



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ*

CÁLCULO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS
DE UM CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO:
INTERAÇÃO QUADRUPOLAR.

Fernando Carlos Messias Freire
Orientado por Luiz Roberto Evangelista

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790 - 87020-900 Maringá, Paraná, Brasil

13 de Maio de 2004.

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 7 |
| 2 | Introdução aos Cristais Líquidos Nemáticos | 10 |
| 2.1 | Generalidades | 10 |
| 2.2 | Tipos de Fases Líquido-Cristalinas | 12 |
| 2.3 | Cristais Líquidos Nemáticos | 14 |
| 2.4 | Aplicações | 15 |
| 3 | Modelos Moleculares e Teoria Elástica | 18 |
| 3.1 | Teoria de Onsager | 18 |
| 3.2 | Teoria de Maier-Saupe | 20 |
| 3.3 | Parâmetro de Ordem Escalar | 22 |
| 3.4 | Interação Intermolecular | 25 |
| 3.5 | As Deformações | 29 |
| 3.6 | Densidade de Energia Livre | 30 |
| 4 | Método Pseudo-Molecular | 33 |
| 4.1 | Equações Fundamentais | 33 |
| 4.2 | Interação de Maier-Saupe e Propriedades Elásticas de Volume . . | 36 |
| 4.2.1 | Maier-Saupe: Aproximação Esférica | 38 |
| 4.2.2 | Maier-Saupe: Aproximação Elipsoidal | 41 |
| 5 | Interação Quadrupolo-Quadrupolo | 46 |
| 5.1 | Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal | 46 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.2 | Análise dos Resultados | 56 |
| 5.2.1 | Limite de $\lambda \rightarrow \infty$ | 57 |
| 5.2.2 | Limite de $e = 0$ (simetria esférica) | 58 |
| 5.2.3 | Potencial de Curto Alcance, $a \leq \lambda < \infty$ | 59 |
| 5.2.4 | Limite de $r \rightarrow \infty$ | 61 |
| 5.3 | Conclusões | 62 |
| 6 | Apêndice | 63 |
| 6.1 | Análise Tensorial - Uma Breve Introdução | 63 |
| 6.1.1 | Tensores em Espaços Amorfos | 63 |
| 6.1.2 | Tensores e Vetores | 64 |
| 6.1.3 | Vetor Contravariante | 65 |
| 6.1.4 | Tensor Contravariante de 2ª Ordem | 65 |
| 6.1.5 | Vetor Covariante | 66 |
| 6.1.6 | Tensor Covariante de 2ª Ordem | 66 |
| 6.1.7 | Tensores Mistos | 67 |
| 6.1.8 | Os Tensores de Permutação - Levi-Civita | 67 |
| 6.1.9 | Tensores Simétricos e Anti-Simétricos | 68 |
| 6.1.10 | Operações Fundamentais com Tensores | 68 |

“Poichè: è dando,
che si riceve;
Perdonando che
si è perdonati;
Morendo, che si
resuscita a Vita
Eterna”.

SAN FRANCESCO

A Salvação não é
para homens comuns.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de apresentar aqui meus sinceros agradecimentos àqueles que, de forma direta ou indireta, estiveram ao meu lado na minha vida e de modo especial, neste trabalho.

Começo citando uma mulher, que tem me mostrado o quanto a vida pode ser mais alegre e feliz, tem também me dado incentivo em nunca desistir ou olhar para trás nos meus objetivos: minha querida, e por enquanto noiva, Maraisa Daiana da Silva.

Agradeço ao Professor Luiz Roberto Evangelista por ser, em primeiro lugar um amigo, e depois por ser a pessoa que tem me mostrado, ao longo destes anos, as belezas e maravilhas que é tentar desvendar a natureza através da Física. E também pela paciência em me orientar neste trabalho de Mestrado.

Não poderia esquecer nunca meus queridos pais, que eu amo tanto, e que pela força e dedicação, permitiram que eu chegasse onde estou agora.

Cito ainda alguns colegas: Otavio, Arquimedes, Perseu, Akiko, Fernando Batalioto, Hercília, Ney e muitos outros que não estão descritos por estas poucas linhas.

À CAPES, pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

Por fim, o mais importante, louvo a DEUS por acreditar em mim, por me perdoar, por me dar saúde e estas maravilhosas pessoas já citadas acima.

ABSTRACT

The elastic constants of an Nematic Liquid Crystals (NLC) system are evaluated by assuming that the quadrupolar interaction is the only one responsible for the NLC phase. We consider a more realistic and general situation, by assuming an interaction volume of ellipsoidal shape and a screened intermolecular (quadrupolar) potential. The introduction of an anisotropic interaction volume permits a detailed investigation of the behavior of the elastic constants as a function of this anisotropy, represented by the eccentricity e of the ellipsoidal volume. The bulk elastic constants are negative for $e = 0$ (spherical approximation) and monotonically increasing function of e , as $e \rightarrow 1$, remaining negative in the entire range of the values of the eccentricity. On the contrary, the surface-like constants K_{13} and K_{24} are positive at $e = 0$ and become negative for $e \gtrsim 0.9$. Therefore, the pseudo-molecular model shows that the quadrupolar interaction energy alone cannot give rise to an NLC phase.

RESUMO

Neste trabalho nós avaliamos as constantes elásticas de um Cristal Líquido Nemático (CLN), admitindo que a interação quadrupolar é a única responsável pela fase CLN. Nós consideramos uma situação realística e geral, admitindo um volume de interação da forma elipsoidal e um potencial intermolecular (quadrupolar) blindado. A introdução de um volume de interação anisotrópico permite uma investigação detalhada do comportamento das constantes elásticas como uma função desta anisotropia, representada por uma excentricidade e do volume elipsoidal. As constantes elásticas do volume são negativas para $e = 0$ (aproximação esférica) e função monotonicamente crescente de e , quando $e \rightarrow 1$, permanecendo negativos em toda a extensão dos valores da excentricidade. Pelo contrário, as constantes do tipo superfície K_{13} e K_{24} são positivas para $e = 0$ e ficam negativas para $e \gtrsim 0.9$. O modelo pseudo-molecular mostra que apenas a energia de interação do tipo quadrupolar não pode dar origem a uma fase CLN.

Introdução

Cristais líquidos nemáticos (CLN) são materiais orgânicos, formados por moléculas alongadas, constituindo um meio anisotrópico. São materiais uniaxiais, cujo eixo óptico coincide com uma direção preferencial chamada de diretor e denotada, usualmente, pelo vetor unitário \vec{n} . Do ponto de vista de seu comportamento elástico, o sistema é caracterizado pelas constantes elásticas de Frank [1]. Assim sendo, um dos principais problemas da investigação das propriedades elásticas dos CLN refere-se, precisamente, à determinação dessas constantes elásticas, tanto do ponto de vista experimental quanto do ponto de vista teórico. Para um CLN distorcido (ou deformado) as variações espaciais de \vec{n} podem ser consideradas como pequenas ao longo de uma distância da ordem das dimensões moleculares. Isso permite tratar o sistema como um meio elástico contínuo. No volume, três tipos fundamentais de distorções podem ocorrer e são chamadas de *splay* (divergência), *twist* (torção) e *bend* (flexão), a essas distorções estão associadas, respectivamente, as constantes elásticas K_{11} , K_{22} e K_{33} . Essas constantes são parâmetros fenomenológicos que podem ser ligados à interação intermolecular que dá origem à fase nemática. A maneira mais simples de se estabelecer essa conexão é o chamado método pseudo-molecular [2] que, a despeito de algumas limitações relativas à convergência da série que define a densidade de energia elástica [3, 4, 5], tem sido empregado com bastante sucesso no cálculo de parâmetros elásticos em cristais líquidos termotrópicos [6, 7, 8] e, em menor escala, aos sistemas liotrópicos [9, 10]. Dentre as interações intermoleculares que podem dar origem à fase nemática, a mais simples é a conhecida lei de interação de Maier-Saupe, que leva em conta a orientação relativa de duas moléculas interagentes. Para

essa lei, as constantes elásticas já foram investigadas tanto na aproximação esférica quanto na aproximação elipsoidal [7]. O mesmo tipo de análise foi desenvolvido para uma outra lei de interação, a chamada lei de Nehring-Saupe [11, 8] que, além da orientação relativa entre as duas moléculas interagentes, considera outro tipo de anisotropia. Em ambos os casos, para uma descrição mais completa das propriedades elásticas do meio, a consideração de um volume de interação anisotrópico (como é o caso do volume elipsoidal) revela características novas para as constantes elásticas. Isso ocorre pois esse tipo de análise leva em conta duas fontes de anisotropia no sistema: uma proveniente da forma anisotrópica natural dos objetos constituintes da fase e outra proveniente do carácter anisotrópico da interação.

A isso tudo devemos juntar uma outra característica fundamental dos CLN: o fato de serem materiais quadrupolares, i.e., possuírem um momento de quadrupolo, mesmo na ausência de campos elétricos externos [12]. Como bem sublinhado por Sluckin e colaboradores, numa série de trabalhos, particular atenção deve ser devotada às interações de longo alcance e, de modo particular, à interação quadrupolo-quadrupolo [13, 14, 15, 16]. Por esse motivo, considera-se importante analisar o papel desse tipo de interação na descrição das propriedades elásticas de meios nemáticos. A interação quadrupolar, de fato, merece particular atenção em vista de apresentar uma dependência com o inverso do cubo da distância entre os objetos interagentes. Isso, rigorosamente, não permite que se desenvolva uma teoria elástica para esse tipo de interação, pois a teoria elástica é basicamente uma teoria local, tratando, portanto, de leis de curto alcance. Contudo, uma situação mais física é aquela em que essas interações são efetivamente blindadas. Assim, faz-se necessário introduzir um comprimento, com ordem de grandeza comparável às dimensões moleculares, que determine o alcance dessas leis de interação. Isso permite a consideração de uma lei de interação blindada, i.e., uma forte interação em uma região de dimensões reduzidas, e uma interação praticamente inexistente fora dessa região.

Neste trabalho consideraremos precisamente essas duas características fundamentais do sistema físico: a marcante anisotropia em suas propriedades fundamentais e uma lei de interação local, que leve em conta características importantes da fase, como é o caso da natureza quadrupolar do meio. A anisotropia nas propriedades fundamentais será considerada de maneira mais completa se efetivamente utilizarmos um volume molecular anisotrópico. Assim, o presente trabalho será dedicado

ao cálculo das constantes elásticas de um meio nemático, fazendo uso do método pseudo-molecular e levando em conta somente a interação quadrupolo-quadrupolo numa aproximação elipsoidal para o volume de interação. Mais precisamente, suporemos que a fase nemática possa existir somente com a interação quadrupolar. Com efeito, mostraremos que do ponto de vista da teoria elástica isso não pode ocorrer: as constantes elásticas são negativas e o estado fundamental predito pela teoria não é o estado uniforme, como se espera de uma fase nemática, mas é um estado deformado. Um resultado preliminar nessa direção foi obtido por Barbero et al. [17] para um sistema com simetria esférica. O presente trabalho generaliza aquela abordagem e reforça as suas principais conclusões para o caso mais geral em que a anisotropia do sistema é levada em conta de maneira mais precisa. As constantes elásticas, então, serão determinadas de maneira analítica. Isso permite que sua dependência com a excentricidade do volume molecular seja investigada de maneira detalhada.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira. No Cap. 2 apresentamos algumas das principais características da fase nemática. O estudo não é exaustivo e pretende apenas introduzir os elementos necessários para a compreensão do ordenamento molecular da fase e acenar com as possibilidades de aplicação prática desses materiais. No Cap. 3 discutimos os conceitos teóricos empregados na descrição da fase. Alguns modelos moleculares, como os de Onsager e de Maier e Saupe são rapidamente apresentados. Ali introduzimos o parâmetro de ordem da fase nemática e discutimos a possibilidade de descrição elástica da fase, apresentando, sem uma dedução mais detalhada, a densidade de energia livre elástica a ser empregada no restante do trabalho. No Cap. 4 discutimos o método pseudo-molecular, suas equações fundamentais e a idéia subjacente à sua implementação. O método é ilustrado por meio de duas aplicações ao cálculo das constantes elásticas usando a lei de interação de Maier-Saupe. Por fim, no Cap. 5 o cálculo das constantes elásticas para o caso da lei de interação quadrupolar é desenvolvido em detalhes que permitem acompanhar a construção de uma densidade de energia livre para o meio nemático. Os cálculos são desenvolvidos de maneira analítica e os principais resultados são ali mesmo discutidos. O Apêndice, bastante sintético, tem finalidades didáticas, servindo tanto como suplemento de leitura ao presente trabalho como de um material que pode ser aproveitado à parte na introdução da idéia de tensores e de suas aplicações ao estudo de meios contínuos.

Introdução aos Cristais Líquidos Nemáticos

2.1 Generalidades

A descoberta do cristal líquido é atribuída a Frederick Reinitzer, um botânico austríaco, cujo principal interesse era investigar a função do colesterol nas plantas, que até então não era conhecida [18]. Em 1888, descobriu que uma mistura orgânica que estava estudando, posteriormente chamada de benzoato de colesterila, tinha propriedades interessantes. Quando aquecida, a substância fundia-se a 145°C, formando um líquido leitoso, e a 179°C esse líquido tornava-se transparente. Quando a substância era resfriada o processo contrário ocorria. Os trabalhos de Reinitzer são os primeiros dedicados ao *cristal líquido*.

Em vez de passar diretamente da fase sólida para a fase líquida quando aquecidas, substâncias como, por exemplo, o benzoato de colesterila, passam por uma fase intermediária *líquido-cristalina*; esta fase apresenta a mesma estrutura dos sólidos e a mesma liberdade de movimento possuída pelos líquidos, podendo apresentar formação de estruturas de uma ou duas dimensões, e são também anisotrópicas¹. Esta fase entre o sólido e o líquido isotrópico², mostrada na Fig. 2.1, é chamada de

¹Anisotropia é a característica geral dum meio em que uma ou mais propriedades dependem da direção em que são observadas no meio. Os cristais, exceção feita para os do sistema cúbico, são sempre anisotrópicos. Os líquidos não apresentam, em geral, anisotropia e os gases nunca a têm [19].

²Propriedade de uma substância em que as características físicas, ou físico-químicas, são in-

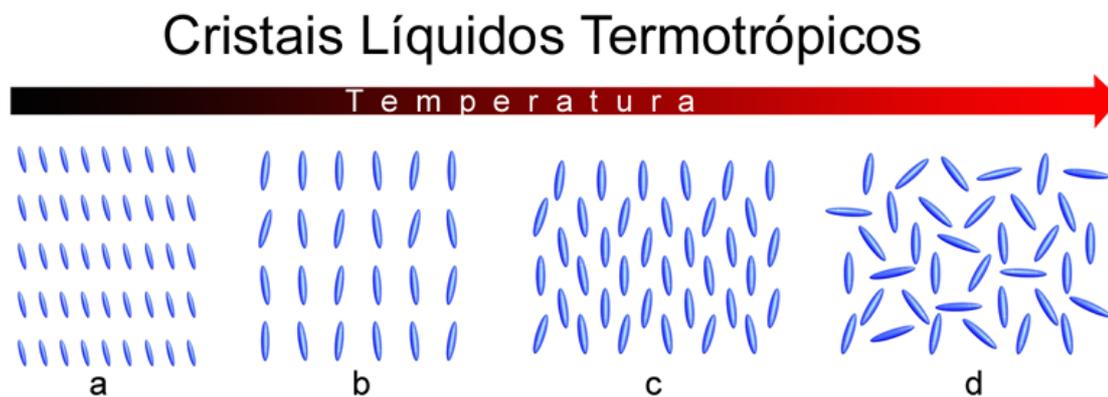


Figura 2.1: Transição de fase devido ao aumento da temperatura para cristais líquidos nemáticos. *a)* cristal, *b)* esmétrico, *c)* nemático e *d)* líquido.

mesofase ou fase líquido-cristalina [20, 21, 22].

Desde sua descoberta em 1888, o cristal líquido vem sendo estudado e suas aplicações são muitas, em sensores de pressão e temperatura, telas de equipamentos eletrônicos como relógios, computadores e outros. O uso do cristal líquido resulta do fato de que as forças intermoleculares são facilmente afetadas pela temperatura, pressão e campos eletromagnéticos.

Cristais líquidos são comumente observados em compostos orgânicos, têm moléculas na forma cilíndrica, com massas de 200 a 500 u.m.a e comprimento igual a 4 ou 5 vezes seu diâmetro. Potencialmente, representam 0,5% dos compostos orgânicos [23].

Este quarto estado da matéria geralmente possui ordem orientacional, e ordem posicional fraca, e assim revela várias propriedades físicas de cristais, mas flui como líquido. Se as transições entre as fases forem determinadas por meio da variação de temperatura, eles serão chamados de termotrópicos. Por outro lado, se estas transições de fases forem observadas variando-se a concentração dos diferentes componentes, serão chamamos de liotrópicos. Os termotrópicos são usados principalmente em aplicações tecnológicas, enquanto que os liotrópicos são importantes para sistemas biológicos, como por exemplo, membranas.

Cristais líquidos têm normalmente a forma de um bastão (ou charuto) cilíndrico, ou podem ser achatados como discos (ou bolachas). Na Fig. 2.2 mostramos a es-

dependentes da direção em que são observadas. Distingue-se da *homogeneidade*, que identifica as substâncias em que as propriedades são as mesmas em todos os pontos [19].

2.2. Tipos de Fases Líquido-Cristalinas

estrutura química para dois dos representantes mais proeminentes. O MBBA foi o primeiro a ser sintetizado em 1969, enquanto que o 5CB foi o primeiro membro, opticamente e quimicamente estável, dos *cyanobiphenyls* - uma das famílias mais aplicáveis de cristais líquidos - descoberto em 1973.

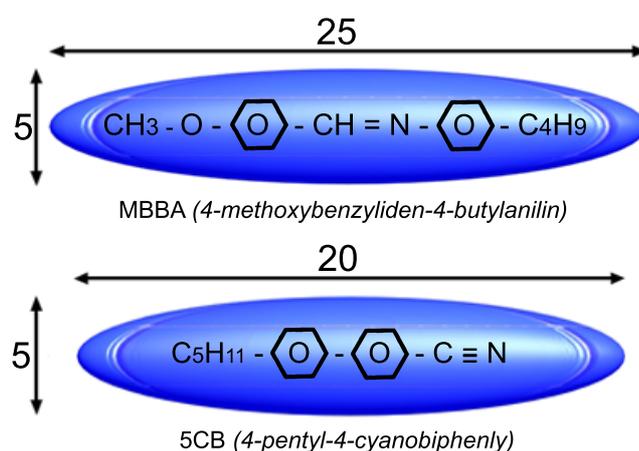


Figura 2.2: Representação química para os compostos MBBA e 5CB. Os números indicam as dimensões em angstroms.

Como resultado da ordem orientacional, a maioria das propriedades físicas dos cristais líquidos é anisotrópica e pode ser descrita por meio de tensores de segunda ordem. Alguns exemplos são a difusividade térmica, a susceptibilidade magnética e a birrefringência óptica. Além disso, há novas qualidades físicas que não aparecem em líquidos simples, como, por exemplo, elasticidade e torque friccional (viscosidade rotacional) agindo estática e dinamicamente nas deformações de sua estrutura física, respectivamente.

2.2 Tipos de Fases Líquido-Cristalinas

Substâncias que formam o cristal líquido são freqüentemente compostas por moléculas longas, como dissemos. Em uma fase líquida normal as moléculas estão orientadas de forma aleatória, como exemplificado na Fig. 2.1d. A fase liquido-cristalina, por contraste, exhibe alguma ordem molecular, e assim podemos dividi-las em três categorias: nemática, esméctica e colestérica. Algumas mesofases de moléculas calamíticas estão esquematicamente mostradas na Fig. 2.3. No caso mais

2.2. Tipos de Fases Líquido-Cristalinas

simples, as moléculas possuem somente ordem de longo alcance orientacional mas nenhuma ordem posicional.

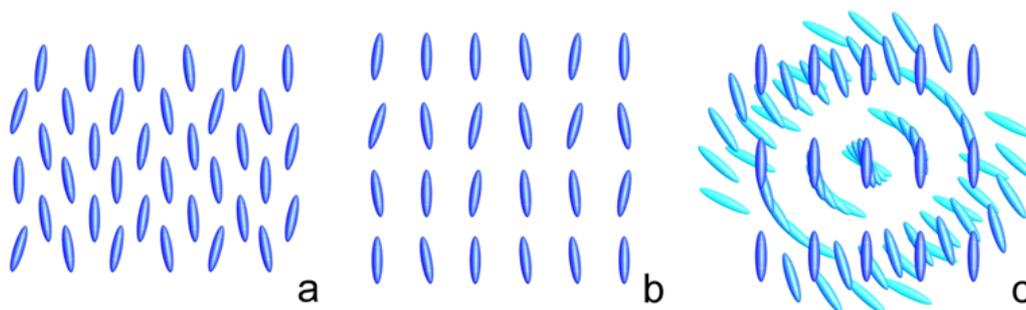


Figura 2.3: Fases: a) nemática, b) esmética e c) colestérica. Na fase colestérica, cada tom de cor simboliza uma camada.

Na fase *nemática* líquido-cristalina, Fig. 2.3a, as moléculas estão alinhadas ao longo de um eixo, ou de uma direção preferencial. O nome nemático (do grego $\nu\epsilon\mu\sigma\sigma$ = linha) diz respeito a texturas na forma de linhas, observada sob microscópio polarizado. A direção de alinhamento preferido pode ser descrita por um vetor unitário, denominado diretor \vec{n} . Na prática, a orientação das moléculas individuais difere significativamente do diretor, e este deve ser definido mais corretamente como o eixo de simetria da distribuição orientacional. Nos nemáticos, a função de distribuição é rotacionalmente simétrica ao redor do diretor, isto é, eles são uniaxiais.

Se um cristal líquido nemático é feito de moléculas chirais³, um cristal líquido colestérico⁴ é obtido, Fig. 2.3c. Localmente, não podem ser distinguidos colestéricos de nemáticos, mas a orientação preferida forma uma estrutura helicoidal, com o eixo helicoidal perpendicular ao diretor.

Na fase *esmética* (do grego $\sigma\mu\epsilon\gamma\mu\alpha$ = sabão), Fig. 2.3b, as moléculas são arranjadas em camadas e com direção preferencial perpendicular ao plano da camada. Os esméticos podem ser considerados como ondas de densidade unidimensionais. Os movimentos possíveis nesta fase são os de translação interna, mas não entre as camadas, e de rotação em torno de um logo eixo.

³As moléculas que diferem da sua imagem no espelho.

⁴De acetato de colesterol, o primeiro deste tipo.

2.3 Cristais Líquidos Nemáticos

Nos Cristais Líquidos Nemáticos (CLN), a energia de interação molecular responsável pela fase é tal que tende a alinhar as moléculas ao longo do eixo molecular paralelo a um diretor comum \vec{n} , dado pela média estatística da direção \vec{a} de cada molécula, \vec{n} é usualmente chamado de *diretor* da fase nemática. Os materiais são tais que:

$$\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = 0 \quad (2.1)$$

onde \vec{n} e $-\vec{n}$ são completamente equivalentes. Naturalmente, a quantidade $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle \neq 0$, e isto pode ser usado para definir um parâmetro de ordem caracterizando a dispersão de \vec{a} em torno de \vec{n} . A quantidade

$$S = \frac{3}{2} \left[\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] \quad (2.2)$$

é chamado de *parâmetro de ordem escalar*. Na fase isotrópica, $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = 1/3$, portanto $S = 0$. Na fase nemática perfeita, $\vec{n} = \vec{a}$, $S = 1$. O parâmetro S pode ser usado para descrever os graus de ordem na fase nemática. É possível introduzir um tensor, de simetria quadrupolar, contendo todos os elementos de simetria de uma fase nemática. Esta quantidade é conhecida como *parâmetro de ordem tensorial*, definido por

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (2.3)$$

em que $i, j = 1, 2, 3$ denotam as componentes ao longo dos três eixos cartesianos de um sistema de coordenadas. Q_{ij} é par em \vec{n} como requerido pela simetria da fase nemática ($\vec{n} = -\vec{n}$).

2.4 Aplicações

Mostradores de Cristal Líquido

Com a descoberta de efeitos eletro-ópticos em cristais líquidos, aproximadamente em 1968, as suas principais aplicações estiveram nos mostradores [24]. O primeiro dispositivo usado industrialmente foi feito com célula nemática torcida (TN)⁵. Este dispositivo usa um cristal líquido intercalado entre duas placas de vidro, que são esfregadas (arranhadas) de modo a provocar uma direção preferencial. O conjunto é, então, colocado entre polarizadores cruzados. A direção de esfregamento das placas de vidro é paralela à direção local de polarização, induzindo uma torção de 90° do topo para o fundo da célula. Em virtude da anisotropia óptica do cristal líquido, a direção de polarização da luz na célula é movida seguindo a orientação do diretor. Como resultado a luz é transmitida pelo analisador. Isto corresponde a uma célula clara, Fig. 2.4b.

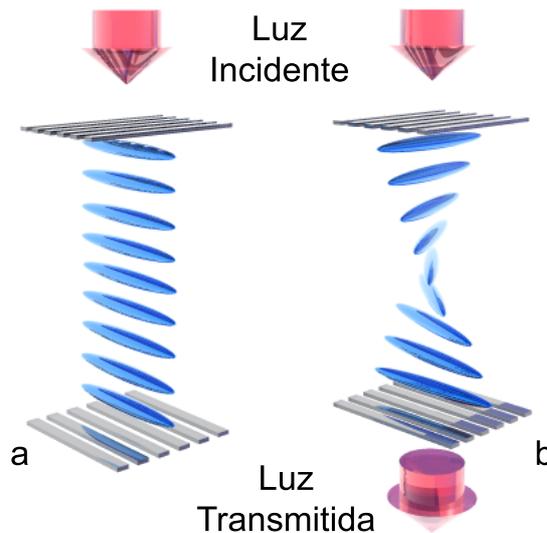


Figura 2.4: Duas células de cristal líquido, a célula *a* escura e a célula *b* clara.

Com a aplicação de um campo elétrico E entre as placas, as moléculas se reorientam para ficar aproximadamente paralelas ao campo E . Isso corresponde ao estado escuro, Fig. 2.4a. A célula de *TN* é usada principalmente em certos tipos de relógio de pulso [25] e pode empregar diferentes tipos de nematogênicos [26], dos quais o mais simples é o 5CB.

⁵TN - Twisted Nematic.

Para satisfazer as exigências de mostradores mais sofisticados, como esses usados em telefones celulares ou *laptops*, foi projetada uma célula de mostrador mais avançada. Um exemplo é a célula Nemática Super Torcida (STN)⁶. Trata-se de um aperfeiçoamento direto da célula de TN, que permite uma torção de 270° em vez de 90°. Isto resulta em uma transição mais precisa e mais rápida entre os estados claros e escuros.

Posteriormente, refinamentos foram conseguidos melhorando-se o endereçamento individual de cada *pixel*⁷ do mostrador. Há ainda tendências para o desenvolvimento de mostradores bi-estáveis [27, 28, 29] nos quais, em vista da existência de dois arranjos estáveis que correspondem aos estados claros e escuros na célula, o campo elétrico já não precisa ser aplicado para manter o estado escuro. Basta o uso de um pulso elétrico para mudar a célula. A principal vantagem de tal mostrador é que o seu alto consumo pode ser reduzido, o que é de importância crucial em dispositivos portáteis. Além disso, tal mostrador pode ser usado como dispositivo de armazenamento óptico. Desenvolvimentos futuros nesta área incluem mostradores nemáticos tri-estáveis, que têm potencial para rendimentos e funcionalidade extremamente versáteis [30].

Outras Aplicações

As características mais notáveis dos cristais líquidos com respeito às aplicações decorrem das propriedades ópticas de anisotropia. Nemáticos e Esméticos A são uniaxiais, enquanto que o Esmético C é biaxial fraco. Colestéricos dão origem a reflexões de Bragg se o passo de hélice for da ordem de grandeza do comprimento de onda claro. Como mencionado, estas propriedades se devem ao fato de o material ser um fluido sendo, então, extremamente sensível à perturbação externa.

A ordem orientacional e, conseqüentemente, a birrefringência podem ser facilmente manipuladas, como por exemplo, com ajuda de pequenos campos magnéticos, elétricos ou ópticos, provocando enormes efeitos magneto-ópticos, eletro-ópticos e opto-ópticos.

Há outras numerosas aplicações para diferentes mostradores de cristais líquidos. Em ótica, por exemplo, um laser pode produzir padrões em uma fase nemática que,

⁶STN - Supertwisted Nematic.

⁷Pixel - Elemento de imagem, o menor ponto da tela.

2.4. Aplicações

em troca, pode ser usada como interruptor para outros lasers. Uma folha de Cristal Líquido pode ser formada em grandes painéis que mediante a aplicação de um campo elétrico, pode ficar opaco ou transparente. Uma janela de banheiro bastante versátil pode ser produzida deste modo, como mostrado em [31]. Cristais líquidos também têm sido propostos para aplicações na Engenharia [32]. A variação dos coeficientes de viscosidade em diferentes fases pode conduzir ao desenvolvimento de lubrificantes muito eficientes. Finalmente, uma área possivelmente surpreendente para a aplicação da ciência dos cristais líquidos é o próprio corpo humano, mas muitas células vivas e vírus exibem e utilizam estruturas líquido cristalina [33, 34].

Modelos Moleculares e Teoria Elástica

Estudos teóricos de fluidos atômicos simples [35] mostram que a fase líquida pode ser descrita, efetivamente, usando potenciais intermoleculares de Lennard-Jones, isto é, contendo potenciais repulsivos de curto alcance e atrativos de longo alcance. Cristais líquidos podem ser descritos com uma classe semelhante de potenciais, levando-se em conta sua forma alongada. Uma pergunta significativa considerada por estas teorias é: “Qual é a componente de maior importância (atrativa ou repulsiva) na formação desta mesofase?” Como resultado, foram desenvolvidas teorias que consideram as duas contribuições aos potenciais anisotrópicos e assim quantificam as respectivas influências. As duas principais teorias, descritas nas seções seguintes, são a de Onsager e a de Maier-Saupe [34].

3.1 Teoria de Onsager

A estrutura de fase de um fluido atômico simples pode ser bem descrita usando esferas duras como modelo, i.e., considerando só a parte repulsiva do potencial de par [36]. A extensão deste princípio foi realizada primeiro por Lars Onsager em 1949 [37] em um estudo de partículas coloidais¹. A idéia principal que está por detrás deste trabalho é que o mecanismo para ordenação espontânea, em um sistema de moléculas duras, está baseado na competição entre a entropia orientacional e a entropia posicional². A teoria de Onsager é derivada da aproximação de *cluster*

¹Vírus do tabaco.

²A entropia orientacional destrói a ordem nemática enquanto que a entropia posicional favorece a mesma.

3.1. Teoria de Onsager

(agrupamento) [38], e é também uma teoria de densidade funcional na qual a energia livre F , é escrita como um desenvolvimento do virial³ na densidade [39]. Em linhas gerais, temos:

$$F = F^{id} + F^{ex} \quad (3.1)$$

$$F^{id} = N(\log \rho - 1) + N \int f(\vec{u}) \log 4\pi f(\vec{u}) d\vec{u} \quad (3.2)$$

$$F^{ex} = \rho B_2(f(\vec{u})) + \frac{1}{2}\rho^2 B_3(f(\vec{u})) + \frac{1}{3}\rho^3 B_4(f(\vec{u})) + \dots \quad (3.3)$$

Onde F^{id} e F^{ex} são a parte ideal (a que trata o sistema como um gás ideal de moléculas) e a parte em excesso, respectivamente, nas Eqs. (3.2) e (3.3), $f(\vec{u})$ é a função de distribuição orientacional que depende do vetor unitário de orientação da partícula \vec{u} . Cada B_i representa o volume excluído em um *cluster* de i partículas. Onsager fez as seguintes suposições:

- As moléculas (esfero-cilindros de comprimento L e diâmetro D) só interagem por repulsão de contato (nenhuma interpenetração).
- A fração de volume é muito menor que 1.
- As moléculas são muito longas ($L \gg D$).

Dentro destas suposições, Onsager mostrou que o desenvolvimento do virial pode ser truncado no segundo coeficiente; ele mostrou que o terceiro coeficiente desaparece e admitiu o mesmo para os coeficientes seguintes. Isto faz com que a aproximação fique na forma mais simples da teoria de densidade funcional. Os seus resultados implicam que, nos limites considerados, a transição $N - I$ pode ser explicada exclusivamente usando forças repulsivas de curto alcance. Porém, a aproximação feita nesta teoria piora consideravelmente com a redução do comprimento da partícula.

³Grandeza associada a um conjunto de partículas sujeitas a forças, que se define pela relação $\Omega =$ média sobre o tempo de $\sum F_i \cdot s_i$, onde F_i é a força que age sobre uma partícula, num instante s_i . O teorema do Virial indica que a energia cinética média dos conjuntos de partículas é dada por $E_K = -\Omega/2$ [19].

Isso implica que, para uma descrição mais precisa dos cristais líquidos, mais coeficientes do virial são necessários. Isso torna a tarefa mais difícil, e alternativas devem ser buscadas.

3.2 Teoria de Maier-Saupe

Em princípios do século 20, Born mostrou que a componente anisotrópica do potencial de par era responsável pelas transições de ordem-desordem na fase nemática [38]. Essa idéia foi posteriormente expandida por Maier e Saupe para dar origem a assim chamada Teoria de Maier-Saupe (MS)[40]. A função de partição configuracional de um fluido é:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta U(X^N)} dX^N \quad (3.4)$$

onde X^N representa um conjunto completo de coordenadas, tanto posicionais quanto orientacionais, para N partículas de um fluido, e $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. No caso de um gás perfeito, como todo comportamento das partículas pode ser considerado independente dos outros [41], a função de partição pode ser transformada no produto de N funções de partição de uma única partícula, cada uma das quais é facilmente solúvel. Porém, no caso de uma fase fluida, e muito mais uma mesofase, a relativamente alta densidade implica que a energia de cada partícula é dependente das várias coordenadas das outras partículas, de forma que nenhuma das simplificações anteriores é válida. A teoria de MS aponta para a solução desta dificuldade, usando a assim chamada *aproximação de campo molecular*. Como resultado, $U(X^N)$ pode ser escrito como a soma de N energias, cada uma como uma função das coordenadas de uma única partícula:

$$U(X^N) = \sum_{i=1}^N U(X_i) \quad (3.5)$$

O problema, então, é achar uma expressão para o potencial médio experimentado pelas partículas. Várias aproximações foram usadas para isto. A aproximação mais intuitiva é calcular a média do potencial de par anisotrópico das coordenadas de

uma partícula [42], enquanto que o procedimento mais correto, simples e rigoroso é começar com a função de distribuição de uma única partícula e resolver a hierarquia de equações: Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon como descrito na referência [38]. Em uma situação de invariância translacional, a forma geral do potencial médio depende somente de θ , o ângulo entre o eixo longo da molécula e o vetor diretor \vec{n} , de modo que:

$$U(\theta) = -\epsilon S P_2(\cos \theta) \quad (3.6)$$

onde S é o *parâmetro de ordem escalar* da fase nemática (que será introduzido na Sec. 3.3), $P_2(x)$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem, e ϵ é uma constante escalar. Em todo caso, o procedimento geral para a implementação da teoria de Maier-Saupe é como segue abaixo:

- Escolha o termo anisotrópico do potencial de par.
- Implemente a aproximação de campo médio.
- Determine o potencial médio.
- Deduza a função de distribuição de uma única partícula.
- Use esta função para calcular a entropia, a energia livre de Helmholtz e o parâmetro de ordem.

Os dois elementos principais da teoria que influenciam na precisão da abordagem são a aproximação de campo médio e a forma do potencial médio. A teoria de Maier-Saupe pode ser testada usando simulação computacional e experimento real. Entretanto, a primeira é mais eficaz para verificar a validade do método de campo médio. A teoria é razoavelmente bem sucedida quando descreve, qualitativamente, o comportamento de cristais líquidos, mostrando uma transição de primeira ordem. A dependência do parâmetro de ordem com a temperatura também é descrita qualitativamente. Os limites da teoria de Maier-Saupe se tornam aparentes nas previsões quantitativas. Em parte, erros são atribuídos ao uso da aproximação de campo médio (embora algumas melhorias possam ser feitas modificando-se a forma do potencial). Uma deficiência fundamental da aproximação de campo médio é negligenciar correlações espaciais e orientacionais entre as moléculas.

3.3 Parâmetro de Ordem Escalar

Embora as moléculas na fase nemática estejam livres para se moverem em todas as direções, como em um líquido comum, permanecem orientadas em torno de uma direção preferencial. Esta direção é representada por um vetor unitário $\vec{n}(\vec{r})$, como já visto, chamado de *diretor* da fase nemática. Consideremos também \vec{a} como sendo a direção do eixo longo da molécula, cujas componentes são:

$$\begin{cases} a_x = \sin \theta \cos \phi, \\ a_y = \sin \theta \sin \phi, \\ a_z = \cos \theta \end{cases}$$

onde θ é o ângulo formado entre o eixo longo da molécula e o diretor; neste caso \vec{n} coincide com o eixo z do sistema cartesiano de referência, Fig. 3.1.

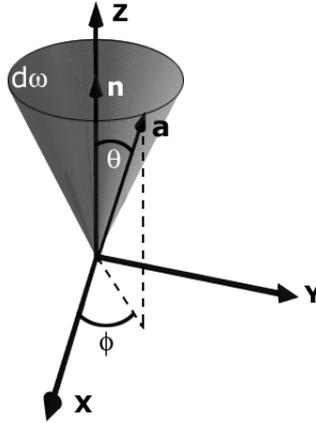


Figura 3.1: Representação cartesiana para o vetor \vec{n} , \vec{a} e o elemento de volume $d\omega$.

Introduzimos agora uma função de distribuição $f(\theta, \phi)$ de tal forma que

$$f(\theta, \phi)d\omega = f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta \quad (3.7)$$

seja a probabilidade de se encontrar as moléculas em torno da direção (θ, ϕ) em um ângulo sólido $d\omega$.

Como vimos no capítulo anterior, a fase apresenta simetria cilíndrica, logo a dependência em ϕ não é importante e pode ser descartada do nosso cálculo. Ou seja,

3.3. Parâmetro de Ordem Escalar

$f(\theta, \phi) \rightarrow f(\theta)$, além disso, $f(\theta) = f(\pi - \theta)$; portanto, a orientação é especificada apenas pelo ângulo θ .

Por outro lado, a invariância fundamental ocorre porque \vec{n} e $-\vec{n}$ são equivalentes, pois aparentemente a molécula não apresenta potencial do tipo dipolo e sim de quadrupolo.

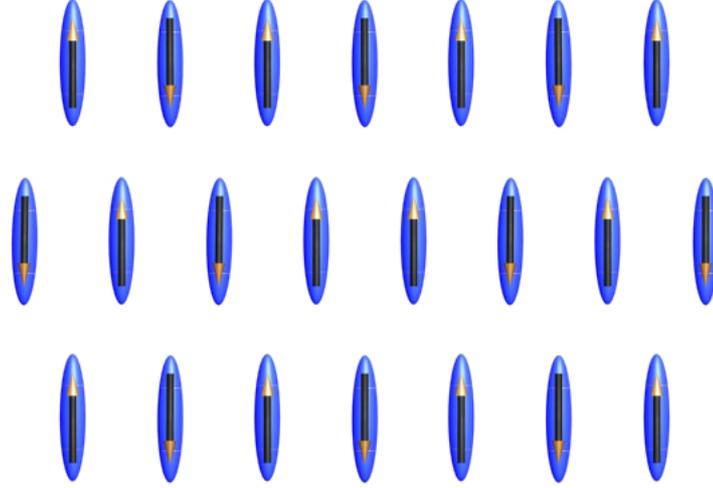


Figura 3.2: Esta figura é para ilustrar que, no caso do nemático, as moléculas apresentam localmente um momento de dipolo, mas no conjunto apresentam somente potencial de Quadrupolo.

Mais precisamente, se analisarmos uma molécula separadamente podemos encontrar um momento de dipolo não nulo, mas quando analisamos um conjunto de moléculas, que é o que nos interessa, o efeito dominante provém do momento de quadrupolo, Fig. 3.2.

O valor médio de uma quantidade qualquer $X(\theta, \phi)$ é [43]:

$$\langle X \rangle = \int X(\theta, \phi) f(\theta, \phi) d\omega \quad (3.8)$$

Usando a definição acima, pode-se encontrar um parâmetro escalar que represente a quantidade de ordem que há no sistema. Começemos com o valor médio de $\cos \theta$, considerando que os vetores \vec{n} e \vec{a} sejam unitários.

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (3.9)$$

3.3. Parâmetro de Ordem Escalar

Podemos calcular a integral acima montando duas quantidades idênticas mas com diferentes variáveis

$$I_1 = \int_0^\pi f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (3.10)$$

e

$$I_2 = \int_0^\pi f(\alpha) \cos \alpha \sin \alpha d\alpha \quad (3.11)$$

mas que estão relacionadas entre si da seguinte forma

$$\alpha = \pi - \theta \quad e \quad d\alpha = -d\theta \quad (3.12)$$

por causa da relação $f(\theta) = f(\pi - \theta)$, chegamos à conclusão que $I_1 = 0$ e $\langle \cos \theta \rangle = 0$. Podemos, então, calcular

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \int f(\theta) \cos^2 \theta d\Omega \quad (3.13)$$

seguindo o método de cálculo acima chegamos em

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \begin{cases} 1 & \text{para } \theta = 0 \text{ ou } \theta = \pi, \\ 1/3 & \text{para distribuição aleatória das direções, Onde } f(\theta) \text{ é,} \\ & \text{constante para qualquer } \theta \text{ e igual a } 1/4\pi. \end{cases}$$

Podemos introduzir o *parâmetro de ordem escalar* S da seguinte forma

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} \quad (3.14)$$

$$S = \begin{cases} 1 & \langle \cos^2 \theta \rangle = 1 \quad \therefore \text{ moléculas perfeitamente orientadas,} \\ 0 & \langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3 \quad \therefore \text{ orientação aleatória.} \end{cases}$$

ou ainda

3.4. Interação Intermolecular

$$S = \begin{cases} 1 & \text{para fase nemática perfeita,} \\ 0 & \text{para fase isotrópica.} \end{cases}$$

Assim, concluimos que o parâmetro de ordem escalar é

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (3.15)$$

com

$$P_2(\cos \theta) \equiv \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} \quad (3.16)$$

onde P_2 é o segundo Polinômio de Legendre.

3.4 Interação Intermolecular

Considere N moléculas num volume V , de modo que $\rho = N/V$ represente a densidade de moléculas por volume. Podemos escrever um potencial de par da forma

$$U(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{v}_1, \vec{v}_2) = U(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \vec{v}_1, \vec{v}_2) \quad (3.17)$$

Também podemos introduzir uma função de distribuição de par $g(\vec{r}_{ij}, \vec{v}_1, \vec{v}_2)$, que é a probabilidade de que haja uma molécula na posição \vec{r}_i , apontando na direção \vec{v}_1 , quando na posição \vec{r}_j houver uma molécula apontando na direção \vec{v}_2 , Fig. 3.3a. Admitiremos, por simplicidade, que

$$g(\vec{r}_{ij}, \vec{v}_1, \vec{v}_2) \equiv g(\vec{r}_{ij}) \quad (3.18)$$

ou seja, a função de distribuição de par não depende da orientação de \vec{v}_1 e de \vec{v}_2 .

1ª Aproximação: Para efeito de simplificação consideremos a presença de somente duas moléculas, uma na origem e a outra a uma distância \vec{r}_{12} , como mostra a Fig. 3.3b.

3.4. Interação Intermolecular

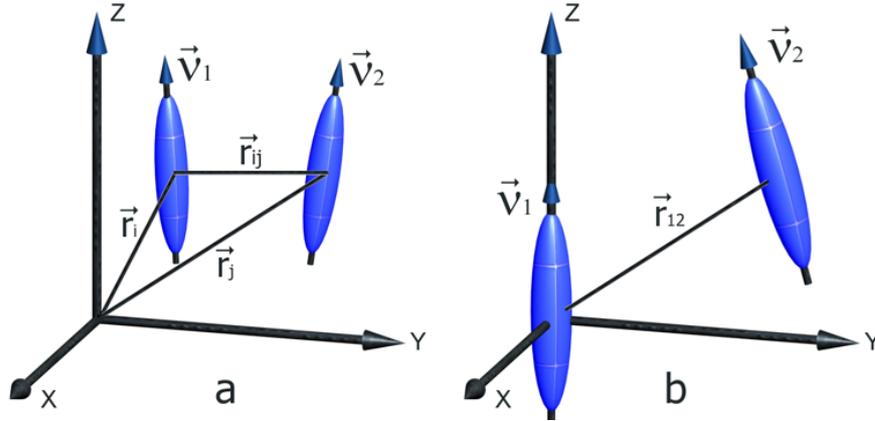


Figura 3.3: *a)* Representação cartesiana para o modelo de duas moléculas que estão a uma distância r_{ij} entre si, e com orientações descritas pelos vetores \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , respectivamente, *b)* A mesma representação, mas com uma molécula posta na origem.

Pelo *Método de Campo Médio* podemos fazer uma aproximação do potencial que atua sobre a molécula na posição \vec{r}_1 , integrando nas coordenadas da molécula 2, de modo a obter:

$$U(\vec{v}_1) = \rho \int d\vec{r}_{12} \int U(\vec{r}_{12}, \vec{v}_1, \vec{v}_2) f(\vec{v}_2) g(\vec{r}_{12}) d\vec{\Omega}_2 \quad (3.19)$$

na qual admitimos ρ constante e $f(\vec{v}_2)$ como sendo a contribuição orientacional.

2ª Aproximação: O potencial de par é dado (até segunda ordem em desenvolvimento em multipolos) por:

$$U(\vec{r}_{12}, \vec{v}_1, \vec{v}_2) \simeq U_0 P_0(\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2) - U_2(\vec{r}_{12}) P_2(\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2) \quad (3.20)$$

A idéia utilizada é que o potencial acima, desconhecido, seja desenvolvido em multipolos mas seja truncado na segunda ordem. Lembrando que U_0 não depende da orientação,

$$\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = \cos \theta \quad (3.21)$$

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta \quad (3.22)$$

3.4. Interação Intermolecular

$$\cos \theta \neq \cos (\pi - \theta) \rightarrow U_1 = 0 \quad (3.23)$$

O potencial efetivo que uma molécula percebe é dado por:

$$U(\theta) = -\varepsilon \langle P_2 \rangle P_2(\cos \theta) \quad (3.24)$$

onde

$$\varepsilon = \rho \int 4\pi r_{12}^2 u(r_{12}) g(r_{12}) dr_{12} \quad (3.25)$$

que coincide com a expressão introduzida em (3.6). Ou seja, há uma interação atrativa, com dependência orientacional entre as moléculas, e esta interação não afeta a configuração de Campo Médio das moléculas. A seguir a distribuição de probabilidade é dada por [44]

$$f(\theta) = \frac{e^{\beta V(\theta)}}{Z} = \frac{e^{\beta \varepsilon P_2(\cos \theta)}}{Z} \quad (3.26)$$

$$\int f(\theta) d\Omega = 1 \Rightarrow \frac{1}{Z} \int e^{\beta \varepsilon P_2(\cos \theta)} d\Omega = 1 \quad (3.27)$$

logo

$$Z = \int e^{\beta \varepsilon P_2(\cos \theta)} d\Omega \quad (3.28)$$

é a função de partição do sistema. A auto-consistência é imposta ao calcularmos o parâmetro de ordem

$$S = \langle P_2 \cos \theta \rangle = \frac{\int P_2(\cos \theta) e^{\beta \varepsilon P_2(\cos \theta)} d\Omega}{\int e^{\beta \varepsilon P_2(\cos \theta)} d\Omega} \quad (3.29)$$

que pode ser colocada na forma:

$$S = \frac{\int_{-1}^{+1} (\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2})(\cos \theta) e^{\beta \varepsilon (\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2})} d\Omega}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta \varepsilon (\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2})} d\Omega} \quad (3.30)$$

3.4. Interação Intermolecular

Introduzindo:

$$m = \frac{3}{2}\beta\varepsilon S \quad (3.31)$$

podemos reescrever a Eq. (3.30) na forma:

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\int_0^1 3x^2 e^{mx^2} dx}{\int_0^1 e^{mx^2} dx} \quad (3.32)$$

A Eq. (3.32) pode ser resolvida graficamente, como mostra a Fig. 3.4, para obter os valores $S(T)$ e $m(T)$ relativos a uma certa temperatura T . A curva Γ é definida pelas Eq. (3.28) e (3.29). A reta Δ é derivada da Eq. (3.31). Quando $T < T_c$, Δ intercepta Γ na origem, no ponto M e um terceiro ponto N . O ponto M representa um estado de energia livre mínima G . O ponto N corresponde a um estado instável (máximo local em G) [45].

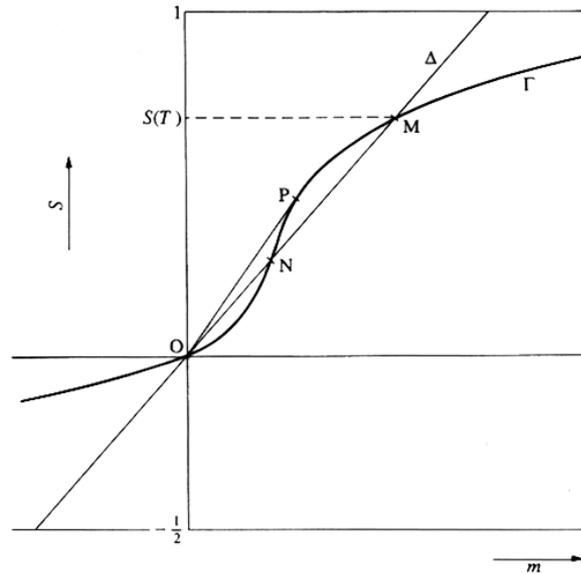


Figura 3.4: Solução gráfica para a equação de auto-consistência obtida para o parâmetro de ordem $S(T)$ na aproximação de Maier-Saupe [45].

3.5 As Deformações

Já que temos deformações no cristal, podemos relacionar a estas distorções a energia f por unidade de volume conectada com as propriedades elásticas do meio [45]. Esta energia livre, na ausência de campos externos, está relacionada a três deformações básicas.

DEFORMAÇÃO DE DIVERGÊNCIA OU “SPLAY”

Podemos imaginar que esta deformação é obtida ao impormos uma situação de ancoramento planar, ou seja, as moléculas estão entre duas superfícies que formam um ângulo $\phi \neq 0$ entre elas, e as moléculas próximas à superfície, formam um ângulo de 0° com a mesma, Fig. 3.5.

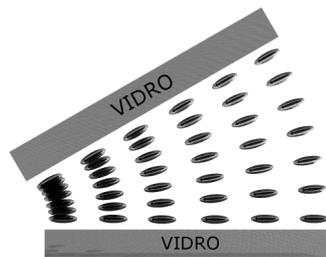


Figura 3.5: Representação para a deformação do tipo *splay* ($\nabla \cdot \vec{n} \neq 0$).

DEFORMAÇÃO DE FLEXÃO OU “BEND”

Como na deformação anterior, mas as moléculas formam um ancoramento homeotrópico, ou seja, formam um ângulo de 90° com a superfície, Fig. 3.6.

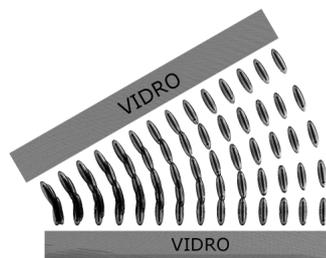


Figura 3.6: Representação para a deformação do tipo *bend* ($\nabla \times \vec{n} \perp \vec{n}$).

DEFORMAÇÃO DE TORÇÃO OU “TWIST”

Este tipo de deformação é obtido impondo-se um ancoramento planar em duas superfícies paralelas com as direções de ancoramento formando um ângulo qualquer entre elas e diferente de zero, Fig. 3.7.

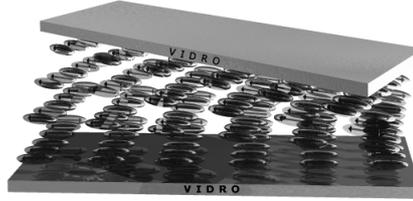


Figura 3.7: Representação para a deformação do tipo *twist* ($\nabla \times \vec{n} \parallel \vec{n}$).

3.6 Densidade de Energia Livre

As forças importantes que agem nas deformações são consideradas de curto alcance. Podemos, então, definir uma densidade de energia livre, F_d , relacionada com as distorções e a energia do estado não-deformado F_0 . Assim a densidade de energia livre do sistema é dada por:

$$f = F_d + F_0 \quad (3.33)$$

A energia referente às distorções possui as seguintes características:

- F_d deve se anular para $\partial n_i / \partial x_j = 0$, que significa um cristal líquido não deformado, e assim podemos escrever F_d em termos de uma série de potências em $\partial n_i / \partial x_j = n_{i,j}$.
- F_d deve ser par em \vec{n} pois há a equivalência $\vec{n} \approx -\vec{n}$.
- F_d deve ser invariante frente a um grupo de rotações em torno do diretor \vec{n} local.

É possível mostrar que a densidade de energia elástica, introduzida por Frank em 1958, é dada por:

$$\begin{aligned}
 f_{Frank} &= \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \\
 &- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n})
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

As quantidades K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas de divergência ou afunilamento (*splay*), torção (*twist*) e flexão (*bend*). O termo representado por $(K_{22} + K_{24})$ é chamado termo de *sadle-splay*. Note-se que esse termo, por meio do teorema de Gauss, pode ser posto na forma de um termo de superfície. Assim, a densidade de energia elástica no volume é proporcional ao quadrado das derivadas espaciais do diretor e depende somente de três constantes elásticas. Essas constantes elásticas são positivas.

Para um cristal líquido termotrópico típico como o MBBA, essas constantes apresentam a temperatura ambiente ($\approx 23,5^\circ C$) os seguintes valores (dados em *dyn*) [45]:

$$K_{11} \approx 3,88 \times 10^{-7} \quad , \quad K_{22} \approx 3,35 \times 10^{-7} \quad e \quad K_{33} \approx 4,66 \times 10^{-7} \tag{3.35}$$

Para ampla classe de materiais exibindo comportamento líquido-cristalino pode-se constatar que $K_{11} \approx K_{33} > K_{22}$ [6].

A densidade de energia elástica dada pela Eq. (3.34) é obtida quando se considera que apenas os termos de segunda ordem nas primeiras derivadas espaciais contribuam, i.e., se

$$f = f(n_{i,j}) \tag{3.36}$$

até segunda ordem. Se também considerarmos as segundas derivadas espaciais, i.e., se

$$f = f(n_{i,j}, n_{i,jk}) \tag{3.37}$$

pode-se mostrar [5] que

3.6. Densidade de Energia Livre

$$f_{NS} = f_{Frank} + K_{13} \nabla \cdot (\vec{n} \nabla \cdot \vec{n}) \quad (3.38)$$

onde K_{13} é uma constante elástica de superfície, obtida por Nehring e Saupe (NS), conhecida como constante de *splay-bend* [5].

Método Pseudo-Molecular

4.1 Equações Fundamentais

Para começar, fixaremos nossa atenção em conectar as constantes elásticas à interação intermolecular responsável pela fase nemática. Essa conexão foi originalmente proposta por Nehring e Saupe por meio de um simples modelo fenomenológico [2]. Vamos apresentar a seguir as principais idéias deste modelo [5].

Considere $v(\vec{a}, \vec{a}'; \vec{r})$ como sendo a energia de interação entre as moléculas cujas orientações são especificadas por \vec{a} e \vec{a}' , localizadas em \vec{R} e $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{r}$ como mostra a Fig. 4.1.

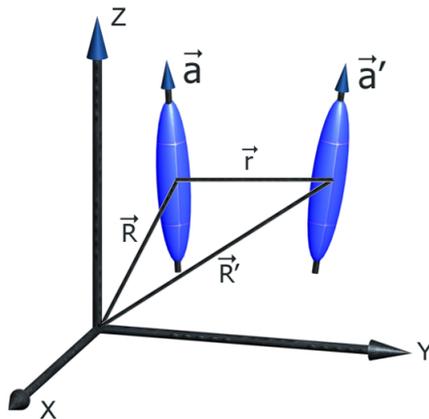


Figura 4.1: Representação cartesiana para o modelo de duas moléculas que estão a uma distância \vec{r} entre si, e com orientações descritas pelos vetores \vec{a} e \vec{a}' , respectivamente.

A energia de interação será tida como diferente de zero para $r_{mol} \leq r \leq r_{vol}$,

4.1. Equações Fundamentais

onde o limite inferior r_{mol} é da ordem da dimensão de uma molécula, e o limite superior r_{vol} pode ser escolhido comparando $v(\vec{a}, \vec{a}'; r_{vol})$ com a energia de agitação térmica $k_B T$. Contudo, r_{vol} é da ordem de poucas dimensões moleculares, e esperamos que o modelo seja algo insensível a r_{vol} . Assim, no final dos cálculos, o limite $r_{vol} \rightarrow \infty$ pode ser tomado. Além disso, os cálculos são feitos supondo uma ordem perfeita na fase nemática. Conseqüentemente, \vec{a} coincide com \vec{n} . Neste caso a energia de interação entre dois pequenos elementos de volume $d\tau$ e $d\tau'$ em \vec{R} e \vec{R}' é

$$d^2V(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = v(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) dN dN' \quad (4.1)$$

Na Eq. (4.1), $dN = \rho(\vec{R}) d\tau$ e $dN' = \rho(\vec{R}') d\tau'$ são os números de moléculas contidas em $d\tau$ e $d\tau'$, respectivamente. Supondo que a densidade seja constante, $\rho(\vec{R}) = \rho(\vec{R}') = \rho$, a Eq. (4.1) se reduz a

$$d^2V(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) d\tau d\tau' = \rho^2 v(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) d\tau d\tau' \quad (4.2)$$

Na aproximação elástica, \vec{n} muda lentamente com \vec{R} . Isto significa que na Eq. (4.2), $|\vec{n}' - \vec{n}| = |\delta\vec{n}| \ll 1$. Conseqüentemente, $g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g(\vec{n}, \vec{n} + \delta\vec{n}; \vec{r})$ pode ser desenvolvido em séries de potências de $\delta\vec{n}$. Até os termos de segunda ordem, nós obtemos

$$g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + q_i \delta n_i + \frac{1}{2} q_{ij} \delta n_i \delta n_j + \dots \quad (4.3)$$

onde

$$q_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{\vec{n}'=\vec{n}} \quad e \quad q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{\vec{n}'=\vec{n}} \quad (4.4)$$

são definidos em termos da energia de interação. As derivadas que aparecem na Eq. (4.4) são calculadas no estado de referência¹. Na Eq. (4.3), $g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r})$ é a interação que caracteriza o estado de referência, e daqui em diante usaremos a convenção de soma de Einstein [Ver apêndice].

Na seqüência, para obter a densidade de energia elástica, é necessário desenvolver $\delta n_i = \delta n_i(\vec{R}, \vec{R}')$ em série de potências de x_i , as componentes cartesianas do vetor

¹Isto é, o estado não distorcido, para os quais \vec{n} não varia espacialmente.

4.1. Equações Fundamentais

$\vec{r} = \vec{R}' - \vec{R}$, que representam a posição relativa de \vec{n}' em relação a \vec{n} . Nós temos então

$$\delta n_i = n_{i,j} x_j + \frac{1}{2} n_{i,jk} x_j x_k + \dots \quad (4.5)$$

onde as derivadas são calculadas em \vec{R} e admitimos de agora em diante que a “vírgula” na Eq. (4.5) significa

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \quad e \quad n_{i,jk} = \frac{\partial^2 n_i}{\partial x_j \partial x_k} \quad (4.6)$$

Substituindo a Eq. (4.5) em (4.3), e manipulando os termos, nós obtemos

$$g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + q_i n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} (q_i n_{i,kl} + q_{ij} n_{i,k} n_{i,l}) x_k x_l \quad (4.7)$$

Na aproximação de campo médio, a energia total da fase nemática é dada por

$$F = \frac{1}{2} \iiint_{\tau} \iiint_{\tau'} g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) d\tau d\tau' \quad (4.8)$$

Da equação acima, a densidade de energia é, então,

$$f = \frac{1}{2} \iiint_{\tau} g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) d\tau' \quad (4.9)$$

Substituindo a expansão (4.7) em (4.9), temos

$$f = f_0 + L_{ik} n_{i,k} + N_{ikn} n_{i,kn} + K_{ijkn} n_{i,k} n_{j,n} \quad (4.10)$$

onde

$$f_0 = \frac{1}{2} \iiint_{\tau} g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) d\tau' \quad (4.11)$$

é a densidade de energia elástica do estado de referência, onde $\vec{n} = \vec{n}'$, e os tensores

de elementos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} são dados por

$$L_{ik} = \frac{1}{2} \iiint_{\tau'} q_i u_k r \, d\tau' \quad (4.12)$$

$$N_{ikn} = \frac{1}{4} \iiint_{\tau'} q_i u_k u_n r^2 \, d\tau' \quad (4.13)$$

$$K_{ijkn} = \frac{1}{4} \iiint_{\tau'} q_{ij} u_k u_n r^2 \, d\tau' \quad (4.14)$$

com $\vec{u} = \vec{r}/r$, e conseqüentemente, $x_k = u_k r$. Espera-se que o termo linear no tensor deformação $n_{i,j}$ desapareça no volume, onde o estado fundamental não está deformado. Somente para cristais líquidos colestéricos, este tensor aparece no volume. Porém, para os cristais líquidos nemáticos um termo deste tipo pode existir próximo ao contorno, onde a simetria é menor que no volume. Portanto, de acordo com o aproximação apresentada acima, é possível, pelo menos em princípio, calcular os tensores elásticos de elementos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} quando a interação entre partículas é conhecida [5].

4.2 Interação de Maier-Saupe e Propriedades Elásticas de Volume

No presente momento calcularemos a constante elástica de volume de um cristal líquido nemático supondo que a interação responsável pela fase é do tipo Maier-Saupe [2]. Consideremos primeiramente o caso em que o volume de interação tem uma forma esférica, e depois usaremos o mesmo cálculo para um volume de forma elipsoidal. Neste caso a interação que caracteriza o estado de referência g assume a forma [5]

$$g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = -J(r)(\vec{n} \cdot \vec{n}')^2 \quad (4.15)$$

onde

$$J(r) = \frac{C_{MS}}{r^6}, \quad (4.16)$$

e $C_{MS} > 0$. As quantidades q_i e q_{ij} da Eq. (4.4) são então

$$q_i = -2J(r)n_i \quad (4.17)$$

e

$$q_{ij} = -2J(r)n_i n_j \quad (4.18)$$

levando-se em conta que $g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = -J(r)$, a densidade de energia do estado de referência é dada por

$$f_0 = -\frac{1}{2} \iiint_{\tau'} J(r) d\tau' \quad (4.19)$$

Para os elementos dos tensores elásticos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} , definidos nas Eq. (4.12)-(4.14), temos, então:

$$L_{ik} = n_i I_k, \quad N_{ikn} = -\frac{1}{2} n_i I_{kn}, \quad K_{ijkn} = -\frac{1}{2} n_i n_j I_{kn} \quad (4.20)$$

onde

$$I_k = \iiint_{\tau'} J(r) u_k r d\tau', \quad I_{kn} = \iiint_{\tau'} J(r) u_k u_n r^2 d\tau' \quad (4.21)$$

Consideremos agora as diferentes contribuições internas da densidade de energia elástica obtida pela Eq. (4.10), levando em conta que \vec{n} é um vetor unitário. Se $n_i n_i = 1$, isto mostra que $n_i n_{i,k} = 0$ e $n_i n_{i,kn} = -n_{i,k} n_{i,n}$. Portanto, da Eq. (4.20) nós obtemos

$$L_{ik} n_{i,k} = -\frac{1}{2} n_i I_k n_{i,k} = 0 \quad (4.22)$$

$$N_{ikn} n_{i,kn} = -\frac{1}{2} n_i I_{kn} n_{i,kn} = \frac{1}{2} I_{kn} n_{i,k} n_{i,n} \quad (4.23)$$

$$K_{ijkn} n_{i,k} n_{j,n} = -\frac{1}{2} n_i n_j I_{kn} n_{i,k} n_{j,n} \quad (4.24)$$

Conseqüentemente, a densidade de energia elastica será:

$$f - f_0 = \frac{1}{2} I_{kn} n_{i,k} n_{i,n} \quad (4.25)$$

que é a expressão que estamos procurando. Ela representa o excesso de densidade de energia, devido à distorção, no limite elástico. Isto vale para qualquer forma de volume de interação τ' .

4.2.1 Maier-Saupe: Aproximação Esférica

Consideremos primeiro o caso em que o volume de interação tem a forma esférica. Para essa geometria temos um raio mais interno r_{mol} e um raio mais externo r_{vol} . Aqui, nós estamos interessados nas propriedades do volume. A integração sobre $d\tau'$ será realizada no domínio

$$\tau' : r_{mol} \leq r \leq r_{vol}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (4.26)$$

onde r , θ e ϕ são coordenadas em um sistema de referência em que \vec{n} coincide com o eixo polar. Neste caso, $d\tau = r^2 dr d\Omega$, onde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ é o elemento de ângulo sólido. Com um cálculo simples, levando em conta a densidade de energia de um estado não distorcido, definido pela Eq. (4.19), teremos:

$$f_0 = \frac{2\pi}{3} C \left(\frac{1}{r_{vol}^3} - \frac{1}{r_{mol}^3} \right) \quad (4.27)$$

que é uma quantidade negativa. Para o tensor I_{kn} , introduzido na Eq. (4.21), nós temos então

$$I_{kn} = \int_{4\pi} \int_{r_{mol}}^{r_{vol}} J(r) u_k u_n r^4 dr d\Omega = J t_{kn} \quad (4.28)$$

onde

$$J = C \left(\frac{1}{r_{mol}} - \frac{1}{r_{vol}} \right) \quad (4.29)$$

e

$$t_{kn} = \int_{4\pi} u_k u_n d\Omega \quad (4.30)$$

O tensor t_{kn} deve ser decomposto numa forma usual, i.e., em termos de δ_{ij} . Conseqüentemente

$$t_{kn} = c_1 \delta_{kn} + c_2 n_k n_n \quad (4.31)$$

Com um cálculo simples obtemos

$$3c_1 + c_2 = t_{kn} = \int_{4\pi} d\Omega = 4\pi \quad (4.32)$$

e

$$c_1 + c_2 = n_k n_n t_{kn} = \int_{4\pi} (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 d\Omega = \int_{4\pi} \cos^2 \theta d\Omega = \frac{4}{3}\pi \quad (4.33)$$

das Eq. (4.32) e (4.33), nós derivamos que $c_1 = 4\pi/3$ e $c_2 = 0$. Conseqüentemente

$$t_{kn} = \frac{4}{3}\pi \delta_{kn} \quad (4.34)$$

e os elementos do tensor I_{kn} , como está mostrado na Eq. (4.28), são então

$$I_{kn} = A \delta_{kn} \quad (4.35)$$

onde

$$A = \frac{4}{3}\pi C \left(\frac{1}{r_{mol}} - \frac{1}{r_{vol}} \right) \quad (4.36)$$

Substituindo a Eq. (4.35) em (4.25), nós obtemos para a densidade de energia elástica a expressão

$$f - f_0 = \frac{1}{2} A n_{i,j} n_{i,j} \quad (4.37)$$

É possível escrever a Eq. (4.37) na forma covariante, observando que

$$\epsilon_{kij} \epsilon_{k\alpha\beta} = \delta_{i\alpha} \delta_{j\beta} - \delta_{j\alpha} \delta_{i\beta} \quad (4.38)$$

e que a componente i do rotacional de \vec{n} é obtida por

$$(\nabla \times \vec{n})_i = \epsilon_{ijk} n_{k,j} \quad (4.39)$$

ou, mais especificamente,

$$(\nabla \times \vec{n})^2 = n_{j,i} n_{j,i} - n_{i,j} n_{j,i} \quad (4.40)$$

Usando a identidade

$$(\nabla \times \vec{n})^2 = (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 \quad (4.41)$$

da Eq. (4.40) temos

$$n_{j,i} n_{j,i} = n_{i,j} n_{j,i} + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 \quad (4.42)$$

Além disso, pode-se mostrar que:

$$n_{k,i} n_{i,k} = (\nabla \cdot \vec{n})^2 - \nabla \cdot (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n} + \vec{n} \nabla \cdot \vec{n}) \quad (4.43)$$

e, conseqüentemente, da Eq. (4.42) segue que:

$$n_{j,i} n_{j,i} = (\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 - \nabla \cdot (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n} + \vec{n} \nabla \cdot \vec{n}) \quad (4.44)$$

Isso nos permite escrever a Eq. (4.37) na forma final

$$\begin{aligned} f - f_0 &= \frac{1}{2} A [(\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2] \\ &\quad - \frac{1}{2} A \nabla \cdot (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n} + \vec{n} \nabla \cdot \vec{n}) \end{aligned} \quad (4.45)$$

Comparando a Eq. (4.45) com a densidade de energia elástica, Eq. (3.34), definida por Frank para o CLN, concluímos que no modelo de Maier-Saupe, $K_{11} = K_{22} = K_{33} = A$, i.e., todas as constantes elásticas de volume têm o mesmo valor, onde a constante elástica “splay-bend” $K_{13} = 0$. A constante elástica de superfície K_{24} , conhecida como “saddle-splay”, é negativa. Nós lembramos que este resultado está relacionado com a hipótese de que o volume de interação é de forma esférica [5].

4.2.2 Maier-Saupe: Aproximação Elipsoidal

As moléculas de CLN têm a forma de bastão, exceto para CLN discóticos, que não são considerados na nossa análise. Conseqüentemente, r_{mol} não é bem definido. Portanto, estamos interessados em considerar outra espécie de volume de interação, cuja parte interior é similar a uma molécula real de CLN. A forma da parte mais afastada não é muito importante porque não entra na teoria de um modo crucial. Freqüentemente, as moléculas de cristal liquido são consideradas como tendo a forma de charuto, i.e., uma forma elipsoidal. Por esta razão nós queremos estender a aproximação para o caso em que o volume de interação tenha uma forma elipsoidal da espécie mostrada na Fig. 4.1. Mais precisamente nós supomos que $g(\vec{n}, \vec{n}', \vec{r})$ é diferente de zero na região limite entre dois elipsóides similares, cuja parte mais interna coincide com o volume molecular, e a parte mais externa é definida pelo longo alcance da interação intermolecular. Os dois elipsóides são iguais, isto é, têm a mesma excentricidade. Como será mostrado mais tarde, as dimensões do elipsóide mais externo não desempenham um papel crucial nas propriedades que estamos analisando. Por simplicidade, os elipsóides são supostos de revolução em torno de \vec{n} . Os semi-eixos maior e menor são indicados, respectivamente por a e b e a excentricidade por e . Neste caso

$$e = 1 - \left(\frac{a_{mol}}{b_{mol}} \right)^2 = 1 - \left(\frac{a_{vol}}{b_{vol}} \right)^2 \quad (4.46)$$

Onde os índices mol e vol indicam o volume da molécula e o volume de interação respectivamente. Em um sistema de referência em que o eixo z coincide com o diretor \vec{n} do CLN, as equações cartesianas do elipsóide são

$$\frac{X^2 + Y^2}{a_{mol,vol}^2} + \frac{Z^2}{b_{mol,vol}^2} = 1 \quad (4.47)$$

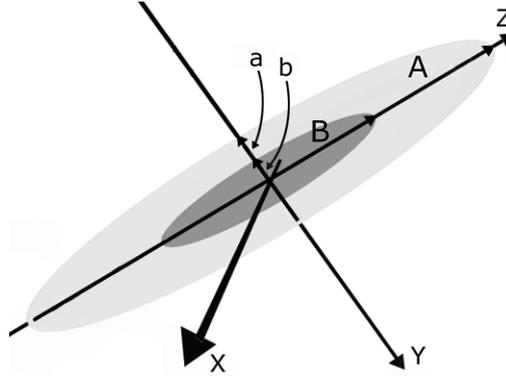


Figura 4.2: Volume de interação limitado por dois elipsóides semelhantes de revolução em torno do eixo Z . O sistema de referência cartesiano tem o eixo Z coincidindo com o diretor CLN. O volume molecular interno é chamado de τ_0 e o volume externo é chamado de τ_N .

No volume, as integrações que aparecem nas Eq. (4.19) e (4.21) são modificadas para o caso elipsoidal. Neste caso elas são escritas da forma

$$f_0 = -\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{r_{mol}}^{r_{vol}} \frac{C}{r^4} dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (4.48)$$

e

$$I_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{r_{mol}}^{r_{vol}} \frac{C}{r^4} u_\alpha u_\beta dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (4.49)$$

onde

$$\vec{u} = \vec{r}/r, \quad r_{mol} = \frac{a_{vol}}{\sqrt{1 - e \cos^2 \theta}}, \quad r_{vol} = \frac{a_{mol}}{\sqrt{1 - e \cos^2 \theta}} \quad (4.50)$$

Nas Eq. (4.48) e (4.49) o eixo polar é escolhido para coincidir com o diretor \vec{n} . Da Eq. (4.48) nós obtemos, para a densidade de energia livre de uma distribuição uniforme,

$$f_0 = -\frac{\pi}{6} C \left(\frac{1}{a_{mol}^3} - \frac{1}{a_{vol}^3} \right) \left[\frac{1}{2} (5 - 2e) \sqrt{1 - e} + \frac{3 \arcsin \sqrt{e}}{2 \sqrt{e}} \right] \quad (4.51)$$

No limite em que $e \rightarrow 0$ (aproximação esférica), nós re-obtemos a Eq. (4.27), como esperado. A Eq. (4.51) mostra que, no volume, f_0 independe da orientação de \vec{n} , como esperado. Considere agora o tensor elástico $I_{\alpha\beta}$. Uma simples análise mostra que no sistema de referência em que z coincide com \vec{n} , a matriz $I_{\alpha\beta}$ é diagonal: $I_{12} = I_{13} = I_{23} = 0$. Levando em conta que:

$$u_1 = \sin \theta \cos \phi, \quad u_2 = \sin \theta \sin \phi, \quad u_3 = \cos \theta \quad (4.52)$$

com um pequeno cálculo obtemos

$$I_{11} = I_{22} = \pi C \left(\frac{1}{a_{mol}} - \frac{1}{a_{vol}} \right) \left[\frac{\sqrt{1-e}}{2} \left(1 - \frac{1}{2e} \right) + \frac{\arcsin \sqrt{e}}{\sqrt{e}} \left(1 - \frac{1}{4e} \right) \right] \quad (4.53)$$

$$I_{33} = \pi C \left(\frac{1}{a_{mol}} - \frac{1}{a_{vol}} \right) \left[\frac{\sqrt{1-e}}{2} \left(1 - \frac{1}{2e} \right) + \frac{\arcsin \sqrt{e}}{4e^{3/2}} \right] \quad (4.54)$$

No limite $e \rightarrow 0$, nós obtemos

$$\lim_{e \rightarrow 0} I_{11} = \lim_{e \rightarrow 0} I_{33} = \frac{4}{3} \pi C \left(\frac{1}{a_{mol}} - \frac{1}{a_{vol}} \right) \quad (4.55)$$

O resultado das Eq. (4.53) e (4.54) mostra que no volume o tensor elástico é independente da orientação de \vec{n} . Para conectar o tensor elástico às constantes elásticas, é suficiente escrever I_{jk} na forma

$$I_{jk} = I_{11} \delta_{jk} + (I_{33} - I_{11}) \delta_{j3} \delta_{k3} \quad (4.56)$$

e observar que a contribuição elástica da densidade de energia livre é

$$f = f_0 + \frac{1}{2} I_{jk} n_{i,j} n_{i,k} = f_0 + \frac{1}{2} I_{11} n_{i,j} n_{i,j} + \frac{1}{2} (I_{33} - I_{11}) n_{i,3} n_{i,3} \quad (4.57)$$

Consideremos um sistema de referência local em que \vec{n} coincide com o eixo z . Para pequenas variações de \vec{n} , nós obtemos

$$n_{3,1} = n_{3,2} = n_{3,3} = 0 \quad (4.58)$$

Conseqüentemente

$$n_{i,j}n_{i,j} = n_{1,1}^2 + n_{2,2}^2 + n_{2,1}^2 + n_{1,2}^2 + n_{1,3}^2 + n_{2,3}^2 \quad (4.59)$$

$$n_{i,3}n_{i,3} = n_{1,3}^2 + n_{2,3}^2 \quad (4.60)$$

No presente caso

$$(n_{1,1} + n_{2,2})^2 = (\nabla \cdot \vec{n})^2 \quad (4.61)$$

$$(n_{1,2} - n_{2,1})^2 = (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 \quad (4.62)$$

$$n_{1,3}^2 + n_{2,3}^2 = (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \quad (4.63)$$

$$n_{1,1}n_{2,2} - n_{2,1}n_{1,2} = \frac{1}{2} \nabla \cdot (\vec{n} \nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) \quad (4.64)$$

Conseqüentemente

$$n_{i,j}n_{i,j} = (\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - \nabla \cdot (\vec{n} \nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) \quad (4.65)$$

$$n_{i,3}n_{i,3} = (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \quad (4.66)$$

e a Eq. (4.57) fica

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \frac{1}{2} [I_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + I_{11}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + I_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2] \\ &\quad - \frac{1}{2} I_{11} \nabla \cdot (\vec{n} \nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) \end{aligned} \quad (4.67)$$

Comparando com a expressão de Frank, Eq. (3.34), para a densidade de energia

4.2. Interação de Maier-Saupe e Propriedades Elásticas de Volume

elástica, nós deduzimos que

$$K_{11} = K_{22} = I_{11}, \quad K_{33} = I_{33}, \quad K_{24} = -\frac{1}{2}I_{11} \quad (4.68)$$

Assim, a interação de Maier-Saupe, na aproximação elipsoidal, introduz uma anisotropia que depende da excentricidade do volume elipsoidal. Portanto, o método incorpora, de modo natural, uma anisotropia característica do sistema líquido-cristalino [5].

Interação Quadrupolo-Quadrupolo

5.1 Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

Focaremos nossa atenção na situação em que a molécula de momento de quadrupolo D_{ij} está localizada em \vec{R} e uma outra, de momento de quadrupolo D'_{ij} , esteja localizada em $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{r}$, onde \vec{r} é a posição relativa entre D_{ij} e D'_{ij} , como mostrado na Fig. 5.1.

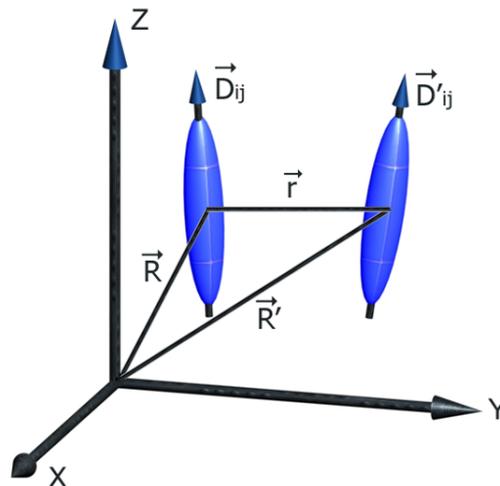


Figura 5.1: Duas moléculas de forma elipsoidal, localizadas em \vec{R} e $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{r}$, cujos momentos de quadrupolo são D_{ij} e D'_{ij} , respectivamente. O quadrupolo está localizado no centro do volume.

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

O momento de quadrupolo elétrico D_{ij} é proporcional ao parâmetro de ordem tensorial, de elementos [48]

$$Q_{ij} = \frac{3}{2}S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (5.1)$$

e cria em R' o potencial elétrico [46]

$$V(\vec{r}) = D_{ij} \frac{x_i x_j}{r^5} e^{-r/\lambda} \quad (5.2)$$

onde x_i e x_j são as componentes cartesianas de \vec{r} , e λ um comprimento de blindagem que permite explicitar o caráter de curto alcance do potencial. Note que, quando $\lambda \rightarrow \infty$, o potencial quadrupolar torna-se um potencial de longo alcance. A teoria elástica, no entanto, pressupõe que as forças intermoleculares sejam de curto alcance. Desse modo, podemos esperar que o limite $\lambda \rightarrow \infty$ traga algum tipo de problema. Assim, consideraremos doravante que λ seja da ordem de algumas dimensões moleculares. A energia eletrostática de D'_{ij} em um campo externo causado por D_{ij} é [46]

$$g(D_{ij}, D'_{ij}; \vec{r}) = D'_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \quad (5.3)$$

No caso em que $D'_{ij} = D_{ij} + \Delta D_{ij}$, onde ΔD_{ij} são pequenas quantidades em relação a D_{ij} , a Eq. (5.3) pode ser desenvolvida até segunda ordem em ΔD_{ij} como mostrado em [47], a saber

$$g(D_{ij}, D'_{ij}; \vec{r}) = g_0 + L_{ij} \Delta D_{ij} + \frac{1}{2} K_{ijkl} \Delta D_{ij} \Delta D_{kl} \quad (5.4)$$

onde a energia de interação do estado não deformado é dada por

$$g_0 = g(D_{ij}, D_{ij}; \vec{r}) \quad (5.5)$$

e os tensores L_{ij} e K_{ijkl} são definidos como

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial g}{\partial D'_{ij}} \right)_{\mathcal{D}=\mathcal{D}'} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (5.6)$$

e

$$K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial D'_{ij} \partial D'_{kl}} \right)_{\mathcal{D}'=\mathcal{D}} = 0 \quad (5.7)$$

Conseqüentemente, em segunda ordem em ΔD_{ij} , a energia de interação pode ser escrita na forma

$$g = g_0 + \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \Delta D_{\alpha\beta} \quad (5.8)$$

Supondo que D_{ij} mude lentamente ao longo do comprimento que caracteriza a interação das forças quadrupolares, é possível desenvolver ΔD_{ij} em séries de potências de x_γ , como segue

$$\Delta D_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial D_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu} \right)_{\bar{R}} x_\mu + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 D_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \right)_{\bar{R}} x_\mu x_\nu \quad (5.9)$$

Isto mostra que a energia de interação entre D_{ij} e D'_{ij} , no limite de pequenas distorções, é

$$g = g_0 + \left[\left(\frac{\partial D_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu} \right)_{\bar{R}} x_\mu + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 D_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \right)_{\bar{R}} x_\mu x_\nu \right] \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \quad (5.10)$$

A densidade de energia elástica, em uma aproximação de campo médio, é dada por

$$f = \frac{1}{2} \int_{V_N} g dV_N \quad (5.11)$$

onde a integração deve ser realizada sobre o volume de interação V_N das forças intermoleculares. Substituindo (5.10) em (5.11) obtém-se:

$$f = f_0 + A_{i\alpha\beta} \frac{\partial D_{i\alpha}}{\partial x_\beta} + B_{\alpha\beta ij} \frac{\partial^2 D_{\alpha\beta}}{\partial x_i \partial x_j} \quad (5.12)$$

onde f_0 é a energia do estado homogêneo, dada por

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

$$f_0 = \frac{1}{2} \int_{V_N} g_0 dV_N \quad (5.13)$$

Na Eq. (5.12) nós introduzimos dois tensores elásticos:

$$A_{i\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int_{V_N} x_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} dV_N \quad (5.14)$$

$$B_{\alpha\beta ij} = \frac{1}{4} \int_{V_N} x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} dV_N \quad (5.15)$$

A conexão entre o momento de quadrupolo e o parâmetro de ordem tensorial (3.14) é dada por:

$$D_{\alpha\beta} = D \left[n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right] \quad (5.16)$$

onde D é a intensidade efetiva do momento quadrupolar. Podemos escrever as suas derivadas na forma

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta,i} &= \frac{\partial D_{\alpha\beta}}{\partial x_i} \\ &= D[n_{\alpha,i}n_\beta + n_\alpha n_{\beta,i}] \\ D_{\alpha\beta,ij} &= \frac{\partial^2 D_{\alpha\beta}}{\partial x_i \partial x_j} \\ &= D[n_{\alpha,ij}n_\beta + n_{\alpha,j}n_{\beta,i} + n_{\alpha,i}n_{\beta,j} + n_\alpha n_{\beta,ij}] \end{aligned} \quad (5.17)$$

Por meio da Eq. (5.12) a densidade de energia elástica total pode ser calculada considerando a interação intermolecular da fase nemática.

O parâmetro de ordem tensorial de simetria quadrupolar, Eq. (5.1), contém todos os elementos de simetria da fase nemática. Isto significa que todos os tensores que descrevem a fase nemática podem ser decompostos em termos dos elementos de simetria da fase, i.e., podem ser decompostos em termos de \vec{n} , do tensor unitário e do tensor de Levi-Civita. Alternativamente, neste caso, eles podem ser decompostos em termos de $D_{\alpha\beta}$ e o tensor unitário [5], porque $D_{\alpha\beta} \propto Q_{\alpha\beta}$. Um outro caminho é investigar a dependência da temperatura do parâmetro de ordem por meio da

teoria de Landau-de Gennes [48], mas isto não é relevante aqui, porque nós estamos trabalhando com a hipóteses de ordem perfeita.

Consideremos, em particular, os tensores elásticos introduzidos em (5.14) e (5.15) e suas decomposições de acordo com o caminho indicado acima. Ambos os tensores devem ser decompostos de uma maneira que sejam lineares em D , considerando a Eq. (5.2). Conseqüentemente, a densidade de energia livre (5.12) pode ser escrita em termos das distorções, como no caso representado por (3.38), promovendo a decomposição dos tensores $A_{i\alpha\beta}$ e $B_{\alpha\beta ij}$ em termos dos elementos de simetria da fase nemática.

No problema em consideração, os elementos de simetria são $D_{\alpha\beta}$ e $\delta_{\alpha\beta}$. Um tensor como $A_{i\alpha\beta}$ não pode ser decomposto nesses termos pois não há como exprimir em objeto de três índices em termos de qualquer contração dessas quantidades. Uma alternativa seria decompor o tensor em termos dos componentes n_i , do diretor, e do tensor identidade δ_{ij} . Nesse caso poderíamos escrever

$$A_{i\alpha\beta} = a_1 n_i n_\alpha n_\beta + a_2 n_i \delta_{\alpha\beta} + a_3 n_\alpha \delta_{i\beta} + a_4 n_\beta \delta_{i\alpha} + a_5 \epsilon_{i\alpha\beta} \quad (5.18)$$

onde a_i , $i = 1, 2, \dots, 5$ são escalares desconhecidos. Levando-se em conta a simetria da fase nemática, i.e., $\vec{n} = -\vec{n}$ devem ser equivalentes, $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0$, pois, caso contrário, implicariam a existência de termos ímpares em \vec{n} na densidade de energia elástica (5.18). Portanto, a Eq. (5.18) reduz-se a

$$A_{i\alpha\beta} = a_5 \epsilon_{i\alpha\beta} \quad (5.19)$$

Deve-se também considerar que $A_{i\alpha\beta}$ é um tensor antissimétrico e, portanto $a_5 = 0$ pois, a partir de (5.14), verifica-se que $A_{i\alpha\beta} = A_{i\beta\alpha}$, o que não é verdade em (5.19). Neste caso, se demonstra que o segundo termo da densidade de energia elástica não contribui na fase nemática. O que resta é o ultimo termo, um tensor de quarta ordem, que se pode escrever na forma

$$\begin{aligned} B_{\alpha\beta\mu\nu} &= B_1 D_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} + B_2 D_{\mu\nu} \delta_{\alpha\beta} + B_3 D_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} \\ &+ B_4 D_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu} + B_5 D_{\beta\mu} \delta_{\alpha\nu} + B_6 D_{\beta\nu} \delta_{\alpha\mu} \end{aligned} \quad (5.20)$$

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

Usando a definição de $D_{\alpha\beta}$ em termos das componentes de \vec{n} , é fácil mostrar que a Eq. (5.20) equivale a

$$B_{\alpha\beta\mu\nu} = D[c_1(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\nu} + \delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}) + c_2(n_\alpha n_\beta\delta_{\mu\nu} + n_\mu n_\nu\delta_{\alpha\beta} + n_\alpha n_\mu\delta_{\beta\nu} + n_\alpha n_\nu\delta_{\beta\mu} + n_\beta n_\mu\delta_{\alpha\nu} + n_\beta n_\nu\delta_{\alpha\mu})] \quad (5.21)$$

onde c_1 e c_2 são novas constantes. Estes valores podem ser determinados formando as quantidades escalares

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= B_{\alpha\alpha\mu\mu} = D(15c_1 + 10c_2) \\ \sigma_2 &= n_\alpha n_\beta B_{\alpha\alpha\mu\mu} = D(5c_1 + 8c_2) \end{aligned} \quad (5.22)$$

de onde obtemos

$$\begin{aligned} c_1 &= +\frac{4}{35} \frac{\sigma_1}{D} - \frac{5}{35} \frac{\sigma_2}{D} \\ c_2 &= -\frac{1}{14} \frac{\sigma_1}{D} + \frac{3}{14} \frac{\sigma_2}{D} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Esta decomposição do tensor de quarta ordem é equivalente à primeira maneira mencionada acima, i.e., em termos de \vec{n} e do tensor unitário.

A energia elástica total, levando em conta a Eq. (5.21) e (5.12), se reduz à forma

$$\Delta f = f - f_0 = B_{\alpha\beta\mu\nu} D_{\alpha\beta,\mu\nu} \quad (5.24)$$

Logo a quantidade $B_{\alpha\beta\mu\nu} D_{\alpha\beta,\mu\nu}$ pode representar a energia elástica na forma

$$\begin{aligned} \Delta f &= B_{\alpha\beta\mu\nu} n_{\alpha,\mu\nu} n_\beta D + B_{\alpha\beta\mu\nu} n_{\alpha,\mu} n_{\beta,\nu} D \\ &+ B_{\alpha\beta\mu\nu} n_{\alpha,\nu} n_{\beta,\mu} D + B_{\alpha\beta\mu\nu} n_\alpha n_{\beta,\mu\nu} D \end{aligned} \quad (5.25)$$

Usando a Eq. (5.21) na Eq. (5.25), obtemos

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

$$\begin{aligned}
\Delta f &= 6c_2 n_\mu n_\nu n_\alpha n_{\alpha,\mu\nu} + 2(c_1 + c_2) n_\alpha n_{\alpha,\mu\mu} + 2(c_1 + c_2) n_\mu n_{\nu,\mu\nu} \\
&+ 2(c_1 + c_2) n_\nu n_{\mu,\mu\nu} + 2c_2 n_\mu n_\nu n_{\alpha,\mu} n_{\alpha,\nu} + 2c_1 n_{\alpha,\mu} n_{\alpha,\mu} \\
&+ 2c_1 n_{\mu,\mu} n_{\nu,\nu} + 2c_1 n_{\nu,\mu} n_{\mu,\nu}
\end{aligned} \tag{5.26}$$

Para maior facilidade e a fim de evitar erros, fracionaremos a equação acima na forma, $\Delta f = T_1 + T_2 + \dots + T_8$ e tomaremos algumas relações importantes antes de calcular os elementos da equação acima, como segue abaixo

$$\begin{aligned}
I &= (\nabla \cdot \vec{n})^2 \\
J &= (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 \\
K &= (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \\
L &= \nabla \cdot (\vec{n} \nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) \\
M &= \nabla \cdot (\vec{n} \nabla \cdot \vec{n})
\end{aligned} \tag{5.27}$$

Como $n_i n_i = 1$, isto mostra que $n_i n_{i,j} = 0$. Algumas propriedades importantes são

$$\begin{aligned}
n_{j,i} n_{j,i} &= I + J + K - L \\
n_{i,j} n_{j,i} &= I - L \\
n_\alpha n_i n_j n_{\alpha,i,j} &= -(n_i n_{\alpha,i})^2 = -K \\
n_i n_{i,j,j} &= -n_{i,j} n_{i,j} \\
n_j n_{i,i,j} &= (n_j n_{i,i})_{,j} - n_{j,j} n_{i,i}
\end{aligned} \tag{5.28}$$

Assim, com todas essas relações podemos determinar T_1, T_2, \dots, T_8 . Com um pouco de cálculo, temos

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

$$\begin{aligned}
T_1 &= 6c_2 n_\mu n_\nu n_\alpha n_{\alpha,\mu\nu} = -6c_2 K \\
T_2 &= 2(c_1 + c_2) n_\alpha n_{\alpha,\mu\mu} = 2(c_1 + c_2)(-I - J - K + L) \\
T_3 &= 2(c_1 + c_2) n_\mu n_{\nu,\mu\nu} = 2(c_1 + c_2)(M - I) \\
T_4 &= 2(c_1 + c_2) n_\nu n_{\mu,\mu\nu} = 2(c_1 + c_2)(M - I) \\
T_5 &= 2c_2 n_\mu n_\nu n_{\alpha,\mu} n_{\alpha,\nu} = 2c_2 K \\
T_6 &= 2c_1 n_{\alpha,\mu} n_{\alpha,\mu} = 2c_1(I + J + K - L) \\
T_7 &= 2c_1 n_{\mu,\mu} n_{\nu,\nu} = 2c_1 I \\
T_8 &= 2c_1 n_{\nu,\mu} n_{\mu,\nu} = 2c_1(I - L)
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Somando todos os termos acima, é possível reescrever a Eq. (5.25) na forma

$$\begin{aligned}
\Delta f &= \frac{1}{2} [-6c_2(\nabla \cdot \vec{n})^2 - 2c_2(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 - 6c_2(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2] \\
&+ (c_2 - c_1)\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) + 2(c_1 + c_2)\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n})
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Comparando com a forma usual de Nehring-Saupe (3.38)

$$\begin{aligned}
f_{NS} &= \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \\
&- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) + K_{13}\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n})
\end{aligned} \tag{5.31}$$

descobrimos que as constantes elásticas devem ser dadas por

$$\begin{aligned}
K_{11} &= -6c_2 \\
K_{22} &= -2c_2 \\
K_{33} &= -6c_2 \\
K_{13} &= 2c_1 + 2c_2 \\
K_{22} + K_{24} &= (c_1 - c_2)
\end{aligned} \tag{5.32}$$

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

Dessa forma, o cálculo das constantes elásticas se reduz à determinação das quantidades σ_i , introduzidas em (5.22). Para determinar estas quantidades, precisamos calcular a quantidade $B_{\alpha\beta\mu\nu}$ que, na verdade, vem escrita como:

$$B_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{1}{4} \int_{V_N} x_\mu x_\nu \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} dV_N \quad (5.33)$$

Devemos, portanto, calcular a derivada segunda do potencial, que doravante será reconhecida pelo símbolo $V_{,\alpha\beta}$. Podemos escrever a Eq. (5.33) como

$$B_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{1}{4} \int_{V_N} r^2 u_\mu u_\nu V_{,\alpha\beta} dV_N \quad (5.34)$$

onde $u_i = x_i/r$, porque $x_i x_i = r^2$. Não é muito difícil convencermo-nos de que as nossas funções σ_i têm a forma genérica:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= B_{\alpha\alpha\mu\mu} = \frac{1}{4} \int_{V_N} r^2 V_{,\alpha\alpha} dV_N \\ \sigma_2 &= n_i n_j B_{\alpha\alpha ij} = \frac{1}{4} \int_{V_N} r^2 N^2 V_{,\alpha\alpha} dV_N \end{aligned} \quad (5.35)$$

onde usamos, por comodidade, $N = \vec{n} \cdot \vec{u}$. Finalmente, levando em conta o potencial definido em (5.2) e separando as componentes para melhor compreensão temos

$$V = D_{\mu\nu} E_{\mu\nu} F G \quad (5.36)$$

onde:

$$D_{\mu\nu} = \frac{1}{3}(3n_\mu n_\nu - \delta_{\mu\nu}) \quad (5.37)$$

$$E_{\mu\nu} = x_\mu x_\nu \quad (5.38)$$

$$F = e^{-r/\lambda} \quad (5.39)$$

$$G = \frac{1}{r^5} \quad (5.40)$$

5.1. Cálculo das Constantes Elásticas na Aproximação Elipsoidal

onde r é a posição relativa de $D_{\mu\nu}$ em relação $D'_{\mu\nu}$, como mostra a Fig. 5.1, e o seu módulo é $r = \sqrt{x_\sigma x_\sigma}$. Logo, quando derivarmos V uma vez em relação a x_α teremos

$$V_{,\alpha} = \frac{\partial V}{\partial x_\alpha} = D_{\mu\nu} E_{\mu\nu,\alpha} FG + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu} F_{,\alpha} G + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu} FG_{,\alpha} \quad (5.41)$$

Poderíamos encontrar uma forma mais geral do tipo $V_{,\alpha\beta}$, mas agora usaremos o resultado acima para encontrar $V_{,\alpha\alpha}$, que é o que nos interessa. Começamos por derivar parcialmente em relação a x_α

$$\begin{aligned} V_{,\alpha\alpha} = & D_{\mu\nu} E_{\mu\nu,\alpha\alpha} FG + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu,\alpha} F_{,\alpha} G + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu,\alpha} FG_{,\alpha} \\ & + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu,\alpha} F_{,\alpha} G + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu} F_{,\alpha\alpha} G + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu} F_{,\alpha} G_{,\alpha} \\ & + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu,\alpha} FG_{,\alpha} + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu} F_{,\alpha} G_{,\alpha} + D_{\mu\nu} E_{\mu\nu} FG_{,\alpha\alpha} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Podemos organizar os termos de forma que, no limite de $\lambda \rightarrow \infty$ fiquem somente os termos múltiplos de $1/r^5$, chamados aqui por h_1 , e também os termos que contêm $1/\lambda r^4$ e $1/\lambda^2 r^3$, que são chamados h_2 . Logo, podemos reescrever $V_{,\alpha\beta} = h_1 + h_2$ da forma

$$h_1 = D_{\mu\nu} F (G_{\mu\nu,\alpha\alpha} G + G_{\mu\nu,\alpha} G_{\sigma,\alpha} + G_{\mu\nu,\alpha} G_{\sigma,\alpha} + G_{\mu\nu} G_{\sigma,\alpha\alpha}) \quad (5.43)$$

$$\begin{aligned} h_2 = & D_{\mu\nu} (G_{\mu\nu,\alpha} F_{\sigma,\alpha} G + G_{\mu\nu,\alpha} F_{\sigma,\alpha} G + G_{\mu\nu} F_{\sigma,\alpha} G_{\sigma,\alpha} \\ & + G_{\mu\nu} F_{\sigma,\alpha} G_{\sigma,\alpha}) + D_{\mu\nu} G_{\mu\nu} G (F_{\sigma,\alpha\alpha}) \end{aligned} \quad (5.44)$$

Fazendo uso da contração $\vec{n} \cdot \vec{u} = N$, e com um pouco de cálculo, temos:

$$V_{,\alpha\alpha} = \frac{D}{2} \left(N^2 - \frac{1}{3} \right) \frac{1}{r^5} \left(\frac{4r}{\lambda} + \frac{r^2}{\lambda^2} \right) e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad (5.45)$$

Com esses resultados podemos proceder com o cálculo explícito das constantes elásticas.

5.2 Análise dos Resultados

Para obter as constantes elásticas K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{13} e K_{24} , vamos seguir uma ordem conveniente, e retomar algumas equações dos capítulos anteriores. A Eq. (5.32) pode ser reescrita na forma

$$\begin{aligned} K_{11} &= K_{33} = 3K_{22} = -6c_2 \\ K_{13} &= 2K_{24} = 2(c_1 + c_2) \end{aligned} \quad (5.46)$$

As Eqs. (5.35), considerando as segundas derivadas do potencial, dadas por (5.45), podem ser reescritas na forma:

$$\sigma_1 = \frac{\pi}{6} \int_0^\pi \int_{r_{mol}}^{r_{vol}} \sin \theta \left[\left(N^2 - \frac{1}{3} \right) \left(\frac{4r}{\lambda} + \frac{r^2}{\lambda^2} \right) \right] e^{-r/\lambda} d\theta dr \quad (5.47)$$

$$\sigma_2 = \frac{\pi}{6} \int_0^\pi \int_{r_{mol}}^{r_{vol}} \sin \theta N^2 \left[\left(N^2 - \frac{1}{3} \right) \left(\frac{4r}{\lambda} + \frac{r^2}{\lambda^2} \right) \right] e^{-r/\lambda} d\theta dr \quad (5.48)$$

As integrações são realizadas sobre o volume de interação elipsoidal, onde

$$\begin{aligned} r_{mol} &= a/\sqrt{1 - e \cos \theta} \\ r_{vol} &= A/\sqrt{1 - e \cos \theta} \end{aligned} \quad (5.49)$$

e os índices dizem respeito à molécula (mol) e ao volume de interação (vol). Além disso, a e A são, respectivamente, o semi-eixo menor e o semi-eixo maior do volume do elipsóide mais externo, como mostra a Fig. 5.2.

A excentricidade e do volume de interação está definida como

$$e = 1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2 = 1 - \left(\frac{B}{A} \right)^2 \quad (5.50)$$

onde b e B são, respectivamente, o semi-eixo menor e o semi-eixo maior do volume

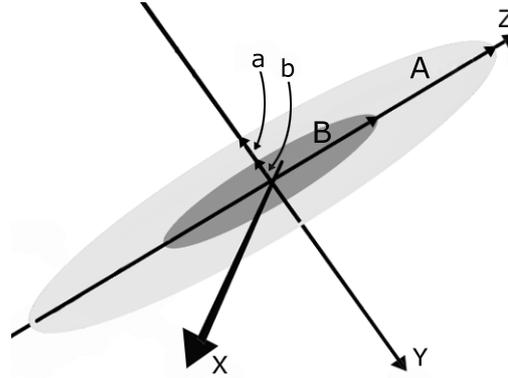


Figura 5.2: Volume de interação de dois elipsóides de revolução sobre o eixo Z . O volume interno representa a molécula e o volume externo representa a distância de interação.

do elipsóide mais interno, ou seja, a molécula. Já que as constantes elásticas são combinações lineares de σ_i , escolhendo neste volume de interação uma dependência explícita nas constantes elásticas, da forma da excentricidade do volume molecular, é introduzida. Sendo dadas estas dependências, as constantes elásticas também serão dependentes no parâmetro λ , que controla a distância da interação intermolecular. Então, o cálculo pode ser realizado para $\lambda \geq a$.

5.2.1 Limite de $\lambda \rightarrow \infty$

Neste limite, como pode ser facilmente visto nas Eqs. (5.43) e (5.45), $\lambda \rightarrow \infty$ implica que o potencial quadrupolar se torne uma função harmônica, da forma

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} = 0 \quad (5.51)$$

Isto significa que o potencial intermolecular da forma simples

$$V(\vec{r}) = D_{ij} \frac{x_i x_j}{r^5} \quad (5.52)$$

não dá sustentação para a fase nemática, já que todas as constantes elásticas serão zero. Este fato foi demonstrado em [17] usando o volume de interação da forma esférica. A Eq. (5.51) indica que o mesmo resultado é verdadeiro se nós conside-

rarmos um volume de forma elipsoidal. Este é um resultado esperado, porque na teoria da elasticidade somente as forças intermoleculares de curto alcance devem ser consideradas [5], mas não tinha sido demonstrado até aqui.

5.2.2 Limite de $e = 0$ (simetria esférica)

Calculemos agora as constantes elásticas, para o caso de $e = 0$, ou seja, no limite esférico, lembrando que e é a excentricidade da molécula para o caso elipsoidal. O resultado é

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= \frac{8}{35}\pi D^2(5\Delta + \Delta^*) \\
 K_{22} &= \frac{8}{105}\pi D^2(5\Delta + \Delta^*) \\
 K_{33} &= \frac{8}{35}\pi D^2(5\Delta + \Delta^*) \\
 K_{13} &= -\frac{8}{315}\pi D^2(5\Delta + \Delta^*) \\
 K_{24} &= -\frac{4}{315}\pi D^2(5\Delta + \Delta^*)
 \end{aligned} \tag{5.53}$$

onde

$$\Delta = e^{-r_{vol}/\lambda} - e^{-r_{mol}/\lambda} \tag{5.54}$$

$$\Delta^* = \frac{r_{vol}}{\lambda} e^{-r_{vol}/\lambda} - \frac{r_{mol}}{\lambda} e^{-r_{mol}/\lambda} \tag{5.55}$$

Verifica-se, facilmente, que

$$K_{11} = K_{33} = 3K_{22} = -9K_{13} = -18K_{24} = \frac{8}{35}\pi D^2\Omega \tag{5.56}$$

onde $\Omega = (5\Delta + \Delta^*)$. Esse resultado poderia ter sido antecipado [17] pois se $\sigma_1 = 0$ a Eq. (5.23) fica

$$c_1 = -\frac{5}{35}\sigma_2 \quad e \quad c_2 = \frac{3}{14}\sigma_2 \tag{5.57}$$

Desta relação temos que $c_1 = -\frac{2}{3}c_2$, o que nos leva diretamente à Eq. (5.56).

5.2.3 Potencial de Curto Alcance, $a \leq \lambda < \infty$

Analisemos primeiro a dependência das constantes elástica em relação à excentricidade do volume de interação. Isto pode ser obtido manipulando as Eqs. (5.56), (5.46) e aplicando-as à Eq. (5.45). Nós obtemos

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= K_{33} = 3K_{22} \\
 &= -\frac{9}{14} \pi D^2 \int_0^\pi h_{11}(\theta) I(e, \lambda; \theta) \sin \theta d\theta \\
 K_{13} &= 2K_{24} \\
 &= -\frac{1}{210} \pi D^2 \int_0^\pi h_{13}(\theta) I(e, \lambda; \theta) \sin \theta d\theta
 \end{aligned} \tag{5.58}$$

onde

$$\begin{aligned}
 h_{11} &= \left(\cos \theta^2 - \frac{1}{3} \right)^2 \\
 h_{13} &= (5 \cos \theta^2 + 3) (3 \cos \theta^2 - 1)
 \end{aligned} \tag{5.59}$$

Na Eq. (5.58) nós introduzimos a quantidade

$$I(e, \lambda; \theta) = \int_{r_{mol}(\theta)}^{r_{vol}(\theta)} \frac{1}{r^3} \left[4 \frac{r}{\lambda} + \frac{r^2}{\lambda^2} \right] e^{-r/\lambda} r^2 dr \tag{5.60}$$

Isto possibilita considerar o limite de $r_{vol} \rightarrow \infty$, ou seja, $A \rightarrow \infty$, que reduz a Eq. (5.60) a

$$I(e, \lambda; \theta) = \frac{1}{\lambda} \left[e^{-r_{mol}(\theta)/\lambda} (5\lambda + r_{mol}(\theta)) \right] \tag{5.61}$$

Nas Fig. 5.3 e 5.4 estão mostrados os comportamentos das constantes elásticas como função da excentricidade e para $\lambda = a$.

Como vemos, as constantes elásticas de volume são negativas para qualquer valor da excentricidade e , e as constantes ligadas à superfície K_{13} e K_{24} mudam de sinal na região onde a excentricidade é $e \approx 0.9$, isto é, para moléculas cuja excentricidade é parecida com o caso real, $a/b \approx 3$. Isto indica que o estado fundamental da fase

5.2. Análise dos Resultados

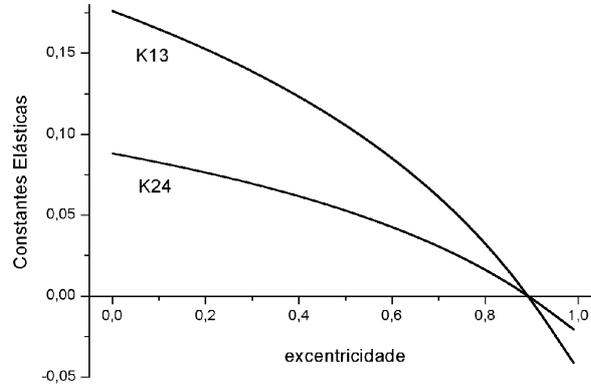


Figura 5.3: Constantes elásticas versus a excentricidade e do volume de interação elipsoidal. As constantes splay-bend e saddle-splay mudam de sinal para $e \gtrsim 0.9$, que corresponde à razão $a/b = 3$, para $\lambda = 1$ e $A = 10$.

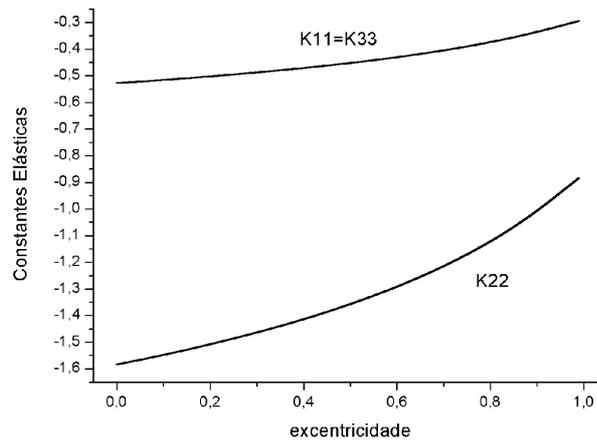


Figura 5.4: Constantes elásticas versus a excentricidade e do volume de interação elipsoidal. As constantes elásticas de volume são funções crescentes mas negativas para qualquer valor de e , para $\lambda = 1$ e $A = 10$.

5.2. Análise dos Resultados

não é uniforme, mas um estado distorcido. As moléculas, interagindo somente via potencial quadrupolar blindado, não tendem a ficar paralelas a uma direção comum (preferencial). A interação quadrupolar sozinha não descreve a fase nemática.

Na Fig. 5.5, temos o comportamento das constantes elásticas em função de λ/a , $e = 0.9$ e $A = 50a$. Neste caso, o limite de $r_{mol}(\theta) \rightarrow \infty$ não pode ser tomado. As constantes elásticas apresentam grandes variações quando λ muda de $\lambda = a$ para $\lambda = A$, ou seja, quando o valor do comprimento característico da blindagem muda de dimensão molecular para dimensão do volume de interação, para uma excentricidade fixa. Isto indica que quando $\lambda = A$, as constantes elásticas de volume não tendem a zero, mas permanecem negativas.

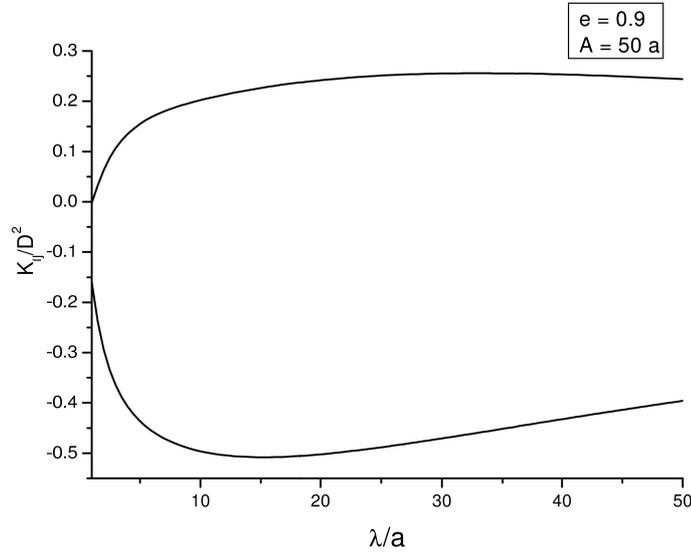


Figura 5.5: Constantes elásticas versus λ/a para $e = 0.9$ e $A = 50a$. Somente K_{13} e K_{11} são mostrados, respectivamente, porque $K_{11} = K_{33} = 3K_{22}$ e $K_{13} = K_{24}/2$.

5.2.4 Limite de $r \rightarrow \infty$

Para analisarmos o limite de $r \rightarrow \infty$, basta construir o gráfico $K \times A$. Como se espera os valores das constantes elásticas devem tender a um limite, pois o volume de interação para o caso elipsoidal (ou até para o caso esférico), não deve afetar moléculas muito distantes; neste limite constatamos que, da décima molécula em diante o potencial não é mais sentido, Fig. 5.6.

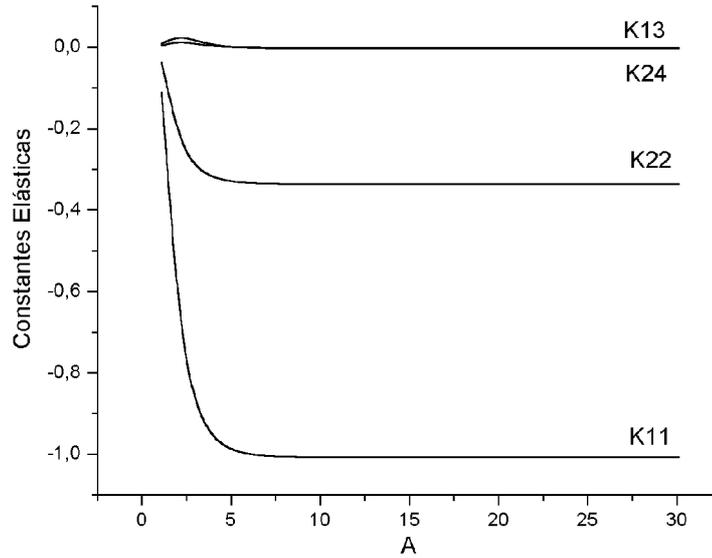


Figura 5.6: Constantes elásticas versus o raio de interação descrito por A , para mostrar que, valores acima de $A \gtrsim 10a$ as constantes tendem a valores fixos.

5.3 Conclusões

Neste trabalho encontramos uma expressão analítica para as constantes elásticas para o meio nemático, supondo que as moléculas interajam por meio de uma interação quadrupolar, com ou sem blindagem. Consideramos que o volume de interação limitado por duas superfícies elipsoidais concêntricas de raio interno r_{mol} e raio externo r_{vol} , desde que $r_{vol} \geq r_{mol}$, e a excentricidade e que controla a forma destas superfícies. No caso do potencial na forma simples, Eq. (5.52), todas as constantes são identicamente zero, como demonstrado em [5] usando o volume de interação da forma esférica. Este é um resultado esperado porque as forças intermoleculares de curto alcance devem ser consideradas. Para o potencial com blindagem, Eq. (5.2), todas as constantes elásticas de volume são funções crescentes da excentricidade, e negativas em toda extensão de valores significativos de e . As constantes elásticas ligadas à superfície (K_{13}) e (K_{24}), mudam de sinal na região onde a excentricidade é $e \approx 0.9$, isto é, para moléculas com forma mais realista. Isto indica que o estado fundamental da fase não é uniforme, mas um estado distorcido. A principal conclusão de nossa análise é que se o cristal líquido nemático é um material quadrupolar ferroelétrico, a interação quadrupólo-quadrupólo sozinha não favorece a fase nemática.

Capítulo 6

Apêndice

6.1 Análise Tensorial - Uma Breve Introdução

Para serem válidas as leis físicas, quando estão expressadas matematicamente, devem ser independentes dos sistemas de coordenadas. É justamente o estudo das conseqüências desse requisito que nos leva à *análise tensorial*, de grande emprego na teoria geral da relatividade, na geometria diferencial, na mecânica, na elasticidade, na hidrodinâmica, na teoria do eletromagnetismo e numerosos outros campos da ciência e da engenharia.

Num espaço tridimensional um ponto é representado por um conjunto de três números, chamados de *coordenadas*, determinados pela especificação de um dado sistema de coordenadas ou de um sistema de referência. Um ponto num espaço de N dimensões é, por analogia, um conjunto de N números designados por (x^1, x^2, \dots, x^N) onde $1, 2, \dots, N$ não são expoentes e sim índices, notação esta que se mostrará de grande utilidade. O fato de não podermos visualizar um ponto em espaços de mais de três dimensões nada tem a ver, naturalmente, com a sua existência[49].

6.1.1 Tensores em Espaços Amorfos

Sejam N variáveis x^1, x^2, \dots, x^N . Cada conjunto de N valores possíveis dessas variáveis é um ponto. As variáveis são denominadas coordenadas, e a totalidade dos pontos, correspondentes a todos os valores possíveis das coordenadas, é denominada um espaço N -dimensional. Outros nomes usuais são *variedades* ou *hiperespaço*,

indicando a mesma coisa, espaços *amorfos*.

O cálculo tensorial procura estabelecer uma linguagem matemática válida em qualquer sistema de coordenadas, e não em apenas um particular. Como se verá adiante, as equações expressas através de tensores gozam desta propriedade.

6.1.2 Tensores e Vetores

Sejam dois sistemas S e S' de coordenadas, completamente arbitrários, com coordenadas x^i e x'^i , onde i varia de 1 a N , num espaço N -dimensional. A relação entre S e S' é dada por relações do tipo

$$x'^i = F^i(x^j) \quad (6.1)$$

onde F^i é uma função unívoca, contínua, com derivadas contínuas, e nos intervalos de $i = 1, \dots, N$ e $j = 1, \dots, N$. Diferenciando a relação acima obtém-se:

$$dx^i = \sum_{j=1}^N \frac{\partial x^i}{\partial x'^j} dx'^j \quad (6.2)$$

Vamos adotar de ora em diante a *convenção de soma de Einstein* pela qual quando um índice é repetido duas vezes num mesmo termo de uma equação, entende-se que haja um somatório em todos os valores desse índice. Por exemplo, a equação acima ficará assim

$$dx'^i = \frac{\partial x'^i}{\partial x^j} dx^j \quad (6.3)$$

Índices repetidos, são denominados em português índices mudos. Introduzamos agora o símbolo δ_j^i denominado *delta de Kronecker*, que é definido por meio das seguintes relações

$$\delta_j^i = \begin{cases} 1 & \text{para } i=j, \\ 0 & \text{para } i \neq j. \end{cases}$$

Conforme está indicando sua notação, é um tensor misto de segunda ordem. Uma relação matemática bastante útil e que deriva da relação acima é a seguinte:

$$\frac{\partial x^i}{\partial x^j} = \delta_j^i \quad (6.4)$$

Da teoria da Análise Matemática vem imediatamente a seguinte relação

$$\frac{\partial x^i}{\partial x'^j} \frac{\partial x'^j}{\partial x^k} = \delta_k^i = \delta_{ki} \quad (6.5)$$

6.1.3 Vetor Contravariante

A Eq. (6.3) define como se transformam as componentes do vetor deslocamento (dx^i) entre dois pontos infinitesimalmente próximos. Todo conjunto de N quantidades V^i que se transformam de modo similar é denominado *conjunto de componentes de um vetor contravariante*, e a lei dessa transformação será, portanto

$$V'^i = \frac{\partial x'^i}{\partial x^j} V^j \quad (6.6)$$

6.1.4 Tensor Contravariante de 2ª Ordem

Todo conjunto T^{ij} de N^2 quantidade que se transformem de acordo com a relação

$$T'^{ij} = \frac{\partial x'^i}{\partial x^k} \frac{\partial x'^j}{\partial x^l} T^{kl} \quad (6.7)$$

é denominado conjunto de componentes de um tensor contravariante de 2ª ordem. Analogamente se definem tensores contravariantes de ordens superiores.

É óbvio que o vetor contravariante é um tensor contravariante de 1ª ordem; e, também, podemos definir o tensor contravariante de ordem zero, como sendo a quantidade ϕ que se transforma em ϕ' pela relação

$$\phi = \phi' \quad (6.8)$$

Dizemos, neste caso, que ϕ é *invariante* ou um *escalar*.

6.1.5 Vetor Covariante

Dado um invariante $\phi = \phi(x^i)$, ou seja, um invariante em cada ponto do espaço, porem uma função das coordenadas, da Análise Matemática vem a relação:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x'^i} = \frac{\partial \phi}{\partial x^j} \frac{\partial x^j}{\partial x'^i} \quad (6.9)$$

Não há dificuldade alguma em identificar o vetor $\partial\phi/\partial x^j$ com o gradiente da função ϕ . Todo conjunto de quantidades V^i que se transforme de acordo com a Eq. (6.9), ou seja

$$V'_j = \frac{\partial x^i}{\partial x'^j} V_i \quad (6.10)$$

é denominado “conjunto de componentes de um vetor covariante”. Para distinguir entre contravariância e covariância, adota-se a convenção de representar os índices superiores como sinal de contravariância, e inferiores como sinal de covariância.

6.1.6 Tensor Covariante de 2ª Ordem

Um conjunto de quantidades T_{ij} é denominado conjunto de componentes de um tensor covariante de 2ª ordem se a sua lei de transformação é dada por:

$$T'_{ij} = \frac{\partial x^k}{\partial x'^i} \frac{\partial x^l}{\partial x'^j} T_{kl} \quad (6.11)$$

Analogamente, se definem os tensores covariantes de 3ª ordem, etc. O tensor covariante de 1ª ordem, como se pode observar, é o vetor covariante. O invariante é um tensor covariante de ordem zero, analogamente. Ou seja, o invariante é ao mesmo tempo um tensor covariante e contravariante. O produto de um vetor covariante de componentes V_i por outro U_j é um tensor covariante de 2ª ordem, porem é bom lembrar que nem todo tensor covariante de 2ª ordem pode ser expresso pelo produto de dois vetores covariantes.

6.1.7 Tensores Mistos

Seja um vetor contravariante V_i e um outro vetor covariante U_j . O produto

$$T_j^i = V^i U_j \quad (6.12)$$

se transforma de acordo com a lei

$$T_j'^i = \frac{\partial x'^i}{\partial x^k} \frac{\partial x^l}{\partial x'^j} T_l^k \quad (6.13)$$

Dizemos que o conjunto T_j^i é um conjunto de componentes de um tensor misto de 2ª ordem. Analogamente, definem-se tensores de ordem superiores, m vezes covariante, n vezes contravariante, de modo que a ordem do tensor é $(m+n)$. Um exemplo de um tensor de 2ª ordem é a delta de Kronecker [50][51].

6.1.8 Os Tensores de Permutação - Levi-Civita

Definamos ϵ_{ijk} pelas relações abaixo

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{para } ijk \text{ igual a } 123, 312, 231, \\ -1 & \text{para } ijk \text{ igual a } 213, 132, 321, \\ 0 & \text{para } ijk \text{ igual ao resto.} \end{cases}$$

Os símbolos ϵ_{ijk} e ϵ^{ijk} chama-se símbolos de permutação num espaço tridimensional. Além disso, se definirmos

$$\epsilon_{ijk} = \frac{1}{\sqrt{g}} e_{ijk}, \quad \epsilon^{ijk} = \sqrt{g} e^{ijk} \quad (6.14)$$

poderemos mostrar que ϵ_{ijk} e ϵ^{ijk} são, respectivamente, tensores covariantes e contravariantes, chamados *tensores de permutação* num espaço tridimensional, ou *tensor de Levi-Civita*. Definimos como $g = |g_{pq}|$ o determinante dos elementos g_{pq} , onde as quantidades g_{pq} são os componentes de um tensor covariante de ordem dois chamado *tensor métrico* ou *tensor fundamental*. É possível a generalização para espaços de mais dimensões.

6.1.9 Tensores Simétricos e Anti-Simétricos

Dizemos que um tensor é *simétrico* em relação a dois índices¹ se seus componentes permanecem inalterados depois de uma troca dos índices entre si. Assim, se $A_{lm}^{ijk} = A_{lm}^{jik}$ o tensor é simétrico em i e j .

Se um tensor é simétrico em relação a dois índices quaisquer, ele é chamado de *simétrico*. Um tensor é dito *anti-simétrico* em relação a dois índices se seus componentes mudam de sinal quando se trocam entre si os referidos índices. Assim, se $A_{lm}^{ijk} = -A_{lm}^{jik}$ o tensor é anti-simétrico em i e j .

6.1.10 Operações Fundamentais com Tensores

Adição

A *soma* de dois ou mais tensores da mesma ordem e tipo², é também um tensor da mesma ordem e tipo. Assim, se A_k^{ij} e B_k^{ij} são tensores, temos $C_k^{ij} = A_k^{ij} + B_k^{ij}$, que é também um tensor. A soma de tensor é comutativa e associativa.

Subtração

A *diferença* de dois tensores de mesma ordem e tipo é também da mesma ordem e tipo. Assim, se A_k^{ij} e B_k^{ij} são tensores, então $D_k^{ij} = A_k^{ij} - B_k^{ij}$ é também um tensor.

Multiplicação Exterior

O produto de dois tensores é um tensor cuja ordem é a soma das ordens dos tensores dados. Este produto que envolve multiplicação ordinária dos componentes do tensor chama-se *produto exterior*. Por exemplo, $C_{lm}^{ijk} = A_l^{ij} B_m^k$ é o produto exterior de A_l^{ij} e B_m^k . Note-se entretanto, que nem todo tensor pode ser escrito como um produto de dois tensores de ordem mais baixa. Por isso, nem sempre é possível a divisão de tensores.

Contração

Se colocarmos um índice contravariante igual a um índice covariante teremos, de acordo com a convenção de soma, que efetuar um somatório sobre os índices iguais.

¹Isto é, tanto contravariante quanto covariante.

²Isto é, o número de índices contravariante e covariantes são iguais.

Esta soma resultante é um tensor de ordem duas unidades a menos que o tensor original. Esse processo é chamado *contração*. Por exemplo, no tensor de quinta ordem A_{lm}^{ijk} , fazendo $k = m$, obtemos $A_{lm}^{ijk} \Rightarrow B_l^{ij}$ um tensor de terceira ordem.

Multiplicação Interior

Se fizermos um produto exterior de dois tensores seguido de uma contração, obteremos um novo tensor chamado *produto interior* dos tensores dados. Esse processo chama-se *multiplicação interior*. A multiplicação interior e a exterior são comutativas e associativas.

Lei do Quociente

Supondo que não sabemos se uma quantidade X é um tensor ou não. Se um produto interior de X com um tensor qualquer, for um tensor, então X é um tensor também. Esta é a *lei do quociente*[49].

Referências Bibliográficas

- [1] F. C. Frank, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958). 7
- [2] J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **54**, 337 (1971); *J. Chem. Phys.* **56**, 5527 (1972). 7, 33, 36
- [3] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **56**, 6189 (1997). 7
- [4] P. I. C. Texeira, V. M. Pergamenschick, and T. J. Sluckin, *Mol. Phys.* **80**, 1339 (1993). 7
- [5] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, (World Scientific, Singapore, 2001). 7, 31, 32, 33, 36, 41, 45, 49, 58, 62
- [6] G. Vertogen, *Physica A* **117**, 227 (1983). 7, 31
- [7] G. Barbero, L. R. Evangelista, M. Giocondo, and S. Ponti, *J. Phys. II (France)* **4**, 1519 (1995). 7, 8
- [8] I. Hibler, H. Mukai, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **58** 3245 (1998). 7, 8
- [9] I. Hibler, L. R. Evangelista, and A. J. Palangana, *Nuovo Cimento D* **18**, 33 (1996). 7
- [10] P. A. Castro, A. J. Palangana, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **60**, 6195 (1999). 7
- [11] G. Barbero and R. Barberi, *Physics of Liquid Crystalline Materials*, edited by I. C. Khoo and F. Simoni, (Gordon and Breach, New York, 1993). 8

- [12] G. Durand, *Physica A* **163**, 94 (1990). 8
- [13] R. Evans and T. J. Sluckin, *Mol. Phys.* **40**, 413 (1980). 8
- [14] T. J. Sluckin, *Mol. Phys.* **43**, 817 (1981). 8
- [15] M. A. Osipov and T. J. Sluckin, *J. Phys. II (France)* **3**, 793 (1993). 8
- [16] M. A. Osipov, T. J. Sluckin and S. J. Cox, *Phys. Rev. E* **55**, 464 (1997). 8
- [17] G. Barbero, L. R. Evangelista and S. Ponti, *Phys. Rev. E* **54**, 4442 (1996). 9, 57, 58
- [18] K. J. Laidler and J. H. Meise, *Physical Chemistry*, (Houghton Mifflin Company, Bostan, NY, 1999). 10
- [19] H. Macedo, *Dicionário de Física Ilustrado*, (Editora Nova Fronteira S.A, RJ, 1976). 10, 11, 19
- [20] R. Macdonald, *Liquid Crystals - Fascinating State of Matter or "Soft is Beautiful"*, (Optical Institute of the Technical University of Berlin, Berlin, Germany). 11
- [21] P. W. Atkins and J. DePaula, *Physical Chemistry*, (University Press, Oxford, 1979-2002). 11
- [22] C. A. Croxton, *Introdution to Liquid State Physics*, (J. W. Arrowsmith Ltda, Bristol, England, 1975). 11
- [23] R. H. Petrucci and W. S. Harwood, *Physical Chemistry*, (Macmillan Publishing Company, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993). 11
- [24] I. A. Shanks, *Com. Phys.* **23**, 65 (1982). 15
- [25] T. Geelhaar, *Liq. Crys.* **24**, 91 (1998). 15
- [26] R. Eidenschink, *Mol. Crys. Liq. Crys.* **123**, 57 (1985). 15
- [27] M. Kreuzer, T. Tschudi and R. Eidenschink, *Mol. Crys. Liq. Crys.* **223**, 219 (1992). 16

- [28] M. Giocondo, I. Lelidis, I. Dozov and G. Durand, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **5**, 227 (1999). 16
- [29] J. L. Billeter and R. A. Pelcovits, *Liq. Crys.* **27**, 1151 (2000). 16
- [30] J. H. Kim, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Nature*. **420**, 159 (2002). 16
- [31] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, (Taylor and Francis, London, 1997). 17
- [32] R. Eidenschink, *Mol. Crys. Liq. Crys.* **330**, 327 (1999). 17
- [33] J. W. Goodby, *Liq. Crys.* **24**, 25 (1998). 17
- [34] F. Barmes, *Computer Simulation of Confined and Flexoelectric Liquid Crystalline Systems*, (Tese de Doutorado, Sheffield, 2003). 17, 18
- [35] J. P. Hansen and I. R. Mc-Donald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, NY, 1986). 18
- [36] J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587 (1976). 18
- [37] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949). 18
- [38] G. R. Luckhurst and G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, (Academic Press, NY, 1979). 19, 20, 21
- [39] P. Padilla and E. Velasco, *J. Chem. Phys.* **106**, 10299 (1997). 19
- [40] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, (Cambridge University Press, 1992). 20
- [41] A. Guinier, *The Structure of Matter*, (Edward Arnold Ltd, 1984). 20
- [42] R. L. Humphries, P. G. James and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* **68**, 1031 (1971). 21
- [43] P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, (McGraw-Hill Book Company, NY, 1953). 23
- [44] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, (Editora da USP, São Paulo, 1999). 27

Referências Bibliográficas

- [45] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1974). 28, 29, 31
- [46] L. D. Landau and E. M. Lifchitz, *Théorie des Champs*, (Mir, Moscou, 1976). 47
- [47] G. Barbero and R. Barberi, *Physics of Liquid Crystalline Materials*, (Edited by I. C. Khoo and F. Simoni, Gordon and Breach, New York, 1993). 47
- [48] P. G. de Gennes, *Phys. Lett. A* **30**, 454 (1969). 47, 50
- [49] M. R. Spiegel, *Análise Vetorial*, (Editora Sedegra, Rio de Janeiro, RJ, 1961). 63, 69
- [50] J. L. Syng and A. Schild, *Tensor Calculus*, (Dover Publications, Inc. New York, N.Y. 1978). 67
- [51] M. S. Berman and F. M. Gomide, *Cálculo Tensorial and Relatividade Geral - Uma Introdução*, (Ed. Albert Einstein, Curitiba, 1986). 67