$

em que $q = 2\pi/\lambda$, com λ sendo a periodicidade espacial da deformação imposta pela superfície. Para obter uma solução para esse problema, é necessário substituir a condição (3.76) na Eq. (3.56). Como no exemplo ilustrativo anterior, considerando $\psi_0(x, z) = 0$, é possível obter

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & -\frac{\Phi_0}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} - \frac{\Phi_1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} \\ & \times \frac{1}{\sqrt{4\pi(t-\bar{t})}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{4(t-\bar{t})}} \sin[q\bar{x}] d\bar{x}, \end{aligned} \quad (3.77)$$

resolvendo a última integral da Eq. (3.77), não é difícil encontrar a seguinte solução

$$\begin{aligned} \psi(x, z; t) = & -\frac{\Phi_0}{L_+} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-\gamma^2(t-\bar{t})} \\ & + \frac{\Phi_1}{L_-} \int_0^t d\bar{t} \mathcal{G}\left(-\frac{1}{2}, z; t - \bar{t}\right) e^{-(\gamma^2+q^2)(t-\bar{t})} \sin[qx]. \end{aligned} \quad (3.78)$$

Como nos exemplos anteriores, para compreender melhor o comportamento do diretor descrito por (3.78), foram feitos dois gráficos que estão representados nas Fig. (3.6) e Fig. (3.7). É importante notar, na Fig. (3.6), que a periodicidade λ é maior que o comprimento de extrapolação L . Isso faz com que a distorção periódica imposta pela superfície inferior se propague por praticamente toda a amostra. Inclusive, pelo fato de a periodicidade ser muito grande, a orientação da superfície superior acaba sofrendo influência dessa distorção. Na Fig. (3.7), a periodicidade λ da amostra é pequena, da ordem do comprimento de extrapolação L . Isso faz com que a distorção periódica imposta pela superfície infe-

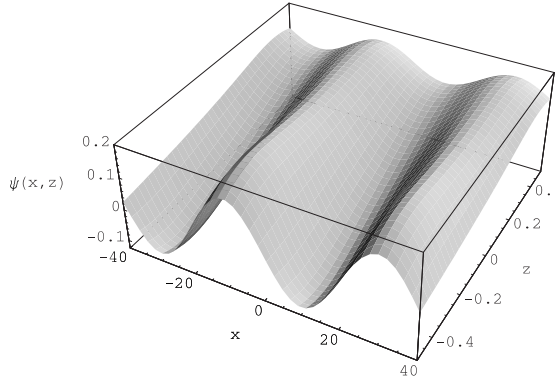


Figura 3.6: Perfil do diretor $\psi(x, z; t)$ para $t = 5$, com $q = 2\pi/\lambda = 0.05\pi$, $\Phi_0 = \Phi_1 = \pi/10$, $L_+ = 0.5$ e $L_- = 0.3$.

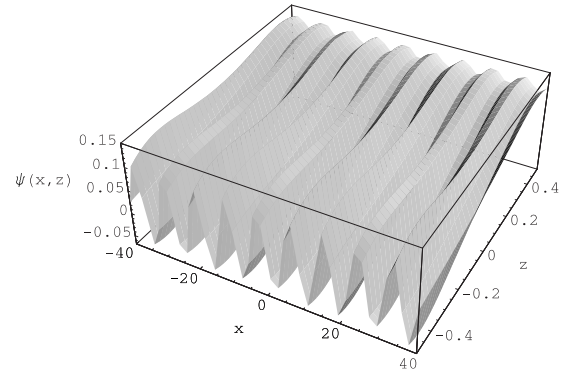


Figura 3.7: Perfil do diretor $\psi(x, z; t)$ para $t = 5$, com $q = 2\pi/\lambda = 0.75\pi$, $\Phi_0 = \Phi_1 = \pi/10$, $L_+ = 0.5$ e $L_- = 0.3$.

rior, seja fortemente localizada, quase não alterando a orientação imposta pela superfície superior.

Outra análise ainda pode ser feita neste problema, que valeria para qualquer outro apresentado nesta seção. Quando o comprimento de extrapolação L_+ , por exemplo, é muito grande, é o mesmo que dizer que as moléculas na superfície superior estão soltas, mas com a orientação imposta pela condição de contorno, em outras palavras, é como dizer que a superfície superior não existe. Para obter uma solução para $\psi(x, z; t)$ que descreva a idéia proposta acima, primeiramente é feito o limite de $L_+ \rightarrow \infty$; desta forma, a Eq. (3.78) fica

$$\psi(x, z; t) = -\frac{2\Phi_1}{L_-} \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n; z) e^{-(\gamma^2 + q^2 + k_n^2)t} \int_0^t d\bar{t} \sin[qx] e^{-(\gamma^2 + q^2 + k_n^2)\bar{t}}, \quad (3.79)$$

em que $f_-(k_n; z)$ é dado por

$$f_-(k_n, z) = \frac{g_n^{(+)}(z)}{\Upsilon_n} k_n \cos[k_n], \quad (3.80)$$

com

$$\Upsilon_n = [1 - L_- k_n^2] \cos(k_n) - [1 + 2L_-] k_n \sin(k_n). \quad (3.81)$$

Desta forma, quando a integral da Eq. (3.79) é resolvida, é possível encontrar a seguinte solução

$$\psi(x, z; t) = -\frac{2\Phi_1}{L_-} \sum_{n=1}^{\infty} f_-(k_n; z) \left[\frac{1 - e^{-(\gamma^2 + q^2 + k_n^2)t}}{\gamma^2 + q^2 + k_n^2} \right] \sin[qx], \quad (3.82)$$

que representa o perfil do diretor de uma amostra nemática, quando uma das superfícies tem um ancoramento infinitamente fraco. Essa situação está melhor representada nas Figs. (3.8) e (3.9)

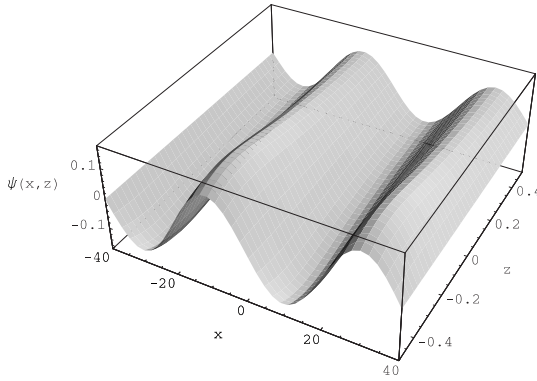


Figura 3.8: Perfil do diretor $\psi(x, z; t)$ para $t = 5$, com $q = 2\pi/\lambda = 0.05\pi$, $\Phi_0 = \Phi_1 = \pi/10$, $L_- = 0.3$ e $L_+ \rightarrow \infty$.

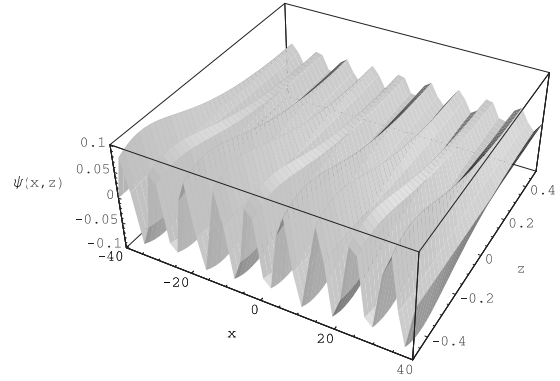


Figura 3.9: Perfil do diretor $\psi(x, z; t)$ para $t = 5$, com $q = 2\pi/\lambda = 0.75\pi$, $\Phi_0 = \Phi_1 = \pi/10$, $L_- = 0.3$ e $L_+ \rightarrow \infty$.

Na Fig. (3.8), como a distorção periódica imposta pela superfície inferior possui uma periodicidade grande, e a superfície superior é considerada como praticamente inexistente, mas ainda com a orientação imposta pelas condições (3.76), a amostra fica completamente distorcida com a superfície inferior propagando sua distorção por toda amostra. Na Fig. (3.9), como a distorção periódica imposta pela superfície inferior possui uma periodicidade pequena, e por isso, mais localizada em sua superfície, a orientação imposta pela condição (3.76), mesmo com as moléculas fracamente ancoradas na superfície superior, não consegue distorcer inteiramente o volume e propagar sua distorção completamente pelo restante da amostra.

3.3 Diferença de Caminho Óptico

Para finalizar a discussão, 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 $\psi(x, z)$ é conhecido, as propriedades físicas da amostra nemática podem ser ex-

ploradas. Por exemplo, a diferença de caminho óptico Δl [39], entre o raio ordinário e extraordinário, é dado por

$$\Delta l = \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2d}^{\Lambda/2d} \int_{-1/2}^{1/2} \Delta n(\psi) dx dz = \frac{1}{2} n_0 R d \langle \psi^2 \rangle, \quad (3.83)$$

em que

$$\langle \psi^2 \rangle = \frac{d}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2d}^{\Lambda/2d} \int_{-1/2}^{1/2} \psi^2(x, z) dx dz \quad (3.84)$$

é o valor médio do ângulo de inclinação, calculado sobre um típico comprimento Λ , 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. É importante destacar que a diferença de caminho óptico é uma quantidade que pode ser medida experimentalmente, ou seja, é o nosso "elo" do estudo teórico com as observações experimentais.

Desta forma, o perfil do ângulo do diretor sob a ação de um campo elétrico externo é determinado através de todo o formalismo apresentado neste capítulo, para distorções do tipo *splay* – *bend* em uma amostra nemática.

Capítulo 4

Amostra Nemática entre dois Cilindros Concêntricos

Neste capítulo, o interesse é o estudo da orientação molecular sob a influência da superfície, uma vez que a orientação na superfície pode afetar a orientação no volume da amostra, além de prover uma contribuição significativa à energia de superfície. Dois tipos de problemas serão discutidos: quando a superfície apresenta um eixo fácil uniforme e quando a superfície apresenta inomogeneidades nesse eixo fácil.

4.1 Problema com Eixo Fácil Uniforme

Nesta parte do trabalho, serão considerados dois exemplos de orientação uniforme em cristais líquidos. O primeiro exemplo está dedicado a encontrar o perfil do ângulo do diretor na amostra, e o segundo, a obtenção de uma espessura crítica para induzir uma transição de Fréedericksz.

4.1.1 Perfil do Ângulo do Diretor

Como mencionado no início deste trabalho, o estudo em geometria cilíndrica foi proposto por Meyer, resolvido por Parodi e está discutido no livro de de Gennes [27]. Mais tarde, Williams [28], considerando as constantes elásticas como sendo diferentes, mas empregando o regime de ângulos muito pequenos já no início do estudo, encontrou uma relação para o perfil do ângulo do diretor em razão dessas constantes elásticas. O estudo foi realizado na situação de ancoramento forte, desprezando a distorção do tipo *twist*. Dessa forma, o diretor (2.55) permanecerá somente no plano polar, isto é, $\varphi = 0$

(ver Fig. (2.19)), e assume a forma reduzida

$$\mathbf{n} = \cos(\psi)\hat{\mathbf{e}}_r + \sin(\psi)\hat{\mathbf{e}}_\theta, \quad (4.1)$$

além disso, as condições de contorno para situação de ancoramento forte são

$$\psi(r_1) = 0 \quad \text{e} \quad \psi(r_2) = \alpha, \quad (4.2)$$

em que α é um ângulo constante qualquer. A energia elástica total para este sistema, pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = \int_{r_1}^{r_2} \int_0^{2\pi} \int_0^L f_{\text{Frank}} r dr d\theta dz \rightarrow F = \int_{r_1}^{r_2} 2\pi L f_{\text{Frank}} r dr, \quad (4.3)$$

em que a densidade de energia elástica de Frank, presente na Eq. (4.3), pode ser escrita exatamente como na Eq. (2.47), ou seja

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} \left[K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22}[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right]. \quad (4.4)$$

Cada termo quadrático, presente na Eq. (4.4), pode ser calculado separadamente. Logo, o termo *splay* pode ser obtido como segue

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} &= \frac{\cos(\psi)}{r} - \sin(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 &= \frac{\cos^2(\psi)}{r^2} - 2 \frac{\cos(\psi) \sin(\psi)}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \sin^2(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2, \end{aligned} \quad (4.5)$$

como o diretor permanece apenas no plano polar, $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = 0$, desta forma, não há o termo *twist*. Já o termo *bend* assume a seguinte forma

$$\begin{aligned} \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) &= \left[\frac{\sin^2(\psi)}{r} + \cos(\psi) \sin(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \hat{\mathbf{e}}_r - \left[\frac{\cos(\psi) \sin(\psi)}{r} + \cos^2(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 &= \frac{\sin^2(\psi)}{r^2} + \cos^2(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + 2 \frac{\cos(\psi) \sin(\psi)}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Para ângulos bem pequenos, algumas mudanças ocorrem nas equações (4.5) e (4.6), isso porque

$$\text{para } \psi \ll 1 \begin{cases} \sin(\psi) \approx \psi & \text{e } \sin^2(\psi) \approx \psi^2, \\ \cos(\psi) \approx \left(1 - \frac{\psi^2}{2}\right) & \text{e } \cos^2(\psi) \approx 1 - \psi^2, \end{cases} \quad (4.7)$$

assim, quando são usadas as aproximações (4.7), a densidade de energia elástica de Frank (4.4) pode ser representada como

$$F_{\text{Frank}} = (K_{33} - K_{11}) \frac{\psi^2}{2r^2} + \frac{K_{33}}{2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + (K_{33} - K_{11}) \frac{\psi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{K_{11}}{2r^2}, \quad (4.8)$$

e, dessa forma, a energia elástica total (4.3) agora, pode ser reescrita como segue

$$F = \pi \int_{r_1}^{r_2} L \left[(K_{33} - K_{11}) \frac{\psi^2}{r} + r K_{33} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 \right] dr. \quad (4.9)$$

Quando a transformação $\nu = \ln(r/r_1)$ é introduzida, a energia elástica total Eq. (4.9) assume a seguinte forma

$$F \propto \int_0^{\ln(\frac{r_2}{r_1})} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right)^2 - \left(\frac{K_{11}}{K_{33}} - 1 \right) \psi^2 \right] d\nu, \quad (4.10)$$

que ainda pode ser representada pela seguinte expressão

$$F \propto \int_0^{\ln(\frac{r_2}{r_1})} g(\psi, d\psi/d\nu; \nu) d\nu, \quad (4.11)$$

com

$$g(\psi, d\psi/d\nu; \nu) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right)^2 - \left(\frac{K_{11}}{K_{33}} - 1 \right) \psi^2. \quad (4.12)$$

A minimização da energia elástica (4.11), mediante a utilização da equação de Euler-Lagrange a seguir

$$\frac{\partial g}{\partial \psi} - \frac{d}{d\nu} \left[\frac{\partial g}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right)} \right] = 0, \quad (4.13)$$

conduz à seguinte equação diferencial

$$\frac{d^2 \psi}{d\nu^2} = -k\psi, \quad (4.14)$$

com $k = (K_{11}/K_{33} - 1)$. Há três soluções possíveis para a Eq. (4.14), quando $K_{11} = K_{33}$, $K_{11} > K_{33}$ e $K_{11} < K_{33}$. Para o primeiro caso, isto é, $K_{11} = K_{33}$, que implica em $k = 0$. Desta forma, a equação diferencial (4.14) se reduzirá a

$$\frac{d^2\psi}{d\nu^2} = 0, \quad (4.15)$$

com solução geral

$$\psi(\nu) = A(\nu) + B. \quad (4.16)$$

Quando as condições de contorno (4.2) são usadas, é possível encontrar a seguinte solução para o ângulo do diretor

$$\psi(r) = \frac{\alpha \ln(r/r_1)}{\ln(r_2/r_1)}. \quad (4.17)$$

A solução para $\psi(r)$, que é o comportamento do diretor para uma amostra nemática limitada por dois cilindros concêntricos, está representada na Fig. (4.1), quando $k = 0$

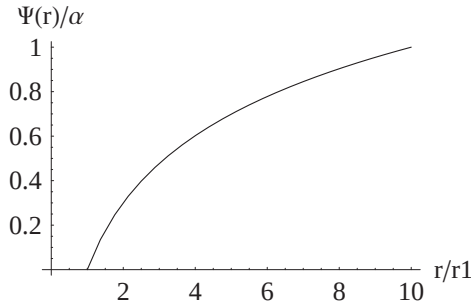


Figura 4.1: Comportamento do ângulo do diretor $\psi(r)$ normalizado em α em função r/r_1 , quando $K_{11} = K_{33}$.

que pelo fato de a solução (4.17) estar expressa apenas em termos de logaritmos, apresenta somente uma raiz. Para o próximo caso, quando $K_{11} < K_{33}$, implica que $k < 0$, e dessa forma, a equação diferencial (4.14) conduz à seguinte solução

$$\psi(\nu) = C \cosh[\sqrt{-k} \nu] + D \sinh[\sqrt{-k} \nu], \quad (4.18)$$

e, como no caso anterior, uma vez que são usadas as condições de contorno (4.2), é possível obter a solução para o ângulo do diretor a seguir

$$\psi(r) = \frac{\alpha \sinh[\sqrt{-k} \ln(r/r_1)]}{\sinh[\sqrt{-k} \ln(r_2/r_1)]}, \quad (4.19)$$

que também está representada na Fig. (4.2):

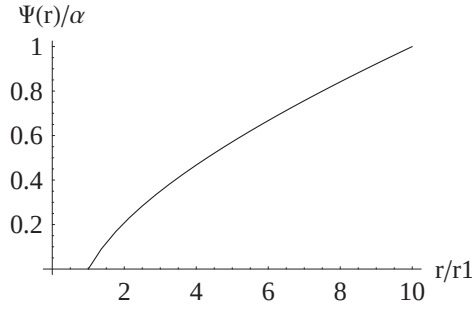


Figura 4.2: Comportamento do ângulo do diretor $\psi(r)$ normalizado em α em função r/r_1 , quando $K_{11} < K_{33}$.

que pelo fato de a solução (4.17) estar expressa em termos de senos e cossenos hiperbólicos, apresenta também apenas uma raiz. O último caso, quando $K_{11} > K_{33}$, implica que $k > 0$, e, dessa forma, a equação diferencial (4.14) conduz à seguinte solução geral

$$\psi(\nu) = E \cos[\sqrt{k} \nu] + F \sin[\sqrt{k} \nu], \quad (4.20)$$

e, uma vez usadas as condições de contorno (4.2), é possível encontrar a solução para o ângulo do diretor expressa da seguinte forma

$$\psi(r) = \frac{\alpha \sin[\sqrt{k} \ln(r/r_1)]}{\sin[\sqrt{k} \ln(r_2/r_1)]}, \quad (4.21)$$

e como nos casos anteriores, também está melhor representada na Fig. (4.3)

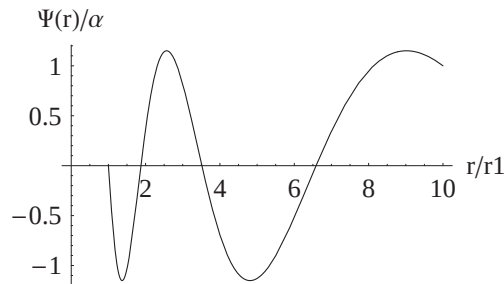


Figura 4.3: Comportamento do ângulo do diretor $\psi(r)$ normalizado em α em função r/r_1 , quando $K_{11} > K_{33}$.

Essa última solução (4.21) está expressa em termos de senos e, por isso, oscilações podem ser observadas na Fig. (4.3). A partir desses três resultados, é possível verificar que, quanto menor a razão K_{11}/K_{33} , o ângulo do diretor $\psi(r)$ atinge o valor de α com mais facilidade. Essa afirmação está mais claramente ilustrada na Fig. (4.4)

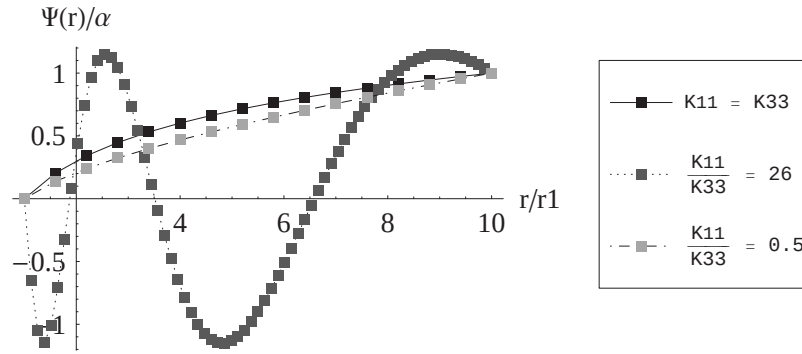


Figura 4.4: Comportamento do ângulo do diretor $\psi(r)$ normalizado em α em função r/r_1 , quando $r_2/r_1 = 10$, para os casos $K_{11} = K_{33}$, $K_{11}/K_{33} > 1$ e $K_{11}/K_{33} < 1$.

Contudo, quanto maior for essa razão, maior será o número de oscilações entre as superfícies. Para caso $K_{11} > K_{33}$, o período entre as oscilações pode ser encontrado, uma vez que

$$\begin{aligned} \sin[\sqrt{k} \ln(r/r_1)] &= 0 & \text{mas} & & \nu &= \ln(r/r_1) \\ \sqrt{k} \nu &= 2n\pi & \longrightarrow & & \nu &= \frac{2n\pi}{\sqrt{K_{11}/K_{33} - 1}}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Como ν precisa ser menor ou igual $\ln(r/r_1)$, o número máximo de oscilações não deve atingir valores maiores que

$$n = (2\pi)^{-1} \ln(r_2/r_1) \sqrt{K_{11}/K_{33} - 1}, \quad (4.23)$$

desta forma, como é possível notar na Eq. (4.23) o controle do número de oscilações pode ser feito através da variação da razão K_{11}/K_{33} . Foi verificado por Petschek e Terentjev [40] que essa razão para cristais líquidos poliméricos é muito importante na configuração do diretor, uma vez que, nesse tipo de cristal líquido, essa razão é sempre maior que 1, ao contrário dos cristais líquidos termotrópicos, onde é sempre menor que 1. Além disso, é possível variar essa razão variando a temperatura, pois

$$\frac{K_{11}}{K_{33}} \sim f(T) e^{U_h/K_B T} \quad \text{com} \quad f(T) = \left(\frac{a}{l_\rho}\right) \left(\frac{U_h}{K_B T}\right)^{\frac{7}{4}}, \quad (4.24)$$

em que a é o tamanho do monômero, K_B é a constante de Boltzmann, l_ρ é o comprimento da cadeia e U_h a energia de formação da cadeia polimérica. Quando a temperatura decresce, a razão K_{11}/K_{33} aumenta, o que consequentemente implicaria que tanto o número de oscilações quanto o perfil do diretor $\psi(r)$ podem variar conforme a temperatura varie.

4.1.2 Transição de Fréedericksz entre Cilindros Concêntricos

Nessa etapa do trabalho, o objeto foi encontrar uma espessura crítica para que ocorra uma transição de Fréedericksz. Transição de Fréedericksz é uma transição de fase de segunda ordem, em que uma amostra está uniformemente orientada e é distorcida por um campo externo elétrico ou magnético. Quando o campo é fraco, há uma competição entre a orientação molecular imposta pela superfície no volume e a orientação induzida pelo campo externo. Somente quando esse campo ultrapassa um determinado valor crítico é que ocorre a distorção. Contudo, o controle para essa transição agora, não é mais por meio de um campo externo, e sim, pela variação da espessura entre os cilindros, consequentemente, não caracterizando mais como uma transição de Fréedericksz real. Dessa forma, como ainda ocorre uma transição de um estado não distorcido para um distorcido, esse tipo de transição ficou conhecida como *Transição do tipo Fréedericksz*, que do ponto de vista estrutural foi possível por causa geometria cilíndrica empregada nesse sistema.

Diferente da seção anterior, o estudo foi centrado no plano vertical, e não mais no plano polar, assim, o diretor (2.55) com $\psi = 0$, assume a forma reduzida

$$\mathbf{n} = \cos(\varphi)\hat{\mathbf{e}}_r + \sin(\varphi)\hat{\mathbf{e}}_z. \quad (4.25)$$

Além disso, as condições de contorno para situação de ancoramento forte são $\varphi(r_1) = \varphi(r_2) = 0$. A energia elástica total por unidade de comprimento é escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} \int_{r_1}^{r_2} dr \, 2\pi r \left[K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right. \\ & \left. - \epsilon_a \left(\vec{n} \cdot \vec{E}(r) \right)^2 - \vec{P} \cdot \vec{E} \right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

onde os três primeiros termos quadráticos na Eq. (4.26) referem-se à conhecida densidade

de energia elástica de Frank, o termo seguinte é a contribuição do campo elétrico e o último termo é a contribuição flexoelétrica que, no presente caso, altera muito pouco a energia elástica, não alterando o perfil do diretor e, por isso, será desprezada. Dessa forma, quando é desprezada a distorção do tipo *twist*, a energia elástica total por unidade de comprimento pode ser reescrita como

$$F = \frac{1}{2} \int_{r_1}^{r_2} dr \, 2\pi r \left[K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - \epsilon_a \left(\vec{n} \cdot \vec{E}(r) \right)^2 \right] \quad (4.27)$$

Para o cálculo do campo elétrico na direção radial, o ponto de partida é a equação para a lei de Gauss, que conduzirá à seguinte equação para o campo elétrico entre os cilindros

$$\oint \vec{E} \cdot \hat{n} ds = \frac{q}{\epsilon_0} \quad \longrightarrow \quad \vec{E} = \frac{q}{2\pi r L \epsilon_0} \hat{r}. \quad (4.28)$$

A diferença de potencial entre os cilindros pode ser escrita da seguinte forma

$$V = V(r_2) - V(r_1) = \int_{r_1}^{r_2} \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_{r_1}^{r_2} \vec{E} \cdot \hat{r} dr, \quad (4.29)$$

usando o resultado para o campo elétrico entre os cilindros (4.28) e a relação $r_2 = \rho r_1 > r_1$, não difícil demonstrar que:

$$V = \frac{q}{2\pi L \epsilon_0} \left[\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \right] \quad \longrightarrow \quad V = \frac{q}{2\pi L \epsilon_0} [\ln(\rho)], \quad (4.30)$$

e dessa forma, encontrar a expressão para o campo elétrico entre os cilindros dependente da diferença de potencial V

$$\vec{E} = \frac{V}{\ln(\rho)} \frac{1}{r} \hat{r}. \quad (4.31)$$

Como na seção anterior, cada termo quadrático da densidade de energia elástica de Frank foi calculado separadamente. Assim, para o termo relacionado com a distorção *splay*, foi encontrado

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} &= \frac{\cos(\varphi)}{r} - \sin(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \\ (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 &= \frac{\cos^2(\varphi)}{r^2} - 2 \frac{\cos(\varphi) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \sin^2(\varphi) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2, \end{aligned} \quad (4.32)$$

como a distorção do tipo *twist* foi desprezada, a distorção *bend* foi obtida da seguinte forma

$$\begin{aligned}\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) &= -\cos(\varphi) \sin(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \hat{e}_r - \cos^2(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \hat{e}_\theta \\ \left[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \right]^2 &= \cos^2(\varphi) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2,\end{aligned}\quad (4.33)$$

com isso, a densidade de energia elástica de Frank pode ser escrita como

$$\begin{aligned}f_{\text{Frank}} &= \frac{K_{11}}{2} \left[\frac{\cos^2(\varphi)}{r^2} - 2 \frac{\cos(\varphi) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \sin^2(\varphi) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 \right] \\ &+ \frac{K_{33}}{2} \left[\cos^2(\varphi) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 \right].\end{aligned}\quad (4.34)$$

e, conseqüentemente, a energia elástica total por unidade de comprimento (4.27) foi reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned}F &= \pi \int_{r_1}^{r_2} dr r \left\{ K_{11} \left[\frac{\cos^2(\varphi)}{r^2} - 2 \frac{\cos(\varphi) \sin(\varphi)}{r} \frac{d\varphi}{dr} + \sin^2(\varphi) \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 \right] \right. \\ &+ \left. K_{33} \left[\cos^2(\varphi) \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 \right] - \frac{\epsilon_a V^2 \cos^2(\varphi)}{r \ln^2(\rho)} \right\},\end{aligned}$$

e que, ainda pode ser representada por

$$F = \int_{r_1}^{r_2} g(\varphi, d\varphi/dr; r) dr, \quad (4.35)$$

com

$$\begin{aligned}g(\varphi, d\varphi/dr; r) &= \left\{ K_{11} \left[\frac{\cos^2(\varphi)}{r} - 2 \cos(\varphi) \sin(\varphi) \frac{d\varphi}{dr} + \sin^2(\varphi) r \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 \right] \right. \\ &+ \left. K_{33} \left[\cos^2(\varphi) r \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 \right] - \frac{\epsilon_a V^2 \cos^2(\varphi)}{r \ln^2(\rho)} \right\}.\end{aligned}$$

A minimização da energia elástica total (4.35), mediante a utilização da equação de

Euler-Lagrange

$$\frac{\partial g}{\partial \varphi} - \frac{d}{dr} \left[\frac{\partial g}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)} \right] = 0, \quad (4.36)$$

conduz, após um certo cálculo, à seguinte equação diferencial

$$K \sin(\varphi) \cos(\varphi) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 + [K \sin^2(\varphi) + 1] \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] + \frac{\cos(\varphi) \sin(\varphi)}{r^2} h, \quad (4.37)$$

com

$$K = K_{11}/K_{33} - 1 \quad \text{e} \quad h = \frac{K_{11}}{K_{33}} - \frac{\epsilon_a V^2}{K_{33} \ln^2(\rho)}. \quad (4.38)$$

A equação diferencial (4.37) pode ser escrita de forma mais simples, através da introdução da transformação $\nu = \ln(r/r_1)$. A partir desta transformação, é possível obter duas relações

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \quad \text{e} \quad \frac{d^2 \varphi}{dr^2} = \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu^2} - \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right] \frac{1}{r^2}, \quad (4.39)$$

e com as relações (4.39), a Eq. (4.37), devido a uma troca simples de variáveis, não é difícil encontrar

$$[K \sin^2(\varphi) + 1] \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu^2} + K \sin(\varphi) \cos(\varphi) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right)^2 + h \cos(\varphi) \sin(\varphi) = 0. \quad (4.40)$$

O estudo foi realizado no regime de pequenos ângulos, deste modo, para $\varphi \ll 1$, têm-se que: $\cos^2(\varphi) \approx 1$ e $\sin^2(\varphi) \approx \varphi^2$. Assim, a Eq. (4.40) pode ser simplificada ainda mais, e expressa da seguinte forma

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu^2} + h \varphi = 0. \quad (4.41)$$

Há três soluções possíveis para a Eq. (4.41), quando $h = 0$, $h < 0$ e $h > 0$. Uma vez que as condições de contorno são homogêneas, é possível encontrar as soluções gerais

$$\begin{aligned}
 h = 0 & \longrightarrow \varphi(r) = A \ln(r/r_1) + B \\
 h < 0 & \longrightarrow \varphi(r) = C \cosh[\sqrt{-h} \ln(r/r_1)] + D \sinh[\sqrt{-h} \ln(r/r_1)] \\
 h > 0 & \longrightarrow \varphi(r) = F \cos[\sqrt{h} \ln(r/r_1)] + G \sin[\sqrt{h} \ln(r/r_1)],
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

em que $\nu = \ln(r/r_1)$. Nos casos em que $h = 0$ e $h < 0$, as soluções gerais são expressas em termos de logaritmos, senos e cossenos hiperbólicos, que correspondem a resultados com apenas uma raiz. O caso em que $h > 0$, que implica em uma solução oscilatória, torna-se mais interessante do ponto de vista matemático. Desta forma, para a solução (4.42) quando $h > 0$ e utilizando as condições de contorno $\varphi(r_1)$ e $\varphi(r_2)$ têm-se que

$$\begin{aligned}
 \varphi(r_1) = 0 & \longrightarrow \nu = 0 \longrightarrow F = 0 \\
 \varphi(r_2) = 0 & \longrightarrow \nu = \ln(r_2/r_1) \longrightarrow \varphi(r_2) = G \sin[\sqrt{h} \ln(r_2/r_1)] = 0.
 \end{aligned} \tag{4.43}$$

Para que a segunda afirmação da Eq. (4.43) seja verdadeira, o argumento do seno tem que ser igual a múltiplos de π , isto é, $\sqrt{h} \ln(r_2/r_1) = n\pi$, que implica

$$h = \frac{n^2 \pi^2}{\ln^2(r_2/r_1)}. \tag{4.44}$$

Igualando o h presente na Eq. (4.38) ao valor de h encontrado na Eq. (4.44), obtém-se

$$\frac{K_{11}}{K_{33}} - \frac{\epsilon_a V^2}{K_{33} \ln^2(\rho)} = \frac{n^2 \pi^2}{\ln^2(r_2/r_1)}. \tag{4.45}$$

Como $V_p = \pi \sqrt{K_{33}/\epsilon_a}$ é a voltagem crítica para a transição de Fréedericksz na geometria planar [26], as voltagens críticas para a transição de Fréedericksz para geometria cilíndrica, tomando a Eq. (4.45), são:

$$\begin{aligned} \rho > \rho_c &\longrightarrow V_c^2 = V_p^2 \left[n^2 - \frac{K_{11}}{K_{33}} \left(\frac{\ln(\rho)}{\pi} \right)^2 \right] \\ \rho < \rho_c &\longrightarrow V_c^2 = V_p^2 \left[(2/\ln(\rho_c))^{1/2} (1 - \rho/\rho_c)^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Para obter a espessura crítica que induz a transição de Fréedericksz, objetivo inicial dessa seção, basta fazer a voltagem crítica V_c na Eq. (4.46), para o caso $\rho > \rho_c$, igual a zero. Isso implicaria que não haveria nenhum campo aplicado na amostra; assim, a Eq. (4.46) reduz-se a:

$$n^2 - \frac{K_{11}}{K_{33}} \left(\frac{\ln(\rho)}{\pi} \right)^2 = 0, \quad (4.47)$$

e, finalmente,

$$\rho_c = e^{\frac{n\pi}{\sqrt{K_{11}/K_{33}}}} \quad \text{para} \quad \rho > \rho_c. \quad (4.48)$$

Essa é a espessura crítica para induzir uma transição do tipo-Fréedericksz. Quando não há um cilindro interno, as moléculas no centro ficam livres para se orientarem obedecendo ao volume, uma vez que não há nada onde ancorá-las. Desta forma, com a introdução de um cilindro interno, é obtido o controle dessa distorção por meio da variação da espessura entre os cilindros. Mais uma vez, aqui, é importante notar que a espessura crítica está expressa em termos da razão K_{11}/K_{33} , que para cristais líquidos poliméricos é muito importante na configuração do diretor. Além disso, é possível variar essa razão variando a temperatura, pois como apontado por Petschek e Terentjev [40] e discutido na seção anterior, a razão K_{11}/K_{33} pode ser expressa como na Eq. (4.24). Quando a Eq. (4.24) é substituída na Eq. (4.48), é possível encontrar a seguinte expressão dependente da temperatura

$$\rho_c = e^{n\pi f(T)^{-1/2} e^{-\frac{U_h}{2K_B T}}} \quad (4.49)$$

em que K_B é a constante de Boltzmann, U_h a energia de formação da cadeia polimérica e $f(T)$ está expresso na Eq. (4.24). Quando a temperatura é pequena, a distorção K_{11} domina. Porém, à medida que a temperatura aumenta, a distorção K_{33} começa a predominar; logo, o controle é feito diminuindo ou aumentando a temperatura, para aumentar ou diminuir o valor de K_{11} .

4.2 Problema com Eixo Fácil Inomogêneo

Nessa seção, serão apresentados dois problemas em que o eixo fácil na superfície não é mais uniforme; agora, será considerada uma situação mais geral em que a distribuição do eixo fácil na superfície depende da coordenada θ ao longo do comprimento da amostra. O primeiro será o problema de Dirichlet, em que foi admitida a dependência espacial e temporal nos eixos fáceis, na tentativa de estudar um problema fisicamente mais realista e tratável. Além disso, a célula nemática está sujeita a um campo elétrico externo e, na tentativa de estudar o efeito da reorientação molecular, também será levado em conta o torque viscoso [41]. O segundo problema será o problema de Dirichlet-Neumann, em que as superfícies também estão sujeitas a inomogeneidades na distribuição dos eixos fáceis. Contudo, o problema, ainda que envolva um campo externo aplicado, será resolvido na situação estática.

4.2.1 Problema de Dirichlet

O problema de Dirichlet, que corresponde ao problema de ancoramento forte, foi proposto para amostra cilíndrica, como no caso anterior que envolvia uma amostra entre placas paralelas. O objetivo também foi encontrar o perfil do ângulo do diretor em uma amostra cilíndrica, como descrita acima, sob as mesmas condições na superfície admitidas no caso das placas paralelas, ou seja, com inomogeneidades na orientação do eixo fácil e com dependência temporal. A Fig.(4.5) representa melhor essa situação

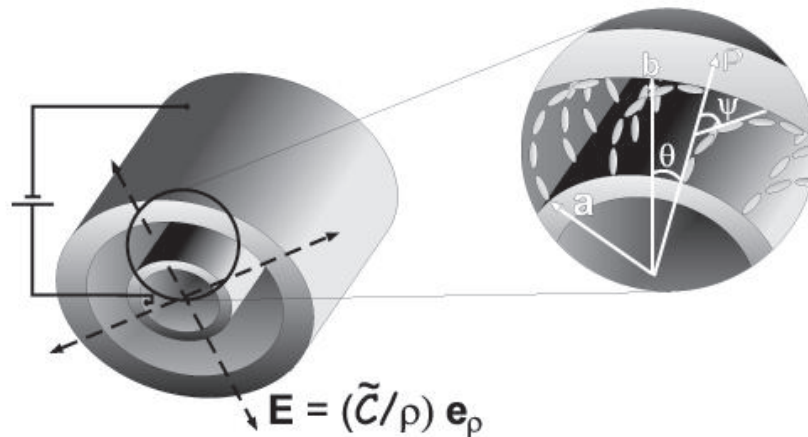


Figura 4.5: Célula nemática limitada por dois cilindros concêntricos de raios a e b . Um campo elétrico uniforme é aplicado ao longo da direção radial. O ângulo do diretor ψ é mostrado para uma hipotética distorção no plano polar.

Com a orientação molecular no plano polar, também foi aplicado um campo elétrico na direção radial. Esse campo elétrico aparece quando as superfícies da amostra, localizadas em $\rho = a$ e $\rho = b$, estão sujeitas a uma diferença de potencial constante. Uma situação típica é obtida quando a superfície em $\rho = a$ está sujeita a um potencial elétrico $\varphi = V/2$ e em $\rho = b$ a um potencial elétrico $\varphi = -V/2$. Assim, após resolver as equações de Maxwell, foi possível encontrar $\mathbf{E} = (\tilde{C}/\rho) \mathbf{e}_\rho$ com $\tilde{C} = V/\ln(b/a)$. É importante lembrar que esse campo radial é bem pequeno, próximo ao campo crítico para a transição de Fréedericksz. Contudo, considerando a presente geometria, essa transição é na verdade conhecida como transição do tipo-Fréedericksz. De qualquer modo, a energia elástica total ao longo do eixo do cilindro pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} F[\psi(\rho, \theta; t)] &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_a^b \rho d\rho \left[\frac{1}{2} K \left(\vec{\nabla} \psi(\rho, \theta; t) \right)^2 + \frac{1}{2\rho^2} \epsilon_a \tilde{C}^2 \psi^2(\rho, \theta; t) \right] \\ &+ \int_0^{2\pi} d\theta \int_a^b \rho d\rho \left[\frac{K}{\rho^2} \left(2 \frac{\partial}{\partial \theta} \psi(\rho, \theta; t) + 1 \right) \right], \end{aligned} \quad (4.50)$$

em que o primeiro e o terceiro termos dentro da integral são, na verdade, a densidade de energia elástica de Frank na aproximação de uma constante elástica ($K_{11} = K_{33} = K$). Esse terceiro termo que aparece separado em outra integral é devido à geometria cilíndrica do sistema e surge quando é feita a aproximação de uma constante elástica (ver seção (2.6.2)). O segundo termo somado à densidade de energia elástica é a contribuição do campo elétrico externo, em que ϵ_a , como já mencionado, é a anisotropia dielétrica. A densidade de energia elástica, na Eq. (4.50), pode ser escrita como segue

$$f = \frac{1}{2} K \left[\left(\vec{\nabla} \psi(\rho, \theta, t) \right)^2 + \frac{\gamma^2}{r^2} \psi^2(\rho, \theta, t) + \frac{2}{\rho^2} \left(2 \frac{\partial}{\partial \theta} \psi(\rho, \theta, t) + 1 \right) \right], \quad (4.51)$$

em que $\gamma^2 = \pi^2 (E_0/E_c)^2$, $E_0 = \tilde{C}/(b-a)$ e $E_c = \pi^2 K/\epsilon_a (b-a)^2$ é o campo crítico para induzir uma transição de Fréedericksz numa amostra de espessura $(b-a)$. Assim, a Eq. (4.50) torna-se

$$\begin{aligned} F[\psi(\rho, \theta; t)] &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_a^b \rho \frac{1}{2} K \left[\left(\vec{\nabla} \psi(\rho, \theta; t) \right)^2 + \frac{\gamma^2}{r^2} \psi^2(\rho, \theta; t) \right] d\rho \\ &+ \int_0^{2\pi} d\theta \int_a^b \frac{K}{\rho} \left(2 \frac{\partial}{\partial \theta} \psi(\rho, \theta; t) + 1 \right) d\rho. \end{aligned} \quad (4.52)$$

A minimização da Eq. (4.52), mediante a equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial f}{\partial \psi} - \frac{d}{dr} \left[\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)} \right] - \frac{d}{d\theta} \left[\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)} \right] = 0 \quad (4.53)$$

conduz a seguinte expressão

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \psi(r, \theta; \tilde{t}) = \nabla^2 \psi(r, \theta; \tilde{t}) - \frac{\gamma^2}{r^2} \psi(r, \theta; \tilde{t}) . \quad (4.54)$$

A Eq. (4.54) está escrita na forma adimensional pela introdução da coordenada reduzida $r = \rho/(b - a)$ e tempo reduzido $\tilde{t} = t/\tau_v$, em que $\tau_v = \lambda(b - a)^2/K$ e λ é o coeficiente de viscosidade efetivo do cristal líquido [1, 37]. O termo que aparece do lado esquerdo da Eq. (4.54) refere-se ao torque viscoso. Como mencionado na seção anterior, outros termos poderiam também contribuir com esse torque, porém, após um determinado tempo de relaxação $\tilde{t} = t/\tau_v$, esses termos não mais contribuem. As condições de contorno para o problema são

$$\psi(\alpha, \theta; \tilde{t}) = \Phi_a(\theta, \tilde{t}) \quad \text{e} \quad \psi(\beta, \theta; \tilde{t}) = \Phi_b(\theta, \tilde{t}), \quad (4.55)$$

que também estão escritas na forma adimensional por meio das seguintes quantidades reduzidas $\alpha = a/(b - a)$ e $\beta = b/(b - a)$. Vale a pena ressaltar que os eixos fáceis apresentam dependência temporal. Nessa situação, vista em outras seções, pode ocorrer uma mudança orientacional das moléculas na superfície pela incidência de luz. Esse arranjo pode ser explicado quando a superfície é revestida com um filme fotopolimérico [21–23].

A condição inicial, isto é, como o sistema foi inicialmente preparado, é $\psi(r, \theta, 0) = \psi_0(r, \theta)$. Como na seção anterior, também foi possível escrever uma solução para a Eq. (4.54) em termos das funções de Green, em outras palavras, foi possível usar uma técnica de cálculo (funções de Green), que permite escrever uma solução geral para Eq. (4.54), mas agora, com as condições de contorno acopladas a ela, como representada a seguir

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \tilde{t}) = & - \int_0^{2\pi} d\theta' \int_\alpha^\beta dr' r' \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t} | r', \theta', 0) \psi_0(r', \theta') \\ & + \int_0^{\tilde{t}} dt' \int_0^{2\pi} d\theta' \left[\beta \psi(\beta, \theta', t') \frac{\partial}{\partial r'} \mathcal{G} \Big|_{r'=\beta} - \alpha \psi(\alpha, \theta', t') \frac{\partial}{\partial r'} \mathcal{G} \Big|_{r'=\alpha} \right], \end{aligned} \quad (4.56)$$

em que $\mathcal{G} = \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t} | r', \theta', t')$. Desta forma, $\mathcal{G}$ pode ser encontrada mediante a Eq. (4.54)

associada às funções de Green, como segue abaixo

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') - \frac{\gamma^2}{r^2} \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') - \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') \\ = \frac{1}{r} \delta(r - r') \delta(\theta - \theta') \delta(\tilde{t} - t'), \end{aligned} \quad (4.57)$$

e as condições de contorno são escritas na forma homogênea:

$$\mathcal{G}(\alpha, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') = \mathcal{G}(\beta, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') = 0 \quad \text{and} \quad \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') = 0. \quad (4.58)$$

A seguir, para encontrar a função $\mathcal{G}$, o caminho escolhido foi escrevê-la em termos das autofunções de Sturm-Liouville e usar as condições de ortogonalidade. Desse modo

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \bar{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) e^{im\theta} \\ \bar{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta e^{-im\theta} \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}). \end{aligned} \quad (4.59)$$

Substituindo a Eq. (4.59) na Eq. (4.57), não é difícil obter

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(e^{im\theta'} 2\pi \bar{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) \right) \right] - \frac{\xi_m^2}{r^2} e^{im\theta'} \bar{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) 2\pi - \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \bar{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) 2\pi e^{im\theta'} \\ = \frac{1}{r} \delta(r - r') \delta(\tilde{t} - t'), \end{aligned} \quad (4.60)$$

em que $\xi_m = \sqrt{\gamma^2 + m^2}$. Ainda é possível escrever a equação diferencial anterior de forma mais compacta, assumido agora

$$\bar{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) = \frac{1}{2\pi} \tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) e^{im\theta'} \quad \text{e} \quad \tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) = 2\pi e^{im\theta'} \bar{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}). \quad (4.61)$$

Desse modo, a Eq. (4.60) torna-se

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) \right) \right] - \frac{\xi_m^2}{r^2} \tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) - \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) = \frac{1}{r} \delta(r - r') \delta(\tilde{t} - t'). \quad (4.62)$$

Escrevendo a função $\tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t})$ em termos de uma função em r e outra em $\tilde{t}$ como segue

$$\tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{mn}(r) C_{mn}(\tilde{t}), \quad (4.63)$$

a Eq. (4.62) pode ser reescrita como

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} \psi_{mn}(r) - \frac{\xi_m^2}{r^2} \psi_{mn}(r) \right] C_{mn}(\tilde{t}) - \psi_{mn}(r) \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} C_{mn}(\tilde{t}) \right\} = \frac{1}{r} \delta(r - r') \delta(\tilde{t} - t'). \quad (4.64)$$

A solução para a parte radial pode ser encontrada por meio da resolução da seguinte equação diferencial

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \psi_{mn}(r) \right) - \frac{\xi_m^2}{r^2} \psi_{mn}(r) = \underbrace{-k_{mn}^2 \psi_{mn}(r)}, \quad (4.65)$$

que resulta na solução

$$\psi_{mn}(r) = J_{\xi_m}(k_{mn}r) N_{\xi_m}(k_{mn}\alpha) - J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha) N_{\xi_m}(k_{mn}r) \quad (4.66)$$

em que J_{ξ_m} e N_{ξ_m} são conhecidas como função de Bessel de primeiro e segundo tipo respectivamente, N_{ξ_m} também é conhecida como função de Neumann. Os valores k_{mn} são determinados mediante a equação de autovalores

$$J_{\xi_m}(k_{mn}\beta) N_{\xi_m}(k_{mn}\alpha) - J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha) N_{\xi_m}(k_{mn}\beta) = 0. \quad (4.67)$$

Substituindo a parte destacada da Eq. (4.65) na Eq. (4.64) como segue

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ -k_{mn}^2 \psi_{mn}(r) C_{mn}(\tilde{t}) - \psi_{mn}(r) \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} C_{mn}(\tilde{t}) \right\} = \frac{1}{r} \delta(r - r') \delta(\tilde{t} - t'), \quad (4.68)$$

e multiplicando a Eq. (4.68) por $r\psi_{mn}(r)$ e integrando de α a β , é possível obter

$$-k_{mn}^2 C_{mn}(\tilde{t}) - \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} C_{mn}(\tilde{t}) = \frac{\psi_{mn}(r') \delta(\tilde{t} - t')}{\int_{\alpha}^{\beta} r \psi_{mn}^2(r) dr}. \quad (4.69)$$

Neste caso também, é possível escrever a equação diferencial anterior numa forma mais compacta, admitindo agora que

$$C_{mn}(\tilde{t}) = \frac{\psi_{mn}(r')}{\int_{\alpha}^{\beta} r \psi_{mn}^2(r) dr} \tilde{C}_{mn}(\tilde{t}) \quad \text{e} \quad \tilde{C}_{mn}(\tilde{t}) = \frac{\int_{\alpha}^{\beta} r \psi_{mn}^2(r) dr}{\psi_{mn}(r')} C_{mn}(\tilde{t}), \quad (4.70)$$

de modo que a Eq. (4.68) torna-se

$$-k_{mn}^2 \tilde{C}_{mn}(\tilde{t}) - \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \tilde{C}_{mn}(\tilde{t}) = \delta(\tilde{t} - t'). \quad (4.71)$$

Esta equação diferencial, (4.71) pode ser resolvida mediante a utilização da transformada de Laplace $\tilde{C}_{mn}(s) = \int_0^{\infty} \tilde{C}(\tilde{t}) e^{-s\tilde{t}} d\tilde{t}$, que, com o auxílio do teorema da convolução, fornece na solução geral

$$\tilde{C}_{mn}(\tilde{t}) = -e^{-k_{mn}^2(\tilde{t}-t')} \longrightarrow C_{mn}(\tilde{t}) = -\frac{\psi_{mn}(r')}{\int_{\alpha}^{\beta} r \psi_{mn}^2(r) dr} e^{-k_{mn}^2(\tilde{t}-t')}. \quad (4.72)$$

Substituindo esse resultado na Eq. (4.63), é possível obter

$$\tilde{\mathcal{G}}_m(r, \tilde{t}|r', t') = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{mn}(r)\psi_{mn}(r')}{\int_{\alpha}^{\beta} r \psi_{mn}^2(r) dr} e^{-k_{mn}^2(\tilde{t}-t')}, \quad (4.73)$$

e quando essa expressão é substituída na Eq. (4.59), após um pouco de manipulação algébrica, não é difícil encontrar:

$$\mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') = -\sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{mn}(r)\psi_{mn}(r')}{2\pi \int_{\alpha}^{\beta} r \psi_{mn}^2(r) dr} e^{-k_{mn}^2(\tilde{t}-t')} e^{im(\theta-\theta')}. \quad (4.74)$$

Para resolver a integral na Eq. (4.74), um caminho é tomar a Eq. (4.65), multiplicá-la por $r^2 \partial \psi_{mn}(r) / \partial r$, e integrá-la no intervalo de α a β . Desta modo, a Eq. (4.65) se reduz a

$$k_{mn}^2 \int_{\alpha}^{\beta} r \psi_{mn}^2(r) dr = \frac{1}{2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \psi_{mn}(r) \right)^2 \Big|_{\alpha}^{\beta}, \quad (4.75)$$

utilizando a solução (4.66) e sua derivada quando $r = \alpha$ e $r = \beta$, é possível obter

$$\frac{\partial}{\partial r} \psi_{mn}(r) \Big|_{r=\alpha} = -\frac{2}{\alpha\pi} \quad \text{e} \quad \frac{\partial}{\partial r} \psi_{mn}(r) \Big|_{r=\beta} = \frac{2}{\pi^2 k_{mn}^2} \left[\left(\frac{J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha)}{J_{\xi_m}(k_{mn}\beta)} \right)^2 - 1 \right]. \quad (4.76)$$

Desta forma, a Eq. (4.74) pode ser escrita como

$$\mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') = - \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi}{4} \frac{\psi_{mn}(r) \psi_{mn}(r') k_{mn}^2}{\left[\left(\frac{J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha)}{J_{\xi_m}(k_{mn}\beta)} \right)^2 - 1 \right]} e^{-k_{mn}^2(\tilde{t}-t')} e^{im(\theta-\theta')}. \quad (4.77)$$

Ainda é possível reescrever a Eq. (4.77), separando os casos $m = 0$ e $m \neq 0$ e desenvolvendo a parte em θ . Assim, a Eq. (4.77) torna-se

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(r, \theta, \tilde{t}|r', \theta', t') = & - \frac{\pi}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{0n}(r) \psi_{0n}(r') k_{0n}^2}{\left[\left(\frac{J_0(k_{0n}\alpha)}{J_0(k_{0n}\beta)} \right)^2 - 1 \right]} e^{-k_{0n}^2(\tilde{t}-t')} \\ & - \frac{\pi}{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{mn}(r) \psi_{mn}(r') k_{mn}^2}{\left[\left(\frac{J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha)}{J_{\xi_m}(k_{mn}\beta)} \right)^2 - 1 \right]} \cos[m(\theta - \theta')] e^{-k_{mn}^2(\tilde{t}-t')} \end{aligned} \quad (4.78)$$

com

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r'} \right|_{r'=\alpha} &= \frac{k_{0n}^2}{2\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{0n}(r) e^{-k_{0n}^2(\tilde{t}-t')}}{\left[\left(\frac{J_0(k_{0n}\alpha)}{J_0(k_{0n}\beta)} \right)^2 - 1 \right]} + \frac{k_{mn}^2}{\alpha} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{mn}(r) \cos[m(\theta - \theta')] e^{-k_{mn}^2(\tilde{t}-t')}}{\left[\left(\frac{J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha)}{J_{\xi_m}(k_{mn}\beta)} \right)^2 - 1 \right]} \\ \left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r'} \right|_{r'=\beta} &= \frac{k_{0n}^2}{2\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{0n}(r) \left(\frac{J_0(k_{0n}\alpha)}{J_0(k_{0n}\beta)} \right)}{\left[\left(\frac{J_0(k_{0n}\alpha)}{J_0(k_{0n}\beta)} \right)^2 - 1 \right]} e^{k_{0n}^2(\tilde{t}-t')} + \frac{k_{mn}^2}{\beta} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_{mn}(r) \left(\frac{J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha)}{J_{\xi_m}(k_{mn}\beta)} \right) \cos[m(\theta - \theta')]}{\left[\left(\frac{J_{\xi_m}(k_{mn}\alpha)}{J_{\xi_m}(k_{mn}\beta)} \right)^2 - 1 \right]} e^{k_{mn}^2(\tilde{t}-t')}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Este resultado, até onde se tem conhecimento, não havia sido obtido. Estudos para casos menos gerais já foram realizados [26–28]. Porém, este novo resultado, por se tratar de uma representação mais geral, se aproxima mais de um possível modelo experimental, o que contribui para estreitar a distância entre o estudo teórico e o experimental.

Para finalizar esta seção, serão apresentadas algumas ilustrações que descrevem o comportamento do diretor representado pela Eq. (4.56). Na Fig. (4.6) a seguir, para condição inicial $\psi_0(r, \theta) = 0$ e na ausência de campo externo, é mostrado o tempo de relaxação de uma amostra cilíndrica, quando as superfícies possuem condições de contorno diferentes. Na Fig. (4.7), o perfil do diretor $\psi(r, \theta, \tilde{t})$ é mostrado em função de um campo

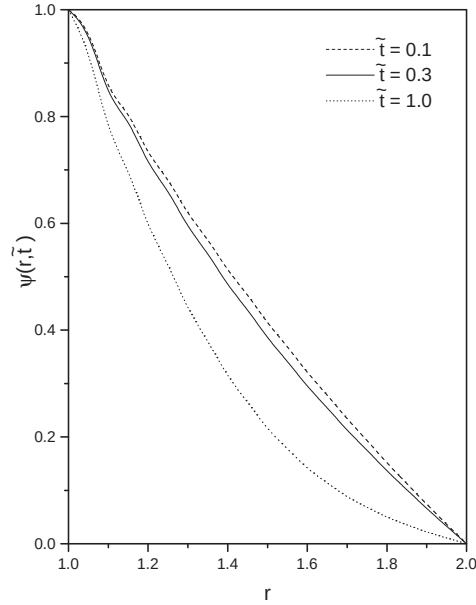


Figura 4.6: Comportamento de $\psi(r, \theta, \tilde{t})$ x r , com $\Phi_a(\theta, \tilde{t}) = 1$ e $\Phi_b(\theta, \tilde{t}) = 0$.

elétrico externo para alguns tempos distintos. Para este caso, a medida foi feita no meio da amostra, isto é, $r = (a + b)/2$. Além disso, também é importante notar que ambas as superfícies estão com orientação planar ($\Phi_a(\theta, \tilde{t}) = \Phi_b(\theta, \tilde{t}) = \pi/2$) e que o sistema foi inicialmente preparado desta forma, ou seja, $\psi_0(r, \theta) = \pi/2$.

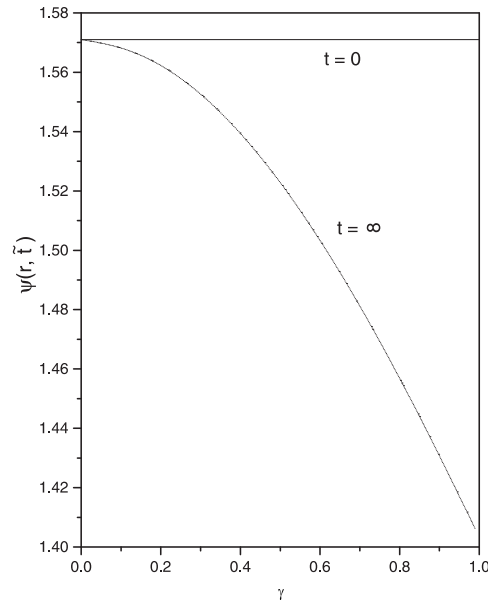


Figura 4.7: Comportamento de $\psi(r, \theta, \tilde{t})$ x γ para distintos valores de $\tilde{t}$, com $\Phi_a(\theta, \tilde{t}) = \Phi_b(\theta, \tilde{t}) = \pi/2$, $\alpha = 1.0$ e $\beta = 2.0$

É possível observar na Fig. (4.7), que quando $\tilde{t} = 0$, a amostra está uniformemente orientada ao longo do raio. Como a anisotropia dielétrica do cristal líquido é negativa ($\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$), conforme o tempo passa o campo vai distorcendo a orientação no meio da amostra, que estava inicialmente uniforme, graças à condição inicial e à orientação imposta pela superfície.

Na Fig. (4.8) é mostrada a dependência temporal do perfil do diretor, também no meio da amostra ($r = 2.5$), para valores distintos de γ , que, vale lembrar, é o termo que representa o campo elétrico externo.

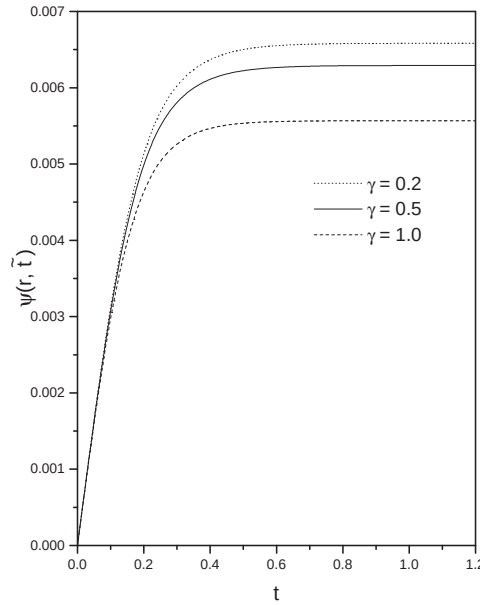


Figura 4.8: Comportamento de $\psi(r, \theta, \tilde{t})$ x $\tilde{t}$, para valores distintos de γ , com $\Phi_a(\theta, \tilde{t}) = 1/100$, $\Phi_b(\theta, \tilde{t}) = 1/200$, $\alpha = 1/3$ e $\beta = 4/3$.

Na Fig. 4.8, a orientação molecular no meio da amostra sofre uma visível alteração, que conforme o tempo decorre, essa orientação tende uma distorção saturada. Isso ocorre, porque desta vez foi admitida uma orientação molecular diferente para o eixo fácil em cada superfície dos cilindros. Quanto mais intenso for o campo externo aplicado, mais rapidamente a orientação molecular no meio do volume irá reagir à atuação desse campo, e mais rapidamente a orientação irá tender a essa saturação.

4.2.2 Problema de Dirichlet-Neumann

O problema de Dirichlet-Neumann, que corresponde ao problema de ancoramento fraco, foi resolvido analiticamente para uma amostra cilíndrica, como já descrita anterior-

mente. O objetivo também é o mesmo, encontrar o perfil do diretor em uma amostra, sob a influência de uma superfície com inomogeneidades no eixo fácil. Aqui, a célula nemática está submetida a um campo elétrico externo, mas o problema foi resolvido, dessa vez, para o caso estático. A Fig.(4.5), presente na seção anterior (4.2.1), representa bem essa situação.

Um cuidado particular deve ser empregado, quando se pretende trabalhar com o diretor no plano polar na situação de ancoramento fraco. Quando as moléculas estão fortemente ancoradas, o processo é o mesmo descrito na seção (2.6.2), mas aqui, se o campo for muito forte, a orientação na superfície pode ser desmantelada. Contudo, quando é admitido que o ancoramento, mesmo sendo fraco, ainda sim é suficientemente forte para não ser desmantelado pelo campo externo (que deve ser intenso o suficiente para orientar as moléculas do volume no plano polar), o problema pode ser resolvido. Desta forma, a energia elástica total por unidade de comprimento será

$$\begin{aligned} F[\psi(\rho, \theta)] = & \int_0^{2\pi} \int_a^b \left[\frac{1}{2} K (\vec{\nabla} \psi(\rho, \theta))^2 + \frac{1}{2\rho^2} \epsilon_a \tilde{C}^2 \psi^2(\rho, \theta) \right] \rho d\rho d\theta \\ & + \int_0^{2\pi} \int_a^b \left\{ \frac{W_a}{2} [\psi(\rho, \theta) - \Phi_a(\theta)]^2 + \frac{W_b}{2} [\psi(\rho, \theta) - \Phi_b(\theta)]^2 \right\} \rho d\rho d\theta \\ & + \int_0^{2\pi} \int_a^b \left[\frac{K}{\rho^2} \left(2 \frac{\partial}{\partial \theta} \psi(\rho, \theta; t) + 1 \right) \right] \rho d\rho d\theta, \end{aligned} \quad (4.80)$$

em que o primeiro termo na integral (4.80) é a densidade de energia elástica de Frank, na aproximação de uma constante elástica e o termo somado a essa densidade é a contribuição do campo elétrico externo e possui as mesmas características apresentadas na seção anterior (4.2.1). Os termos $W_{a,b}$ referem-se às energias de ancoramento nos cilindros de raios a e b , $\Phi_{a,b}(\theta)$ são os ângulos dos eixos fáceis nos cilindros de raios a e b e, finalmente, o último termo presente na equação (4.80) aparece por causa da geometria cilíndrica do sistema quando é feita a aproximação de uma constante elástica (ver seção (2.6.2)). O problema, então, consiste em minimizar a energia (4.80), em que é preciso satisfazer as seguintes condições de contorno.

$$+L_b \frac{\partial \psi(r, \theta)}{\partial r} + \psi(r, \theta) \Big|_{r=b} = \Phi_b(\theta) \quad \text{e} \quad -L_a \frac{\partial \psi(r, \theta)}{\partial r} + \psi(r, \theta) \Big|_{r=a} = \Phi_a(\theta), \quad (4.81)$$

que está escrita na forma adimensional por meio da introdução das quantidades reduzidas $r = \rho/(b - a)$, $\beta = b/(b - a)$ e $\alpha = a/(b - a)$ para uma amostra de espessura $b - a$.

Além disso, os termos $L_{a,b} = K/(W_{a,b}(b-a))$ são os comprimentos de extrapolação nas superfícies dos cilindros de raios a e b respectivamente. Quando a energia elástica total (4.80) é minimizada, por meio da introdução dessas quantidades reduzidas, é possível encontrar a seguinte equação diferencial

$$\nabla^2 \psi(r, \theta) - \frac{\gamma^2}{r^2} \psi(r, \theta) = 0, \quad (4.82)$$

em que $\gamma^2 = \pi^2 (E_0/E_c)^2$, $E_0 = \tilde{C}/(b-a)$ e $E_c = \pi^2 K/\epsilon_a(b-a)^2$ corresponde ao campo crítico para induzir uma transição de Fréedericksz em uma amostra de espessura $b-a$. A Eq. (4.82) pode ainda ser expressa na forma

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \psi(r, \theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi(r, \theta) = \frac{\gamma^2}{r^2} \psi(r, \theta). \quad (4.83)$$

O procedimento para se resolver a equação diferencial (4.83) é através do método de separação de variáveis. Deste modo, a solução para $\psi(r, \theta)$ pode ser escrita em termos de uma parte radial e outra angular como segue

$$\psi(r, \theta) = R(r) \Psi(\theta), \quad (4.84)$$

e assim, assumir a forma

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} R(r) \Psi(\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} R(r) \Psi(\theta) = \frac{\gamma^2}{r^2} R(r) \Psi(\theta). \quad (4.85)$$

Após separar a parte radial da parte angular e igualar ambas as partes a uma constante, obtém-se

$$\frac{r}{R} \left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + \frac{\partial}{\partial r} R(r) \right] - \gamma^2 = -\frac{1}{\Psi(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \Psi(\theta) = m^2. \quad (4.86)$$

A solução para parte angular da Eq. (4.86) pode ser encontrada simplesmente como

$$\Psi_m(\theta) = \begin{cases} A_0 & m = 0, \\ A_m \cos(m\theta) + B_m \sin(m\theta) & m \neq 0. \end{cases} \quad (4.87)$$

Já a solução para parte radial da Eq. (4.86) requer um cálculo um pouco diferente. Uma vez encontrada uma solução para parte angular, a Eq. (4.86) fica reduzida à forma

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} R(r) - \frac{\xi^2}{r^2} R(r) = 0. \quad (4.88)$$

em que $\xi = \sqrt{\gamma^2 + m^2}$. A Eq. (4.88) é conhecida como equação de Cauchy-Euler. Para resolver essa equação, será usada a transformação $r = e^x$ que conduz a duas relações

$$\frac{\partial R}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial x} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2 R}{\partial x^2} - \frac{\partial R}{\partial x} \right], \quad (4.89)$$

e, assim, substituindo as relações (4.89) na equação diferencial (4.88), ela pode ser reescrita na seguinte forma

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} R(x) - \xi^2 R(x) = 0, \quad (4.90)$$

que por sua vez, tem a seguinte solução geral para a parte radial

$$R_m(r) = \begin{cases} C_0 r^\gamma + D_0 r^{-\gamma}, & m = 0, \\ C_m r^\xi + D_m r^{-\xi}, & m \neq 0. \end{cases} \quad (4.91)$$

Substituindo as soluções (4.87) e (4.91) na Eq. (4.84), a solução geral pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta) &= R_0 \Psi_0 + R_m \Psi_m \\ &= F_1 r^\gamma + F_2 r^{-\gamma} + \sum_{m=1}^{\infty} [A_m \cos(m\theta) + B_m \sin(m\theta)] r^\xi \\ &\quad + [C_m \cos(m\theta) + D_m \sin(m\theta)] r^{-\xi}. \end{aligned} \quad (4.92)$$

Para encontrar os coeficientes F_1 , F_2 , A_m , B_m , C_m e D_m , a solução (4.92) será substituída nas condições de contorno (4.81). Desenvolvendo o resultado em termos da série de Fourier, para a primeira condição de contorno $L_b(\partial \psi(\beta, \theta)/\partial r) + \psi(\beta, \theta) = \Phi_b(\theta)$, é possível encontrar

$$\begin{aligned} F_1 \sigma_0 + F_2 \eta_0 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_b(\bar{\theta}) = G_1 \\ A_m \sigma_m + C_m \eta_m &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos(m\bar{\theta}) \Phi_b(\bar{\theta}) d\bar{\theta} = S_1 \\ B_m \sigma_m + D_m \eta_m &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin(m\bar{\theta}) \Phi_b(\bar{\theta}) d\bar{\theta} = S_2, \end{aligned} \quad (4.93)$$

e analogamente para segunda condição $-L_a (\partial \psi(\alpha, \theta) / \partial r) + \psi(\alpha, \theta) = \Phi_a(\theta)$

$$\begin{aligned} F_1 \delta_0 + F_2 \Delta_0 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_a(\bar{\theta}) = G_2 \\ A_m \delta_m + C_m \Delta_m &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos(m\bar{\theta}) \Phi_a(\bar{\theta}) d\bar{\theta} = \bar{S}_1 \\ B_m \delta_m + D_m \Delta_m &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin(m\bar{\theta}) \Phi_a(\bar{\theta}) d\bar{\theta} = \bar{S}_2, \end{aligned} \quad (4.94)$$

com

$$\begin{aligned} \delta_0 &= [\alpha^\gamma - \gamma L_a \alpha^{\gamma-1}] & \Delta_0 &= [\alpha^{-\gamma} + \gamma L_a \alpha^{-(\gamma+1)}] \\ \sigma_0 &= [\beta^\gamma + \gamma L_b \beta^{\gamma-1}] & \eta_0 &= [\beta^{-\gamma} - \gamma L_b \beta^{-(\gamma+1)}] \\ \delta_m &= [\alpha^\xi - \xi L_a \alpha^{\xi-1}] & \Delta_m &= [\alpha^{-\xi} + \xi L_a \alpha^{-(\xi+1)}] \\ \sigma_m &= [\beta^\xi + \xi L_b \beta^{\xi-1}] & \eta_m &= [\beta^{-\xi} - \xi L_b \beta^{-(\xi+1)}]. \end{aligned} \quad (4.95)$$

Substituindo a primeira, a segunda e a terceira equação presentes em (4.93), na primeira, na segunda e na terceira equação presentes em (4.94), após um pouco de manipulação algébrica, é possível obter

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{G_1 \Delta_0 - G_2 \eta_0}{\Delta_0 \sigma_0 - \eta_0 \delta_0} & F_2 &= \frac{G_2 \sigma_0 - G_1 \delta_0}{\Delta_0 \sigma_0 - \eta_0 \delta_0} \\ A_m &= \frac{S_1 \Delta_m - \bar{S}_1 \eta_m}{\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m} & B_m &= \frac{S_2 \Delta_m - \bar{S}_2 \eta_m}{\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m} \\ C_m &= \frac{\bar{S}_1 \sigma_m - S_1 \delta_m}{\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m} & D_m &= \frac{\bar{S}_2 \sigma_m - S_2 \delta_m}{\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m}, \end{aligned} \quad (4.96)$$

e substituindo todos esses coeficientes encontrados na Eq. (4.92), é possível encontrar a seguinte solução geral

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta) = & \frac{[\Delta_0 r^\gamma - \delta_0 r^{-\gamma}] \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_b(\bar{\theta}) + [\sigma_0 r^{-\gamma} - \eta_0 r^\gamma] \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_a(\bar{\theta})}{2\pi (\Delta_0 \sigma_0 - \eta_0 \delta_0)} \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(m\theta)}{\pi (\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m)} \left\{ \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \cos(m\bar{\theta}) \left[\Phi_b(\bar{\theta}) \left(\Delta_m r^\xi - \frac{\delta_m}{r^\xi} \right) + \Phi_a(\bar{\theta}) \left(\frac{\sigma_m}{r^\xi} - \eta_m r^\xi \right) \right] \right\} \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(m\theta)}{\pi (\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m)} \left\{ \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \sin(m\bar{\theta}) \left[\Phi_b(\bar{\theta}) \left(\Delta_m r^\xi - \frac{\delta_m}{r^\xi} \right) + \Phi_a(\bar{\theta}) \left(\frac{\sigma_m}{r^\xi} - \eta_m r^\xi \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.97)$$

que é o perfil do ângulo do diretor para uma célula cilíndrica, submetida a um campo elétrico externo. Vale ressaltar que, até onde se tem conhecimento, este resultado não havia sido obtido; inclusive, no decorrer deste estudo, modelos menos gerais também foram estudados até alcançar o resultado (4.97). Um exemplo é o caso em que a mesma amostra não está submetida a um campo elétrico externo. Assim, o ângulo do diretor (4.97), se reduz à

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta) = & \frac{\alpha\beta \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \{ (\ln[\alpha] - L_a/\alpha) \Phi_b(\bar{\theta}) - (L_b/\beta + \ln[\beta]) \Phi_a(\bar{\theta}) + \ln[r] [\Phi_a(\bar{\theta}) - \Phi_b(\bar{\theta})] \}}{2\pi [\alpha\beta \ln(\alpha/\beta) - (\beta L_a + \alpha L_b)]} \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos[m\theta]}{\pi (\varsigma\mu - \omega\nu)} \left\{ \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \cos(m\bar{\theta}) \left[\Phi_b(\bar{\theta}) \left(\varsigma r^m - \frac{\nu}{r^m} \right) + \Phi_a(\bar{\theta}) \left(\frac{\mu}{r^m} - \omega r^m \right) \right] \right\} \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin[m\theta]}{\pi (\varsigma\mu - \omega\nu)} \left\{ \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \sin(m\bar{\theta}) \left[\Phi_b(\bar{\theta}) \left(\varsigma r^m - \frac{\nu}{r^m} \right) + \Phi_a(\bar{\theta}) \left(\frac{\mu}{r^m} - \omega r^m \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.98)$$

com

$$\begin{aligned} \nu &= \alpha^m - L_a m \alpha^{m-1} & \mu &= \beta^m + L_b m \beta^{m-1} \\ \varsigma &= \alpha^{-m} + L_a m \alpha^{-(m+1)} & \omega &= \beta^{-m} - L_b m \beta^{-(m+1)}. \end{aligned} \quad (4.99)$$

Este é o perfil do ângulo do diretor para uma célula cilíndrica, na ausência de um campo externo e na situação estacionária. O procedimento empregado para obter o resultado (4.98) foi o mesmo empregado para obter o resultado (4.97).

Para finalizar esta seção, serão apresentados alguns exemplos ilustrativos, que descrevem o comportamento do diretor representado pela Eq. (4.97) na presença de campo

externo. Como primeiro exemplo, a superfície do cilindro interno apresenta uma orientação molecular no eixo fácil constante, isto é, $\Phi_a(\theta) = \phi_0$, e a superfície do cilindro externo apresenta uma distribuição periódica do tipo sinusoidal no eixo fácil, isto é, $\Phi_b(\theta) = \phi_1 \sin(q\theta)$, onde $q = 2\pi/\lambda$ com λ sendo a periodicidade da distribuição dos eixos. O campo aplicado é pequeno o suficiente para não alterar o comportamento do diretor no volume. Quando estas condições de contorno são substituídas na Eq. (4.97), não é difícil encontrar uma solução para o comportamento do diretor, que no presente caso, está melhor representado nas figuras à seguir

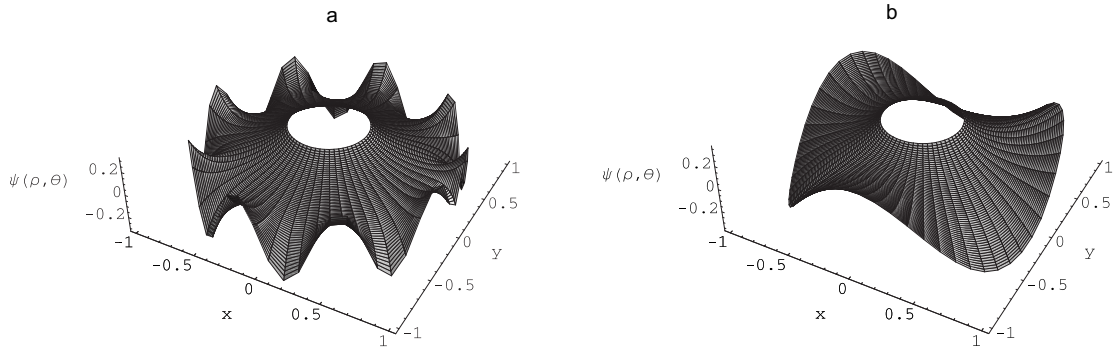


Figura 4.9: Estas duas figura ilustram o comportamento da Eq.(4.97) pelo uso das coordenadas cartesianas onde $x = \rho \cos(\theta)$, $y = \rho \sin(\theta)$ e $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ com $\psi(\rho, \theta)$ dada pela Eq.(4.97) se $\alpha \leq \rho \leq \beta$ e $\psi(\rho, \theta) = 0$ para $\rho \leq \alpha$ ou $\rho \geq \beta$. Por simplicidade, na figura (a) foi considerado $L_a = 0.03a$, $L_b = 0.02b$, $\phi_1 = \pi/10$, $\phi_0 = \pi/8$, $\alpha = 0.3$, $\beta = 1$ e $\lambda \approx L_a$. Na figura (b) são levados em conta os mesmos valores que em (a), exceto que agora, $\lambda \gg L_a$.

É importante notar, na Fig. 4.9(a), que a periodicidade λ da amostra é pequena, da ordem do comprimento de extrapolação L_a . Isso faz com que a distorção periódica imposta pela superfície do cilindro exterior seja fortemente localizada, quase não alterando a orientação imposta pela superfície do cilindro interno. Já na Fig. 4.9(b), a periodicidade λ é maior que o comprimento de extrapolação L_a . Isso faz com que a distorção periódica imposta pela superfície do cilindro exterior, embora mais acentuada, se propague por praticamente toda a amostra.

Um outro exemplo é uma breve discussão sobre o comportamento do diretor, quando uma amostra cilíndrica não está na presença de um campo elétrico externo. Neste exemplo, os ângulos para os eixos fáceis em cada superfície cilíndrica são: $\phi_a = \pi/10$, e $\phi_b = \pi/8$. Além disso, a superfície do cilindro externo está sujeita ao ancoramento fraco L_b e a superfície do cilindro interno com ancoramento forte $L_a = 0$. Três valores para o comprimento de extrapolação L_b foram considerados como é possível ver na Fig. (4.10).

No último exemplo, para os mesmos ângulos dos eixos fáceis $\phi_a = \pi/10$, e $\phi_b = \pi/8$, foi investigado o efeito sofrido nesta amostra, quando o campo elétrico externo é incorporado. Essa idéia está representada na Fig. (4.11). Na Fig. (4.10), o eixo fácil da superfície do

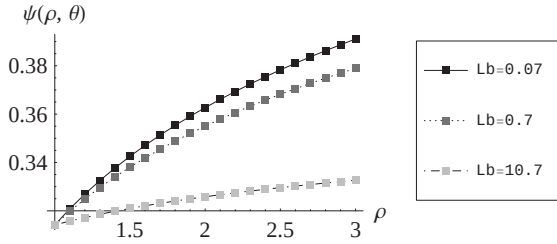


Figura 4.10: Esta figura ilustra o comportamento da Eq. (4.98) onde por simplicidade, foi considerado $L_a = 0$, $\phi_a = \pi/10$, $\phi_b = \pi/8$, $\alpha = 1$ e $\beta = 3$.

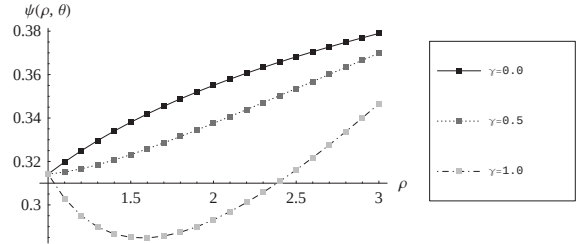


Figura 4.11: Esta figura ilustra o comportamento da Eq. (4.97) onde por simplicidade, foi considerado $L_a = 0$, $L_b = 0.7$, $\phi_a = \pi/10$, $\phi_b = \pi/8$, $\alpha = 1$ e $\beta = 3$.

cilindro externo, para comprimentos de extrapolação muito grandes, tende a seguir a orientação molecular imposta pela superfície do cilindro interno com ancoramento forte. Já na Fig. (4.11) foram incorporados três valores distintos para o campo elétrico externo, que mostram como o ângulo do diretor pode ser distorcido pela ação destes campos. Quando não há presença de campo externo, isto é, $\gamma = 0$, é possível observar que a orientação do diretor permanece praticamente uniforme (na direção radial é claro). Contudo, quando o campo começa a atuar, quanto mais intenso esse campo for, maior será a distorção, uma vez que a anisotropia dielétrica é negativa e as moléculas tendem a se alinharem perpendicularmente a esse campo.

Conclusão

Neste trabalho, foram obtidas soluções exatas para a distribuição espacial do ângulo do diretor em uma amostra de cristal líquido nemática, para duas geometrias distintas: cartesiana e cilíndrica. Somente as deformações do tipo *splay – bend* foram permitidas. O trabalho foi realizado em duas situações fundamentais de maneira exata. A primeira, ancoramento forte, que do ponto de vista matemático corresponde ao problema de Dirichlet, e a segunda, ancoramento fraco, que corresponde ao problema de Dirichlet-Neumann, também conhecido como problema misto. O problema foi resolvido quando as superfícies que limitam a amostra, que impõem as chamadas direções fáceis, possuem dependência espacial (i.e., não há necessidade de se restringir a análise aos casos de orientação uniforme). 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 daquelas encontradas em amostras reais. Seguindo este raciocínio, também foi estudado o caso quando o eixo fácil pode mudar sua orientação continuamente no decorrer do tempo. Esse caso também desperta interesse, pois pode ser útil no estudo de sistemas em que as superfícies são cobertas com filmes fotopoliméricos. Neste tipo de superfície, uma mudança orientacional considerável das moléculas no eixo fácil ocorre quando há incidência de luz. Além disso, o estudo foi estendido por meio da introdução de um termo viscoso, responsável pela chamada reorientação do campo diretor e da aplicação de um campo elétrico externo. Essa extensão pode ser de extrema relevância experimental e tem enorme importância na determinação da orientação molecular de equilíbrio em amostras nemáticas.

Nesse trabalho, tanto na geometria cartesiana, quanto na cilíndrica, o *backflow* é importante para reorientação molecular provocada pelo campo elétrico, pois, essa reori-

entação gera um fluxo que também pode influenciar na orientação molecular. Resultados preliminares mostraram-se satisfatórios desprezando esse efeito, que por sinal, mesmo no regime de pequenas distorções (regime no qual o trabalho foi realizado), as equações a serem resolvidas tornam-se muito complicadas. Este efeito foi desprezado e pode ser explicado pelo fato que toda abordagem foi calcada na aproximação de pequenas deformações e, portanto, a pequena mudança orientacional que uma molécula sofre quase não afeta a orientação da molécula vizinha, consequentemente, não provocando nenhum movimento do fluido associado a esse fluxo. Contudo, isso não impede que este efeito seja estudado no futuro, como possível extensão desse trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] Chandrasekhar S., *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1977).
- [2] Oseen C. W. , Trans. Faraday. Soc. **29**, 883 (1933).
- [3] Frank F.C., Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958).
- [4] Ericksen J. L., Adv. Liq. Cryst. **2**, 233 (1976).
- [5] Leslie F.M., *Theory and Applications of Liquid Crystals* edited by Ericksen J.L. and Kinder Laher D.(Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [6] Lee B. and Clark N., Science **291**, 2576 (2001).
- [7] Kim J. H., Yoneya M., and Yokoyama H., Nature **420**, 159 (2002).
- [8] Qian T. Z. and Sheng P., Phys. Rev. E **55**, 7111 (1997).
- [9] Zhang B., Lee F., Tsui O. K. C., and P. Sheng, Phys. Rev. Lett. **91**, 215501 (2003).
- [10] Tsui O. K. C., Lee F. K., Zhang B., and Sheng P., Phys. Rev. E **69**, 021704 (2004).
- [11] Berreman W., Phys. Rev. Lett **28**, 1683 (1972).
- [12] Kléman M., *Points, Lignes, Parois* (Edition de Physique, Les Ylis, Orsay, 1977).
- [13] Barbero G., Lett. Nuovo Cimento, **29**, 553 (1980).
- [14] Barbero G., Lett. Nuovo Cimento, **32**, 60 (1981).
- [15] Ong H. L., Hurd A. J., and Meyer R. B., J. Appl. Phys. **57**, 186 (1985).
- [16] Lonberg F. and Meyer R. B., Phys. Rev. Lett. **55**, 718 (1985).

- [17] Faetti S., Phys. Rev. A **36**, 408 (1987).
- [18] Barbero G., Beica T., Alexe-Ionescu A. L., and Moldovam R., *J. Phys. (Paris) II*, **2**, 2011 (1992).
- [19] Evangelista L.R. and Barbero G., Phys. Rev. E **48**, 1163 (1993).
- [20] Evangelista L.R. and Barbero G., Phys. Rev. E **50**, 2120 (1994).
- [21] Bechtold H., Batalioto F., Thieghi L. T., et al. Phys. Rev. E **74**, 021714 (2006).
- [22] Thieghi L. T., Batalioto F., Bechtold I. H., Evangelista L. R., et al. Phys. Rev. E **74**, 011802 2006.
- [23] Batalioto F., Bechtold I. H., Oliveira E. A. and Evangelista L. R. Phys. Rev. E **72**, 031710 (2005).
- [24] Kotov I. K. , Khazimullin M. V., Krekhova A. P., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **366** (2001) 2737.
- [25] Tsuru H., J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 1600 .
- [26] Williams D. R. M. and Halperin A., Phys. Rev. E **48** (1993) R2366.
- [27] de Gennes P. G. and Prost J., The Physics of Liquid Crystals, Pergamon, Oxford, 1993.
- [28] Williams D. R. M., Phys. Rev. E **50** (1994) 1686.
- [29] Rapini A. and Papoular M., J. Phys. (Paris) Colloq. **30**, C4-54 (1969).
- [30] Vertogen G. and de Jeu W.H. (Springer-Verlag, Germany, 1988) *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*.
- [31] Barbero G. and Evangelista L.R., *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, (World Scientific, Singapore, 2001).
- [32] Meyer R. B. *Piezoelectric effects in liquid crystals*. Phys. Rev. Letters, **29**, 918 (1969).
- [33] Fredericks V. and Zolina V., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 919 (1933).

- [34] Yednak C. A. R., Freire F. C. M., Lenzi E. K. and Evangelista L. R., *Liquid Crystals*, Vol. 33, No. 4, 2006, 409–415.
- [35] Yednak C. A. R., Igarashi R. N., Lenzi E. K., Evangelista L. R., *PLA* 358 (2006) 31–36
- [36] Dias J. C., Yednak C. A. R., E.K. Lenzi E. K. and Evangelista L. R., *Liquid Crystals*, Vol. 34, No. 9, 2007, 1107–1114.
- [37] Yednak C. A. R., Freire F. C. M., Lenzi E. K., and Evangelista L. R., *Phys. Rev. E* **72** (2005) 042701.
- [38] Butkov E., *Mathematical Physics*, (Addison-Wesley, New York, 1968).
- [39] Barbero G. and Barberi R., in *The Physics of Liquid Crystalline Materials*, edited by I.C. Khoo and F. Simoni (Gordon and Breach, 1988).
- [40] Petschek R. G. and Terentjev E. M., *Phys. Rev.* **45**, 930 (1992).
- [41] Yednak C. A. R., Lenzi E. K., Evangelista L. R., accepted for publication in the *Brazilian Journal of Physics* (2009).