



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***

Análise da Estabilidade das Distorções
Periódicas em Cristais Líquidos Nemáticos na
presença de Campos Externos e Termos
Elásticos de Superfície.

Ney Sodre dos Santos
Orientado por Luiz Roberto Evangelista

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

29 de Maio de 2006.

Sumário

1	Introdução	7
2	Teoria elástica para cristais líquidos nemáticos	10
2.1	Generalidades sobre os cristais líquidos	10
2.2	Caracterizando os Cristais Líquidos	13
2.3	Fases	14
2.3.1	Fase Nemática	15
2.3.2	Fase Colestérica	16
2.3.3	Fase Esmética	17
2.4	Parâmetro de Ordem	
	Orientacional em Meios Nemáticos	17
2.4.1	Parâmetro de Ordem Microscópico	18
2.4.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	21
2.5	Elementos de Teoria Elástica: Elasticidade de Frank	22
2.5.1	Densidade de Energia Elástica	22
2.6	As Deformações	26
3	Propriedades de Superfície de Cristais Líquidos Nemáticos	29
3.0.1	Ancoramento	29
3.1	A Função Energia de Ancoramento	30
3.2	Configuração de Equilíbrio em Situações de Ancoramento Forte e Fraco.	32
3.3	Método das Constantes de Integração.	34
3.4	Transição de Fréedericksz na situação de Ancoramento Forte .	39
3.5	Transição de Fréedericksz na situação de Ancoramento Fraco .	41
4	Deformações Periódicas em Cristais Líquidos Nemáticos	44
4.1	A Densidade de Energia Elástica	45
4.1.1	Configuração Uniforme Planar	47
4.1.2	Análise Linear	50
4.1.3	Instabilidade Periódica	52

4.2	Dependência com o ângulo do diretor	54
4.2.1	Análise linear da estabilidade	56
5	Deformações Periódicas: Efeito do Campo Externo	61
5.1	Efeito do Campo Magnético	61
5.2	Espessura Crítica na Ausência de Campo	64
5.3	Efeito de um Campo Externo	67
6	Conclusões	75

“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

A Deus sem O qual seria impossível chegar até aqui.

À minha família, pelo apoio emocional dado em momentos muitos peculiares.

Ao professor Luiz Roberto Evangelista, pela orientação e paciência durante o período deste trabalho.

Ao Professor Mauro Luciano Baesso, sem o qual está caminhada não teria começado.

A Akiko Nisida e Maria Casagrande, pela amizade construída neste período de mestrado.

Cito ainda alguns colegas: Fernando Carlos Messias Freire, César Augusto Refosco Yednak, Manoel Messias Alvino de Jesus, Kleber Antonio Peres Prudêncio e muitos outros que não estão descritos nestas poucas linhas.

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

RESUMO

A influência dos termos elásticos de superfície e de um campo externo, no surgimento de estruturas periódicas no meio nemático, é investigada. Particular ênfase é dada ao estudo da estabilidade dessas estruturas, que é desenvolvido por meio do método das constantes de integração. Nesse método, as soluções gerais que determinam o perfil de equilíbrio do campo do diretor são linearizadas em torno da solução que corresponde ao estado inicial uniforme, não distorcido. O surgimento das instabilidades é investigado a partir da análise da positividade da forma quadrática que define a densidade de energia elástica do sistema, que consiste de uma célula nemática em forma de fatia de espessura d , limitada por duas superfícies planas. A análise revela a existência de uma espessura crítica separando o alinhamento uniforme do alinhamento periodicamente distorcido, estendendo resultados anteriormente estabelecidos na literatura ao incorporar, a essa espessura crítica, a dependência com o ângulo do diretor e com o campo externo.

ABSTRACT

The influence of surface-like elastic terms and the external field on the formation of periodic structures in a nematic medium is analyzed. Particular emphasis is given to the study of the stability of these structures. This study is carried out by means of the method of integration constants. In this method, the general solutions determining the profile of the director field are linearized around the initial uniform, non-distorted state. The arising of the instabilities is investigated by investigating the positivity of the quadratic form that defines the elastic energy density of the system, which consists in a sample in the shape of a slab of thickness d . The analysis indicates the existence of critical thickness separating the uniform from the periodically distorted alignment, and extends previous results by incorporating, to the critical thickness, the dependence on the tilt angle and on the external field.

Capítulo 1

Introdução

A possibilidade de deformações periódicas em cristais líquidos nemáticos vem sendo analisada já há um bom tempo, e notadamente a partir do trabalho pioneiro de Lonberg e Meyer [1]. Em sua análise, a célula nemática com orientação planar foi submetida a um campo magnético externo cuja direção era perpendicular àquela da orientação inicial. Como resultado, eles mostraram que se o valor da constante de *twist*, K_{22} , for menor do que um certo valor crítico, o campo magnético pode induzir uma deformação periódica, em vez de uma deformação usual, não-periódica. Este tipo de problema é muito importante e vem sendo analisado por diferentes autores ao longo dos anos [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Deformações periódicas em células nemáticas híbridas, na ausência de campos elétricos ou magnéticos, por exemplo, foram consideradas por Strigazzi e colaboradores [4, 5, 6]. Em todos os casos mencionados, um campo externo, elétrico ou magnético, é o responsável pela instabilidade periódica. Recentemente, no entanto, Pergamenshick [8, 9] investigou a possibilidade do surgimento de deformações planares periódicas em amostras planarmente orientadas como consequência da ação dos termos de superfície presentes na densidade de energia livre de Frank. Ele mostrou que se a constante elástica de *saddle-splay*, K_{24} , for suficientemente grande, o estado fundamental de uma amostra nemática, limitada por superfícies cujos eixos fáceis são planares, pode ser periodicamente deformado.

Esse mesmo problema foi posteriormente reconsiderado por Barbero e colaboradores [10] por meio de uma análise bastante simples da estabilidade da solução periódica. O método consiste em encontrar a matriz que caracteriza a energia total em termos das constantes de integração da solução linearizada do problema variacional. Como no estado não deformado todas as constantes de integração se anulam, a energia total nesse caso é nula. Assim sendo, a análise da estabilidade da solução não deformada se reduz ao estudo do sinal dos determinantes dos menores principais da matriz que corresponde à

forma quadrática da energia total da amostra nemática. Com essa análise, eles também foram capazes de prever a existência de uma espessura crítica abaixo do qual as deformações periódicas são favorecidas.

Num trabalho posterior, Barbero e colaboradores [11] voltaram ao problema, mas agora considerando o papel do ângulo de inclinação para surgimento de deformações periódicas. Assim, uma amostra uniformemente orientada, no plano, sofre uma perturbação perpendicular a esse plano. Uma análise da estabilidade da solução uniforme é novamente desenvolvida e fornece um quadro bastante detalhado de como podem surgir, no meio nemático, distorções periódicas espontâneas, isto é, na ausência de campos aplicados.

Neste trabalho, é abordada a influência do termo de superfície na energia livre nas distorções periódicas através de um simples modelo de análise da estabilidade. Para isto, considera-se uma amostra de cristal líquido nemático em forma de *slab* de espessura d com o diretor da amostra, \mathbf{n} , no plano xz , e admite-se a presença de termos de superfície na energia livre de Frank. A análise é feita para dois casos distintos. Primeiramente, é estudada a formação de distorções espontâneas periódicas devidas ao termo de *saddle-splay*, usando-se a aproximação $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Nesse caso, consegue-se determinar uma espessura crítica d_c , tal que para $d < d_c$, a distorção periódica é favorecida. Em uma segunda análise é estudado o problema com um campo magnético \mathbf{H} aplicado à amostra, causando instabilidades periódicas no meio. Para isto, novamente usamos a aproximação de isotropia elástica e espera-se obter uma espessura crítica; após a obtenção desta espessura crítica é efetuada uma análise gráfica do comportamento de d_c com alguns dos seus parâmetros de dependência.

A dissertação está ordenada da seguinte forma: no capítulo (2) é apresentado um breve histórico sobre os cristais líquidos nemáticos, bem como algumas de suas propriedades gerais. São abordadas também as principais características das fases líquido cristalinas, o parâmetro de ordem orientacional escalar e tensorial são obtidos com uma razoável riqueza de detalhes. Por fim, são utilizados elementos de teoria elástica para se obter a densidade de energia elástica de Frank e as constantes relacionadas com as deformações de volume são brevemente abordadas. Para uma visão mais detalhada dos assuntos abordados neste capítulo é recomendada a leitura das obras citadas nas referências [12, 13, 14, 15].

No capítulo (3) é analisado o efeito, na densidade de energia, da presença de uma superfície limitando a amostra nemática e sua conseqüência nas propriedades dos cristais líquidos nemáticos, o conceito de energia de ancoramento é apresentado e algumas formas para a energia de superfície são propostas e discutidas em uma perspectiva macroscópica. O problema da transição de Fréedericksz é discutido nas situações de ancoramento forte

e fraco. É apresentado neste capítulo o método das constantes de integração que será de suma importância para o desenvolvimento dos próximos capítulos.

No capítulo (4), uma rerepresentação da análise utilizando o método das constantes de integração será efetuada com um duplo propósito. O primeiro é o de apresentar o método de análise da estabilidade da fase não-deformada frente às perturbações indutoras de deformações periódicas. O segundo é a apresentação das condições sob as quais se formam as soluções. Esses resultados estabelecem a linguagem e o ponto de partida para as análises que serão desenvolvidas no próximo capítulo.

Por fim, no capítulo (5) o papel de um campo externo constante na formação de estruturas periódicas na amostra nemática é investigado. A análise se desenvolve usando o formalismo apresentado nos Capítulos precedentes e ao longo das mesmas linhas. O objetivo é investigar a eventual existência de uma espessura crítica para a formação de estruturas periódicas e determinar a dependência da espessura crítica com o campo.

Capítulo 2

Teoria elástica para cristais líquidos nemáticos

Neste capítulo, faremos uma breve introdução às propriedades gerais dos cristais líquidos. Abordaremos algumas das principais características de suas fases. Os parâmetros de ordem escalar e tensorial também serão apresentados. Enfatizaremos a fase nemática, e a possibilidade de tratá-la como um contínuo do ponto de vista elástico. A teoria da elasticidade, aplicada aos cristais líquidos, será utilizada para a obtenção da densidade de energia elástica de Frank.

2.1 Generalidades sobre os cristais líquidos

O estudo dos cristais líquidos começou em 1888 com um botânico austríaco chamado Friedrich Reinitzer, cujo principal interesse era investigar a função do colesterol nas plantas, que até então não era conhecida [16]. Reinitzer descobriu que uma mistura orgânica que estava estudando, posteriormente chamada de benzoato de colesterila, tinha dois pontos distintos de fusão. Em seus experimentos, Reinitzer aumentou a temperatura de uma amostra sólida e observou que, quando aquecida, a substância fundia-se a $145^{\circ}C$, formando um líquido leitoso, e a $179^{\circ}C$ esse líquido tornava-se transparente. Quando a substância era resfriada o processo contrário ocorria. Por este motivo, os trabalhos de Reinitzer são os primeiros dedicados aos *cristais líquidos*. Reinitzer é freqüentemente creditado como descobridor de uma nova fase da matéria – a fase líquido cristalina.

A característica diferenciada do estado líquido cristalino é a tendência das moléculas apontarem ao longo de um eixo comum, chamado de diretor. Esta característica contrasta com as moléculas na fase líquida, pois as moléculas

Cristais Líquidos Termotrópicos

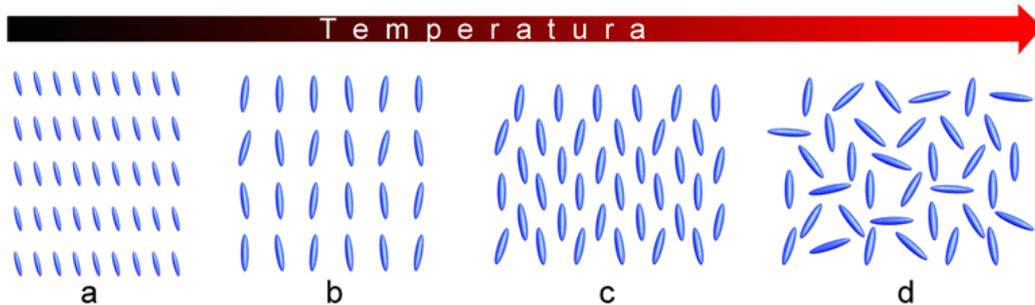


Figura 2.1: Transição de fase devido ao aumento da temperatura para cristais líquidos nemáticos. *a)* cristal, *b)* esmético, *c)* nemático e *d)* líquido.

na fase líquida não possuem uma ordem orientacional intrínseca. No estado sólido, as moléculas são altamente ordenadas e possuem pouca liberdade translacional. A característica de ordem orientacional dos cristais líquidos determina que ele esteja entre a tradicional fase sólida e a fase líquida e esta é a origem do termo estado mesogênico, usado de forma sinônima para com o estado líquido cristalino. Observe o alinhamento médio das moléculas para cada fase na seguinte figura (2.2).

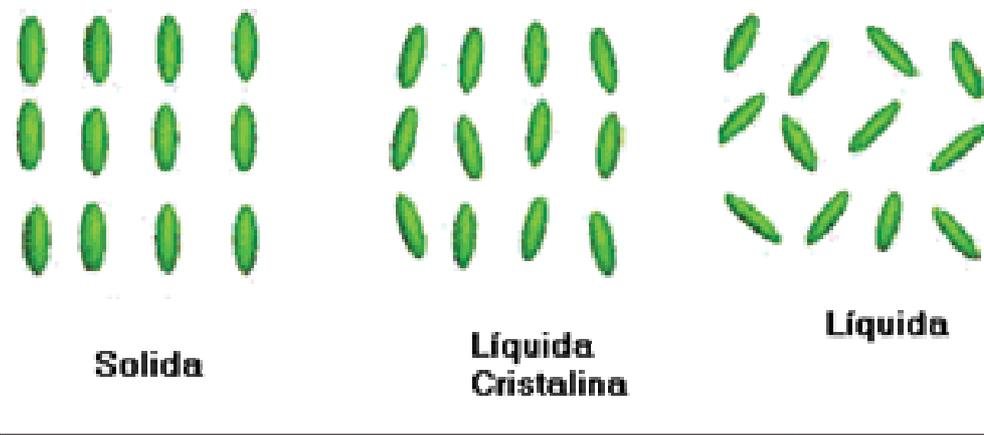


Figura 2.2: Alinhamento das moléculas na fase: sólida, líquida cristalina e líquida.

Desta forma, é algumas vezes difícil determinar se um material está no estado de cristal ou no estado líquido cristalino, em vez de passar diretamente da fase sólida (materiais cristalinos manifestam ordem periódica de longo alcance em três dimensões) para a fase líquida (por definição, um

líquido isotrópico não possui nenhuma ordem orientacional) quando aquecidas, substâncias como, por exemplo, o benzoato de colesterila, passam por uma fase intermediária *líquido-cristalina*; essa 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. Estas fases entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico², mostrada na Fig. (2.1), que não são tão ordenadas como um sólido, mas têm algum grau de alinhamento, são justamente chamada de mesofases ou fases líquido-cristalinas [19, 20, 21]. Materiais líquidos cristalinos são únicos em suas propriedades e usos. Desde sua descoberta em 1888, o cristal líquido vem sendo estudado. Como conseqüência, os cristais líquidos, no desenvolvimento tecnológico, têm tido um importante papel em muitas áreas da ciência e da engenharia. Aplicações para este tipo especial de material estão sendo descobertas e continuam fornecendo soluções efetivas para muitos problemas especiais. Como termômetros de cristais líquidos, cristais líquidos chirais (colestérico) refletem a luz com um comprimento de onda igual ao *pitch* e por causa desta dependência com a temperatura a cor refletida também é dependente com a temperatura. As aplicações mais importantes destes termômetros têm sido na medicina e na eletrônica, devido à sensibilidade deles.[22] A aplicação mais comum dos cristais líquidos na tecnologia são os mostradores de cristais líquidos (liquid crystal displays (LCDs)). Este campo tem crescido em uma indústria multi-bilionária de dólares, e muitas descobertas significantes tanto relacionadas às suas propriedades quanto às novas aplicações têm sido feitas. 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 usualmente observados em compostos orgânicos, possuem 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].

¹Anisotropia é a característica de um meio no qual suas propriedades variam dependendo da direção em que são observadas, ou seja, da direção em que são medidas. Nos cristais líquidos, tal característica é imposta tanto ao alinhamento, quanto à forma das moléculas. Exceção feita para os do sistema cúbico, os cristais líquidos são sempre anisotrópicos. Os líquidos não apresentam, em geral, anisotropia e os gases jamais a possuem [17, 18].

²Propriedade de uma substância em que as características físicas, ou físico-químicas, são independentes 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 [17, 18].

2.2 Caracterizando os Cristais Líquidos

Os seguintes parâmetros descrevem a estrutura líquido cristalina:

- Ordem Posicional
- Ordem Orientacional

Cada um destes parâmetros descreve a medida em que a amostra de cristal líquido está ordenada. A ordem posicional refere-se à medida para a qual uma média molecular ou um grupo de moléculas mostra simetria translacional (como exibem materiais cristalinos). Ordem orientacional, como discutido acima, representa uma medida da tendência das moléculas de alinharem-se ao longo do diretor em uma base de longo alcance [36]. Este quarto estado da matéria geralmente é caracterizado por possuir ordem orientacional e ordem posicional fraca, e por apresentar várias propriedades físicas de cristais, mas apresenta também fluidez que é uma característica da fase líquida. Se as transições entre as fases forem determinadas por meio da variação de temperatura, eles serão chamados de *cristais líquidos termotrópicos*. Por outro lado, se essas transições de fases forem observadas variando-se a concentração dos diferentes componentes, serão chamados de *cristais líquidos liotrópicos*. Os termotrópicos são usados principalmente em aplicações tecnológicas, enquanto 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. (2.3) mostramos a 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.

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 características físicas que não aparecem em líquidos simples, como, por exemplo, elasticidade e torque friccional (viscosidade rotacional) agindo estaticamente e dinamicamente nas deformações de sua estrutura física, respectivamente.

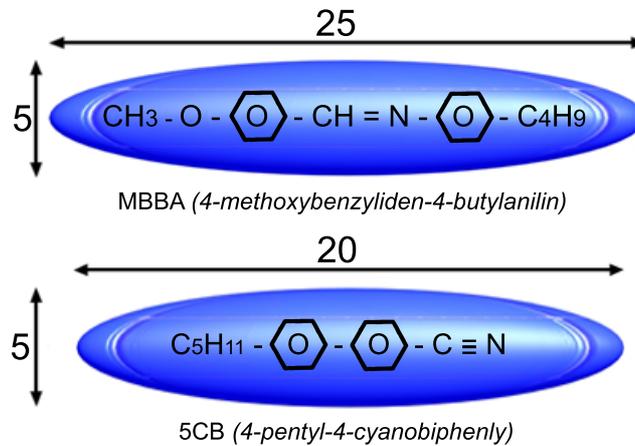


Figura 2.3: Representação química para os compostos MBBA e 5CB. Os números indicam as dimensões em angstroms.

2.3 Fases

O estado líquido cristalino é uma fase da matéria observada entre a cristalina (sólido) e o estado isotrópico (líquido). Há muitos tipos de estados líquidos cristalinos, dependendo de como está o ordenamento na matéria. Substâncias que formam o cristal líquido são freqüentemente compostas por moléculas longas, como já foi previamente mencionado. Em uma fase líquida normal, as moléculas estão orientadas de uma forma aleatória, como exemplificado na Fig. (2.1d). A fase líquido-cristalina, por contraste, exhibe alguma ordem molecular, e assim podemos dividi-la em três categorias: nemática, esmética e colestérica. Esta divisão do cristal líquido em três classes, baseadas em suas propriedades estruturais, foi primeiramente proposta por G. Friedel(1922) [24]. Algumas mesofases de moléculas calamíticas estão esquematicamente mostradas na Fig. (2.4). No caso mais simples, as moléculas possuem somente ordem de longo alcance orientacional, mas nenhuma ordem posicional.

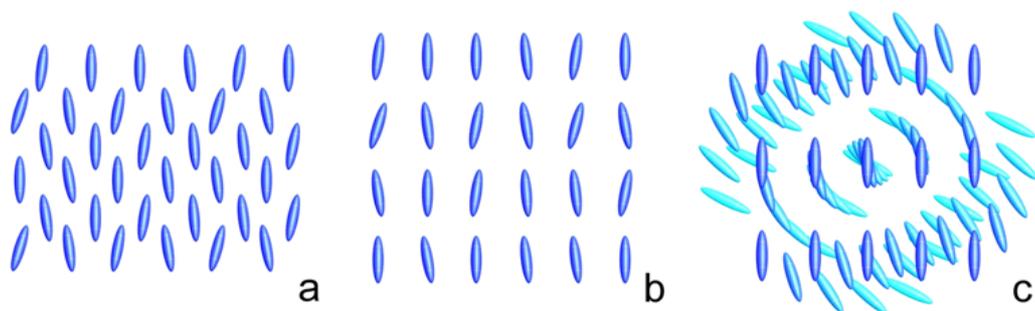


Figura 2.4: Fases: *a*) nemática, *b*) esmética e *c*) colestérica. Na fase colestérica, cada tom de cor simboliza uma camada.

2.3.1 Fase Nemática

A fase líquida cristalina nemática é caracterizada pelas moléculas que não possuem ordem posicional mas tendem a apontar na mesma direção (ao longo da direção do diretor). Na figura (2.5), observe que as moléculas apontam verticalmente mas estão dispostas sem qualquer ordenamento particular.

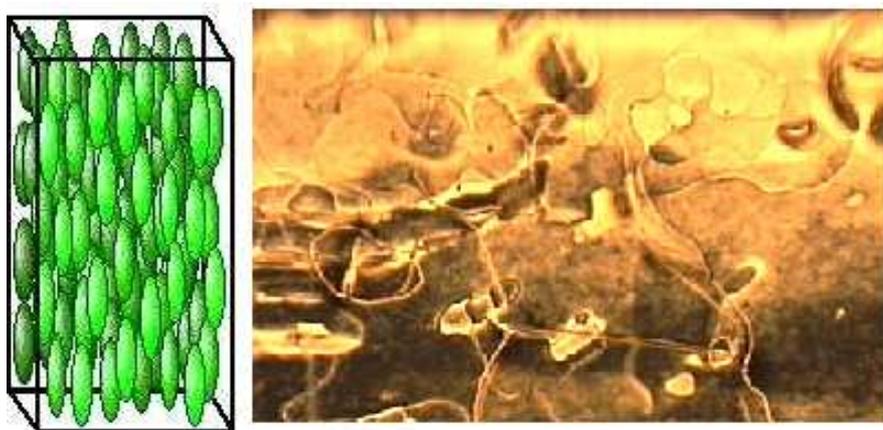


Figura 2.5: Representação esquemática da fase nemática (a esquerda) e uma foto de um cristal líquido nemático (a direita).

Na fase *nemática* líquido-cristalina, Fig. (2.4)a, as moléculas estão alinhadas ao longo de um eixo, ou de uma direção preferencial. O nome nemático (do grego $\nu\epsilon\mu\omicron\sigma$ = linha) diz respeito a texturas na forma de linhas, observadas sob microscópio de luz polarizada. Grande parte das fenomenologias de interesse dos cristais líquidos envolve a geometria e a dinâmica do eixo preferencial; desta forma, é útil introduzir um campo vetorial \mathbf{n} , este campo caracteriza sua orientação local, ou seja, a direção de alinhamento preferido

pelas moléculas é descrita por este campo vetorial e este campo vetorial é chamado de diretor. Já que sua magnitude não tem nenhum significado distinto, este é tomado como sendo unitário. 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.

2.3.2 Fase Colestérica

A fase líquida cristalina colestérica (ou nemática colestérica) é tipicamente composta de moléculas nemáticas mesogênicas contendo um centro chiral que produz forças intermoleculares que favorecem o alinhamento entre as moléculas em um leve ângulo uma da outra. Isto produz a formação de uma estrutura que pode ser vista como um empilhamento de camadas com o diretor em cada uma delas girado com relação à de cima e à de baixo. Nesta estrutura, o diretor na prática forma uma estrutura helicoidal contínua sobre a camada normal, como ilustrado nas figuras (2.6) e (2.7). Se um cristal líquido nemático é feito de moléculas chirais³, um cristal líquido colestérico⁴ é obtido, (Fig. 2.4c). Localmente, não podem ser distinguidos colestéricos de nemáticos, mas a orientação preferida forma uma estrutura helicoidal, com o eixo helicoidal perpendicular ao diretor.

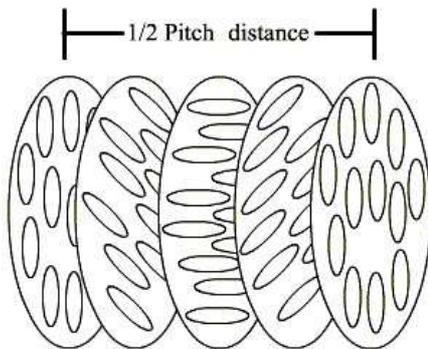


Figura 2.6:
Cama-
das
giradas

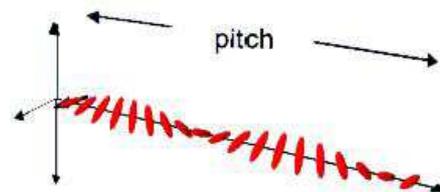


Figura 2.7: Estrutural helicoidal

³As moléculas que diferem da sua imagem no espelho.

⁴De acetato de colesterol, o primeiro deste tipo.

2.3.3 Fase Esmética

Na fase *esméctica* (do grego $\sigma\mu\epsilon\gamma\mu\alpha$ = sabão), Fig. (2.4b), 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 eixo longo. Moléculas nesta fase apresentam um grau de ordem translacional que não está presente no nemático. No estado esmético, as moléculas mantêm a ordem orientacional geral dos nemáticos, mas também tendem a alinhar-se nas camadas ou planos. O movimento é restrito a estes planos. O aumento da ordem significa que o estado esmético é mais “como sólido” do que o nemático.

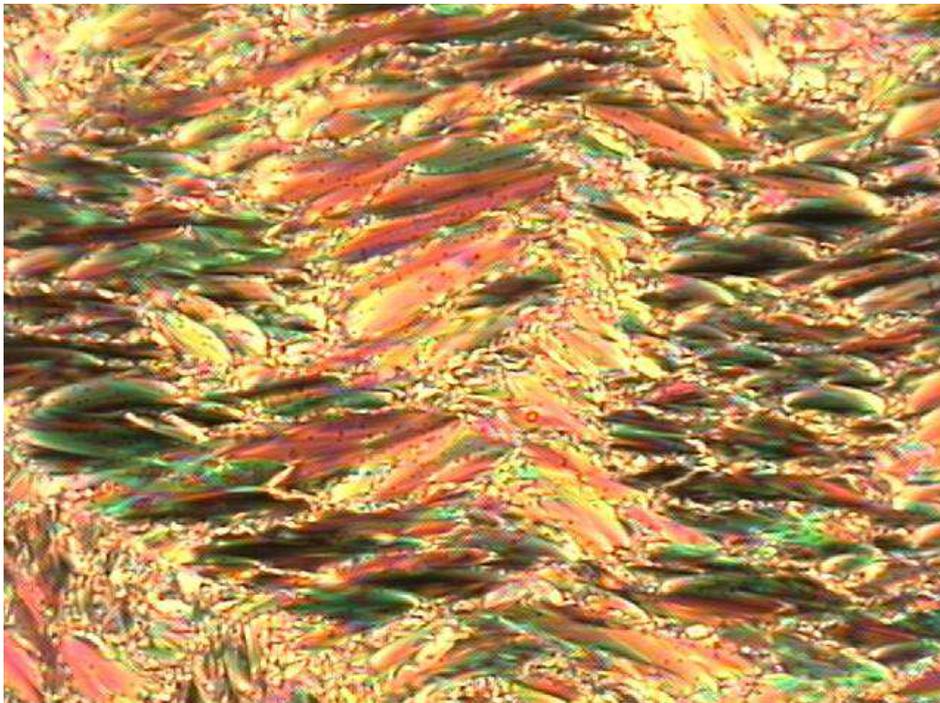


Figura 2.8: Foto de uma fase esmética.

2.4 Parâmetro de Ordem Orientacional em Meios Nemáticos

Para o estudo da orientação molecular em meios nemáticos, é necessário estabelecer um modelo de simetria e de comportamento para essas moléculas. Como visto anteriormente, as moléculas de um cristal líquido nemático possuem a forma alongada, como se fossem bastões rígidos. Portanto, é perfeitamente possível abordar esse caso através de uma simetria cilíndrica, na qual os centros de massa das moléculas estão dispostos aleatoriamente, mas mantêm um relevante grau de alinhamento. Posto isto, iremos abordar o parâmetro de ordem que pode ser definido para descrever o grau de ordenamento nestes cristais líquidos nemáticos, tanto macroscópica, quanto microscopicamente.

2.4.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

Para o estudo da ordem microscópica nos Cristais Líquidos, tomemos que a energia de interação molecular responsável pela fase é tal que tende a alinhar as moléculas ao longo do eixo molecular paralelo ao diretor \mathbf{n} , que é dado pela média estatística da direção \mathbf{a} de cada molécula, coincidindo com o eixo z , no sistema cartesiano. Os materiais são tais que:

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

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

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

é chamado de *parâmetro de ordem escalar* e pode ser usado para descrever os graus de ordem na fase nemática. Na fase isotrópica, $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle = 1/3$, portanto $S = 0$. Na fase nemática perfeita, $\mathbf{n} = \mathbf{a}$, $S = 1$.

As moléculas na fase nemática estão livre para se moverem em todas as direções, como em um líquido comum. Entretanto, permanecem orientadas em torno de uma direção preferencial. Esta direção é representada pelo vetor unitário $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, como já visto, chamado de *diretor* da fase nemática. Consideremos também \mathbf{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 \mathbf{n} coincide com o eixo z do sistema cartesiano de referência, Fig. (2.9).

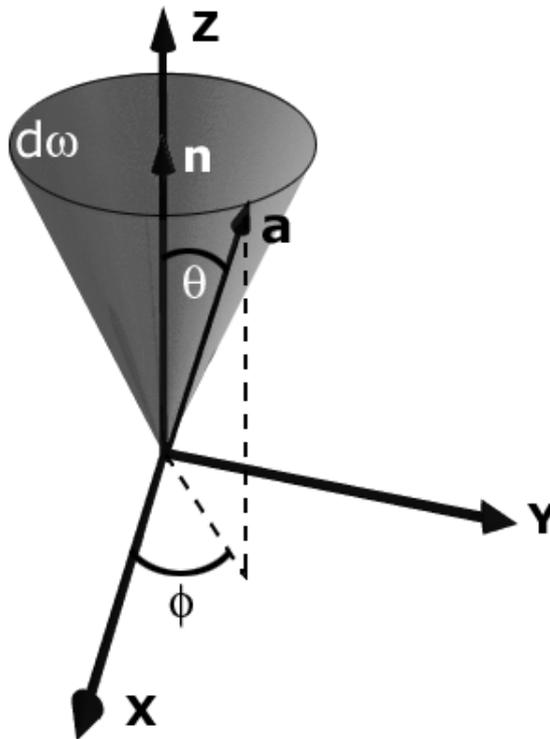


Figura 2.9: Representação cartesiana para o vetor \mathbf{n} , \mathbf{a} e o elemento de volume $d\omega$.

Desta maneira, vamos definir uma função f como sendo uma função distribuição, de tal forma que $f(\theta, \phi)d\Omega$ nos dê a probabilidade de que se encontrem moléculas na direção (θ, ϕ) , em função de um determinado ângulo sólido $d\omega$. Como a fase nemática possui uma simetria cilíndrica,

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

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

$$f(\theta) = f(\pi - \theta), \quad (2.3)$$

onde $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$, está de acordo com a equivalência mencionada. Por esse motivo, não é possível relacionar o parâmetro de ordem da fase no qual o sistema se encontra, com seu caráter dipolar. Logo, a solução foi definir esse parâmetro a partir das características quadrupolares do meio[25]. Ou seja,

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (2.4)$$

onde S define a média de alinhamento das moléculas e é conhecido como parâmetro de ordem escalar, e será empregado na abordagem microscópica dos problemas de ordenamento em meios nemáticos.

Quando analisamos a ordem orientacional em meios nemáticos, sabemos que

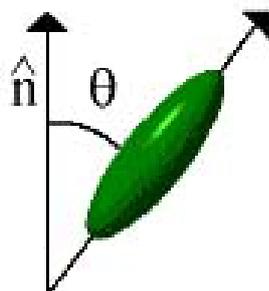


Figura 2.10: Onde θ é o ângulo entre o diretor e o eixo longo de cada molécula.

para $\theta = 0$ uma única direção será provável, ou seja, $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 1$. Nesse caso $S \approx 1$, representa uma orientação perfeita. Entretanto, o resultado é bem diferente quando analisamos amostras isotrópicas. Neste caso, as moléculas podem estar orientadas em qualquer direção. Tomemos agora

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

em que, $d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\phi$, é o elemento de ângulo sólido. Usando este fato na integral acima, teremos

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

aplicando este resultado na equação (2.4), obtemos que $S = 0$, representando uma desordem orientacional esperada na fase isotrópica.

2.4.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Sabe-se que cristais líquidos são substâncias anisotrópicas, portanto, é empregado o ferramental tensorial para representar grandezas físicas como índice de refração, susceptibilidade magnética ou susceptibilidade dielétrica. Para se ter uma quantidade macroscópica que descreva o grau de ordem, na orientação molecular, deve-se escolher um parâmetro de ordem que se anule na fase isotrópica. Tomemos então o tensor

$$Q_{ij} = \epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \epsilon_{kk}, \quad (2.5)$$

onde o tensor susceptibilidade magnética ϵ_{ij} é definido por

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

em que ϵ_{\perp} e ϵ_{\parallel} se referem às direções perpendiculares e paralelas ao eixo de simetria.

Na expressão (2.5), temos

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

Portanto, separadamente para cada termo específico de Q_{ij} , teremos

$$Q_{11} = \epsilon_{\perp} - \frac{1}{3} (\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}) = -\frac{1}{3} (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}), \quad (2.7)$$

em que podemos definir $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = \delta\epsilon$, como sendo a anisotropia. Isso se aplica aos demais termos de Q_{ij} ; logo,

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

Temos agora, uma nova forma de representar a equação (2.5). Usando os resultados obtidos acima, teremos:

$$Q_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\delta\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\delta\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\delta\epsilon \end{pmatrix} = \frac{2}{3} \delta\epsilon \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

de tal forma que o tensor se anula na fase isotrópica, em que $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel}$, pois a matriz, além de simétrica, possui traço zero. O termo $2/3 \delta\epsilon$ é conhecido como a magnitude do tensor Q_{ij} .

É necessário também definir um parâmetro de ordem, que pode alcançar um valor máximo. Para se obter isto, será dividida a magnitude do tensor $2/3 \delta\epsilon$, pelo seu valor máximo $2/3 \delta\epsilon_{max}$. Desta maneira, ele será definido por

$$Q_{ij} = \frac{\delta\epsilon}{\delta\epsilon_{max}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\delta\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \delta\epsilon \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

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

$$Q_{ij} = Q \left(\epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \epsilon_{kk} \right). \quad (2.10)$$

Este tensor tem todas as características que queríamos, pois se anula na fase isotrópica, e atinge o valor máximo igual a 1, nas fases mais anisotrópicas.

Contudo, ainda é possível relacionar o parâmetro de ordem microscópico (escalar), com o de ordem macroscópico (tensorial)[15]. Essa relação é dada por

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (2.11)$$

e ela só é possível devido ao fato de podermos escrever a susceptibilidade magnética macroscópica através da susceptibilidade magnética molecular [15].

2.5 Elementos de Teoria Elástica: Elasticidade de Frank

2.5.1 Densidade de Energia Elástica

Consideremos o parâmetro de ordem escalar como sendo espacialmente constante, e assim obteremos uma expressão para a densidade de energia elástica de um Cristal Líquido Nemático em termos da primeira derivada espacial do diretor, ou seja, em termos de $n_{i,j}$, que é definida por

$$n_{ij} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}.$$

Se o diretor \mathbf{n} for independente da posição, o meio não é distorcido, e a densidade de energia elástica neste caso é mínima, sendo aqui representada por f_0 . Caso o meio seja distorcido, a densidade de energia elástica é representada por f com o diretor sendo dado por $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ e em princípio, $n_{i,j} \neq 0$. Para a realização dos cálculos, admitimos que a primeira derivada espacial $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ seja suficiente para descrever o estado distorcido, ou seja:

$$f = f(n_{i,j}). \quad (2.12)$$

Logo, se essa derivada for relativamente pequena, podemos desenvolver f em uma série de potência de $n_{i,j}$, como é usualmente feito na teoria da elasticidade e, desta forma, f pode ser escrita como

$$f(n_{i,j}) = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots, \quad (2.13)$$

onde

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 = L_{ij}, \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{ij} \partial n_{kl}} \right)_0 = K_{ijkl}, \quad (2.15)$$

com o subscrito 0 indicando que as derivadas são calculadas com relação ao estado não distorcido. Nas expressões acima e daqui em diante a convenção de soma de Einstein é adotada. Os tensores fenomenológicos L_{ij} e K_{ijkl} são chamados de tensores elásticos. Logo, tem-se que

$$\begin{aligned} f(n_{i,j}) &= f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} . \\ &= f_0 + f_1 + f_2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Podemos decompor L_{ij} e K_{ijkl} em termos das componentes de \mathbf{n} , delta de kronecker δ_{ij} e do tensor anti-simétrico de Levi-Civita, ε_{ijk} . Primeiramente, para L_{ij} obtemos

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \varepsilon_{kij}, \quad (2.17)$$

onde L_1 , L_2 e L_3 são constantes desconhecidas. Como se trata de um meio nemático, as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são fisicamente equivalentes, ou seja, o meio é

não polar; conseqüentemente, f deve ser invariante frente a essa operação de troca de sinal de \mathbf{n} . Devido a este fato, $L_1 = L_2 = 0$. Assim

$$L_{ij} n_{i,j} = L_3 n_k \varepsilon_{kij} n_{i,j}, \quad (2.18)$$

mas usando a propriedade vetorial $\nabla \times \mathbf{n} = \varepsilon_{kij} \hat{e}_i \nabla_j n_k$ [28], tem-se

$$L_3 n_k \varepsilon_{kij} \nabla_j n_i = -L_3 n_k (\nabla \times \mathbf{n}) = -L \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})_k. \quad (2.19)$$

O coeficiente L é não nulo somente para o cristal líquido colestérico, porque ele apresenta deformação espontânea no estado fundamental, isto é $L \neq 0$. Agora, decompondo o tensor K_{ijkl} , obtemos:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= K_1 n_i n_j n_k n_l + K_2 \frac{1}{2} \left(n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij} \right) \\ &+ K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K_4 \frac{1}{2} \left(n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il} \right) \\ &+ K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

substituindo (2.20) em (2.16), f_2 será reescrita por:

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} n_{i,j} n_{k,l} \left\{ K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{kl} \right. \\ &+ n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K_4 \frac{1}{2} (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ &+ K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} \left. \right\}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

mas \mathbf{n} é um vetor unitário, de modo que $\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_i = 1$, logo

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

Portanto, os termos com K_1, K_2, K_3 e K_4 não contribuem para f_2 . Desta forma, temos

$$\begin{aligned} f_2 &= K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} \\ &+ K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

reescreveremos esses termos em notação vetorial:

$$\begin{aligned}
K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} &= K_5 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_6 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \\
K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_7 n_{k,j} n_{k,j} \\
K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} &= K_8 n_{l,j} n_{j,l}.
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Portanto, tem-se

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

Usando as relações [15]:

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

obtém-se

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

Podemos tomar os fatores operatoriais em comum (rotacional e divergente) e isolá-los para simplificar essa equação, então teremos

$$\begin{aligned}
f_2 &= \frac{1}{2} (K_6 + K_7 + K_8) (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_7 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
&+ \frac{1}{2} (K_5 + K_7) [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
&- (K_7 + K_8) \nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})].
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Usualmente, (2.24) é reescrita utilizando-se a definição:

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

substituindo-as em (2.24), obtém-se a *densidade de energia elástica de Frank*

$$\begin{aligned}
 f_{Frank} &= \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
 &+ \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
 &- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot [\mathbf{n} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]. \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

Esta equação (2.25) é a expressão de Frank para a densidade de energia elástica de um cristal líquido nemático deformado, proposta em 1958[29]. As constantes K_{11} , K_{22} , K_{33} e $(K_{22} + K_{24})$ são conhecidas como constantes elásticas de *splay*, *twist*, *bend* e *saddle-splay*, respectivamente.

2.6 As Deformações

Já que temos deformações no cristal líquido, podemos relacionar a estas distorções a energia f por unidade de volume conectada com as propriedades elásticas do meio [30]. Esta energia livre, na ausência de campos externos, está relacionada a três deformações básicas, devido ao volume e uma deformação devido a superfície.

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. (2.11).

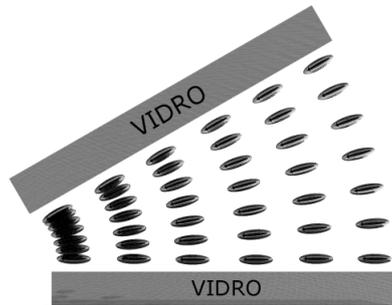


Figura 2.11: Representação para a deformação do tipo *splay* ($\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$).

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.(2.12).

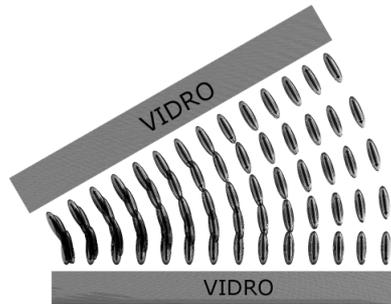


Figura 2.12: Representação para a deformação do tipo *bend* ($\nabla \times \mathbf{n} \perp \mathbf{n}$).

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.(2.13).

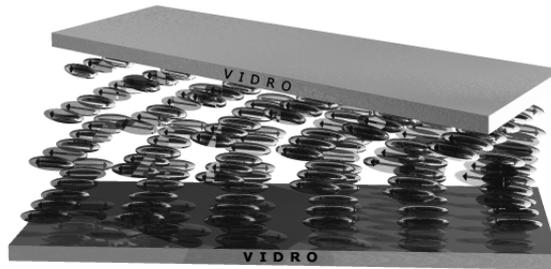


Figura 2.13: Representação para a deformação do tipo *twist* ($\nabla \times \mathbf{n} \parallel \mathbf{n}$).

DEFORMAÇÃO “SADDLE-SPLAY”

Por último, comparece também a deformação *saddle - splay*, que, conforme o teorema de Gauss, é uma contribuição de superfície já que é o coeficiente de uma divergência na equação (2.25), sua representação ”artística” não é muito fácil de ser reproduzida, contudo, um trabalho mais detalhado sobre o comportamento desta constante elástica é encontrado em [8].

As figuras ilustrando as constantes elásticas foram gentilmente cedida por F.C.M.Freire, autor do trabalho [12] de onde foram retiradas as ilustrações.

Capítulo 3

Propriedades de Superfície de Cristais Líquidos Nemáticos

Neste capítulo, analisaremos o efeito, na densidade de energia, da presença de uma superfície limitando a amostra nemática, e sua consequência nas propriedades dos cristais líquidos nemáticos. Introduziremos o conceito de ancoramento, e discutiremos algumas formas propostas para a energia de superfície em uma perspectiva macroscópica. Como uma aplicação da teoria do contínuo introduzida no capítulo anterior e do conceito de energia de superfície aqui discutido, o problema da transição de Fréedericksz é discutido nas situações de ancoramento forte e fraco.

3.0.1 Ancoramento

Enquanto as propriedades de volume dos cristais líquidos nemáticos dependem fortemente da estrutura molecular e das interações moleculares, as propriedades de superfície dependem, ainda, das interações do meio com a superfície. Quando a fase nemática é limitada por uma superfície criada pelo contato com outra fase (sólida, líquida, gasosa) sua orientação pode mudar de uma maneira drástica. Em particular, as principais características do ancoramento dos cristais líquidos são tão importantes do ponto de vista fundamental, em geral, para uma descrição física correta das propriedades das amostras, quanto o são para a performance dos dispositivos que se utilizam dos cristais líquidos.

O ancoramento pode ser definido como o fenômeno da orientação do cristal líquido por uma superfície. É resultado de um delicado balanço entre um número de interações e foi descoberto por Mauguin, no início do último século [31]. A superfície normalmente impõe alguma direção preferida, chamada de direção de ancoramento, ou, simplesmente, direção fácil. O “eixo

fácil” é, então, a direção da orientação espontânea de \mathbf{n} na superfície, na ausência de um torque externo. A energia desta região interfacial, formada próxima da superfície, depende também da orientação das moléculas na fase nemática. Uma situação problemática típica requer a determinação da orientação do diretor na interface entre o cristal líquido nemático e o meio. Para encontrar a orientação molecular de um cristal líquido nemático no equilíbrio, devemos minimizar a energia livre de volume (descrevendo a distorção no volume), mais a energia livre de superfície f_s . Esta situação apresentada aqui é para uma amostra limitada por duas superfícies planas. Entretanto, a parte volumétrica da energia é bem conhecida. Como vimos no capítulo anterior, esta é uma função quadrática da curvatura, isto é, das derivadas de \mathbf{n} . A energia de superfície, f_s , não tem uma forma bem definida e é ainda objeto de muitas discussões [32]. Na prática, muitos métodos têm sido usados para impor uma direção preferida de \mathbf{n} em uma superfície sólida. O procedimento mais comum consiste no polimento de uma superfície. Desta maneira, podemos fazer ranhuras nela, e obtermos um alinhamento paralelo às ranhuras.

3.1 A Função Energia de Ancoramento

No caso mais simples em que as superfícies são placas de vidro isotrópicas, a única direção definida é a normal às placas, que nós denotamos por \mathbf{k} . Neste caso, a energia de superfície, f_s , depende somente de $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})$.

Como discutido no capítulo anterior, no volume \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são fisicamente equivalentes. Entretanto, em uma superfície polar (por exemplo em um cristal ferroelétrico) esta degenerescência pode ser removida, mas é comumente usada uma placa de vidro que comporta-se como uma superfície apolar. Portanto, f_s deve ser uma função par de $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})$. A orientação do diretor na interface entre um cristal líquido nemático e um outro meio é definida em termos de um ângulo de superfície polar θ_s e de um ângulo azimutal ϕ_s . Já que a parte anisotrópica da energia de superfície depende da orientação do diretor na interface, podemos escrever

$$f_s = f_s(\Theta, \Phi) + W(\theta_s - \Theta, \phi_s - \Phi), \quad (3.1)$$

onde Θ e Φ correspondem a valores dos ângulos polar e azimutal que minimizam a energia de superfície (eles caracterizam a direção fácil). A função W é chamada “energia de ancoramento”. Conforme segue da definição da direção fácil, no equilíbrio e na ausência de torque externo, $\theta_s = \Theta$ e $\phi_s = \Phi$. A energia de ancoramento pode ser fisicamente interpretada como o trabalho que deve ser feito para girar o diretor da direção fácil para uma dada direção. É

então possível definir o torque polar e azimutal, por unidade de área, respectivamente, na seguinte forma:

$$\tau_p = -\frac{\partial f_s}{\partial \theta_s} \quad \text{e} \quad \tau_A = -\frac{\partial f_s}{\partial \phi_s}, \quad (3.2)$$

Nas vizinhanças da posição de equilíbrio estes torques podem ser aproximadamente dados por

$$\tau_p = -2W_p(\theta_s - \Theta) \quad \text{e} \quad \tau_A = -2W_A(\phi_s - \Phi), \quad (3.3)$$

onde introduzimos duas importantes quantidades:

$$W_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f_s}{\partial \theta_s^2} \right)_{\Theta, \Phi}, \quad (3.4)$$

chamada de *coeficiente de ancoramento polar* ou energia de ancoramento polar e

$$W_A = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f_s}{\partial \phi_s^2} \right)_{\Theta, \Phi}, \quad (3.5)$$

chamada *coeficiente de ancoramento azimutal* ou energia de ancoramento azimutal. Esta energia de ancoramento pode ser medida por diferentes técnicas experimentais. Típicos valores experimentais de W_p e W_a são da ordem de 10^{-4} a 10^{-1} erg/cm^2 [33].

Particularizemos nossa análise para o caso do substrato isotrópico. Neste caso, a energia livre de superfície f_s não depende do ângulo azimutal e, portanto, $W_a = 0$. A função f_s depende somente do produto escalar $\mathbf{n} \cdot \mathbf{k} = \cos(\theta_s)$ e pode ser expressada como um desenvolvimento em série de Taylor em termos de $\cos(\theta_s)$, na forma

$$f_s(\theta_s) = W_0 + W_1 \cos \theta_s + W_2 \cos^2 \theta_s + \dots + W_n \cos^n \theta_s + \dots, \quad (3.6)$$

que, entretanto, pode não ser útil do ponto de vista prático, pois os termos do desenvolvimento não são funções ortogonais. Uma expressão alternativa, procedendo com funções ortogonais, pode ser proposta na forma

$$f_s(\theta_s) = W_0 + W_1 \cos \theta_s + W_2 \cos 2\theta_s + \dots + W_n \cos n\theta_s + \dots \quad (3.7)$$

Na equação acima o coeficiente ímpar $W_{(2n+1)}$, para $n = 0, 1, 2, \dots$ deve desaparecer para sistemas de cristal líquido não ferroelétrico. Entretanto, isto é verdade somente para o que concerne às propriedades de volume. Próximo à superfície, a simetria translacional da fase nemática é quebrada e uma ferroeletricidade superficial pode ocorrer. Em geral, entretanto, o sistema pode

ser considerado como não polar e a expressão acima pode ser muito útil na descrição - do ponto de vista macroscópico - de várias propriedades de um nemático em contato com uma superfície sólida, isotrópica.

A expressão mais comum para a energia livre de superfície é a de Rapini e Papoular(1969) que pode ser obtida da penúltima equação como [31]

$$f_s(\theta_s) = W_0 + W_p \cos^2 \theta_s. \quad (3.8)$$

Esta expressão simplificada nos fornece uma interpretação simples da energia livre de superfície. Neste caso, W_p é a *energia de ancoramento* que, como definido antes, corresponde ao trabalho necessário para girar o diretor de uma posição de equilíbrio estável para uma não estável. Em geral, é possível partir da expressão de Rapini-Papoular operando da seguinte maneira. Se o substrato é caracterizado por uma direção fácil de superfície dada por \mathbf{n}_0 , então a energia livre de superfície é simplesmente definida como

$$f_s = -\frac{1}{2}W(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2, \quad (3.9)$$

de tal maneira a sublinhar o fato de que a direção do eixo fácil é aquela que, na ausência de um torque externo, minimiza a energia livre de superfície. Esta simples expressão será utilizada ao longo deste trabalho para discutir vários efeitos de superfície na fase nemática de materiais líquidos cristalinos [35].

3.2 Configuração de Equilíbrio em Situações de Ancoramento Forte e Fraco.

O princípio básico envolvido na aplicação da teoria do contínuo para a solução de problemas reais é que o estado de equilíbrio do diretor \mathbf{n} é sempre dado pela configuração do diretor que minimiza a energia total do sistema. Para ilustrar esse princípio, particularizaremos nossa análise para o caso de uma amostra de um cristal líquido nemático limitado por duas superfícies, colocadas em $z = \pm d/2$, ou seja, uma amostra na forma de uma tira de espessura d . Se o tratamento da superfície, como suposto, é uniforme, $\mathbf{n} = \mathbf{n}(z)$, onde z , nesta geometria, é a coordenada normal às paredes limitantes. Neste caso, a densidade de energia elástica f pode ser escrita de maneira simples em termos dos ângulos que definem \mathbf{n} . Se nós usarmos a geometria esférica

$$n_x = \sin(\theta) \cos(\phi), \quad n_y = \sin(\theta) \sin(\phi), \quad \text{e} \quad n_z = \cos(\theta),$$

onde θ e ϕ são, respectivamente, os ângulos polar e azimutal, teremos que $\theta = \theta(z)$ e $\phi = \phi(z)$. Se desconsiderarmos o termo de superfície em (2.25), a densidade de energia elástica pode ser escrita como

$$\begin{aligned} f(\theta, \theta', \phi, \phi') &= \frac{1}{2}(K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta)\theta'^2 + \\ &+ \frac{1}{2}(K_{22} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta) \sin^2 \theta \phi'^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde o linha indica derivadas com relação a z .

Alguns casos particulares são úteis. Se \mathbf{n} é sempre paralelo ao plano (x, z) , $\phi=0$ e a equação (3.10) nos dá

$$\begin{aligned} f(\theta, \theta') &= \frac{1}{2}(K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta)\theta'^2 \\ &= \frac{1}{2}K(\theta)\theta'^2, \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde $K(\theta)=(K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta)$. Este caso é relevante para a deformação *splay-bend*, isto é, nenhuma torção é considerada. Entretanto, se \mathbf{n} está sempre no plano (x, y) , isto é, $\theta = \pi/2$, a equação (3.10) nos dá

$$f(\phi, \phi') = \frac{1}{2}K_{22}\phi'^2, \quad (3.12)$$

que é relevante para a deformação de torção pura. Finalmente, a aproximação de uma constante ($K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$) é comumente empregada e, neste caso, a equação (3.10) é escrita como

$$f(\theta, \theta', \phi, \phi') = \frac{1}{2}K(\theta'^2 + \sin^2 \theta \phi'^2). \quad (3.13)$$

A energia total de um cristal líquido nemático de volume τ limitado por uma superfície S , na aproximação de uma fatia (slab) é dada por

$$\mathcal{F} = \int \int \int_{\tau} f(\theta, \theta', \phi, \phi') d\tau + \int \int_s f_s(\theta, \phi) dS, \quad (3.14)$$

onde $f_s(\theta, \phi)$ leva em conta a contribuição de superfície para a energia total. A integração sobre x e y pode ser feita facilmente, e da equação (3.14) obtemos que a energia total por unidade de superfície é dada por

$$F = \frac{\mathcal{F}}{A} = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f(\theta, \theta', \phi, \phi') dz + f_{s1}(\theta_1, \phi_1) + f_{s2}(\theta_2, \phi_2), \quad (3.15)$$

onde A é a área da superfície limitante, $\theta_1 = \theta(-\frac{d}{2})$, $\phi_1 = \phi(-\frac{d}{2})$, $\theta_2 = \theta(\frac{d}{2})$ e $\phi_2 = \phi(\frac{d}{2})$. No caso em consideração, $\theta(z)$ e $\phi(z)$ são então determinados por meio de técnicas variacionais usuais [15]. Da equação (3.15) obtemos que $\theta(z)$ e $\phi(z)$ são soluções das equações diferenciais (Equações de Euler-Lagrange)

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} = 0, \quad (3.16)$$

satisfazendo as condições de fronteira

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial \theta_1} - \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f_s}{\partial \phi_1} - \frac{\partial f}{\partial \phi'} = 0 \\ \frac{\partial f_s}{\partial \theta_2} + \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f_s}{\partial \phi_2} - \frac{\partial f}{\partial \phi'} = 0, \end{aligned} \quad (3.17)$$

para $z = -d/2$ e $z = d/2$, respectivamente. Esta situação é conhecida como situação de *ancoramento fraco*. Corresponde ao caso no qual os ângulos θ_i e ϕ_i ($i=1,2$), que são os ângulos atuais nas bordas da amostra, não são conhecidos e têm de ser determinados para se encontrar a configuração de equilíbrio do diretor. A energia de superfície f_s é comparável com o termo de volume em (3.15). Outra situação ocorre quando o termo de superfície é muito maior do que o termo de volume, isto é, se em (3.15) for admitido que

$$f_s \gg \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f(\theta, \theta', \phi, \phi') dz. \quad (3.18)$$

Neste caso, chamado de situação de *ancoramento forte*, o perfil do diretor tem de ser determinado satisfazendo a condição de fronteira do tipo

$$\theta_i = \Theta_i, \quad \text{e} \quad \phi_i = \Phi_i, \quad (3.19)$$

para $i = 1, 2$, onde os valores de Θ_i e Φ_i ($i = 1, 2$) são conhecidos.

3.3 Método das Constantes de Integração.

Na seção (3.2), mostramos que o problema variacional relativo a situação de ancoramento fraco consiste em procurar extremos para uma energia livre total, por unidade de área, dada na forma

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f[\phi(z), \phi'(z); z] dz + f_{s1}(\phi_1) + f_{s2}(\phi_2), \quad (3.20)$$

onde $\phi_1 = \phi(-d/2)$ e $\phi_2 = \phi(d/2)$. A expressão (3.20) contém as energias de superfície $f_{s1}(\phi_1)$ e $f_{s2}(\phi_2)$. Os valores do ângulo do diretor nas superfícies, ϕ_1 e ϕ_2 , não são conhecidos.

Nesse caso, o problema variacional é resolvido procurando soluções para a equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} = 0, \quad \forall z \in \left(-\frac{d}{2}, \frac{d}{2}\right), \quad (3.21)$$

que satisfaçam às condições de contorno:

$$-\frac{\partial f}{\partial \phi'} + \frac{df_{s1}}{d\phi_1} \Big|_{z=-d/2} = 0 \quad \text{e} \quad -\frac{\partial f}{\partial \phi'} + \frac{df_{s2}}{d\phi_2} \Big|_{z=d/2} = 0. \quad (3.22)$$

É possível obter as condições de contorno (3.22) por um caminho alternativo, que será de grande utilidade nos próximos capítulos.

Efetivamente, vale a pena apresentar o método com um certo detalhe, em vista da importância de que se revestirá, para nós, como método de análise da estabilidade das soluções da equação de Euler-Lagrange (3.21).

No volume, estamos considerando que $f = f(\phi, \phi'; z)$. Desse modo, a equação (3.21) é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem, cuja solução geral contém duas constantes de integração arbitrárias c_1 e c_2 . Sem perda de generalidade, podemos admitir que essas constantes são os valores da função que procuramos na superfície, isto é, $c_1 = \phi(-d/2) = \phi_1$ e $c_2 = \phi(d/2) = \phi_2$. Portanto, a solução da equação (3.21) terá a forma genérica:

$$\phi = \phi(\phi_1, \phi_2; z). \quad (3.23)$$

Se, agora, substituirmos (3.23) em (3.20), obteremos F como uma função ordinária de ϕ_1 e ϕ_2 , na forma:

$$\begin{aligned} F[\phi_1, \phi_2] &= \int_{-d/2}^{d/2} f[\phi(\phi_1, \phi_2; z), \phi'(\phi_1, \phi_2; z); z] dz + f_{s1}(\phi_1) \\ &+ f_{s2}(\phi_2). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Os valores de ϕ_1 e ϕ_2 podem ser obtidos a partir do mínimo de $F[\phi_1, \phi_2]$. De fato, devemos procurar soluções para as equações:

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_1} \Big|_{\phi_1=\bar{\phi}_1, \phi_2=\bar{\phi}_2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial F}{\partial \phi_2} \Big|_{\phi_2=\bar{\phi}_2, \phi_1=\bar{\phi}_1} = 0 \quad (3.25)$$

As funções $\bar{\phi}_1$ e $\bar{\phi}_2$ extremizam a função $F[\phi_1, \phi_2]$. Para que esse extremo corresponda a um mínimo de $F[\phi_1, \phi_2]$ é necessário que

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1^2} \right) \Big|_{\phi_1=\bar{\phi}_1, \phi_2=\bar{\phi}_2} > 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_2^2} \right) \Big|_{\phi_2=\bar{\phi}_2, \phi_1=\bar{\phi}_1} > 0 \quad (3.26)$$

e

$$H[\phi_1, \phi_2] = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_2^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} \right)^2 \right]_{\phi_1 = \bar{\phi}_1, \phi_2 = \bar{\phi}_2} > 0, \quad (3.27)$$

onde o determinante $H[a, b]$ é conhecido como o Hessiano. Trata-se do determinante da matriz formada pelas derivadas segundas da função F , a saber

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_2 \partial \phi_1} & \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_2^2} \end{bmatrix}. \quad (3.28)$$

Já as condições (3.26) são obtidas a partir dos determinantes menores de (3.28).

Calculemos, agora, as derivadas de F , considerando ϕ_1 e ϕ_2 como quantidades independentes. Teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \phi_1} &= \frac{\partial}{\partial \phi_1} \int_{-d/2}^{d/2} f[\phi(\phi_1, \phi_2; z), \phi'(\phi_1, \phi_2); z] dz + \frac{\partial f_{s1}}{\partial \phi_1} \\ &= \int_{-d/2}^{d/2} \frac{\partial f(\phi, \phi'; z)}{\partial \phi_1} dz + \frac{\partial f_{s1}}{\partial \phi_1} \\ &= \int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1} + \frac{\partial f}{\partial \phi'} \frac{\partial \phi'}{\partial \phi_1} \right) dz + \frac{\partial f_{s1}}{\partial \phi_1}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Devemos observar que:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi'} \frac{\partial \phi'}{\partial \phi_1} = \frac{\partial f}{\partial \phi'} \frac{d}{dz} \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1} = \frac{d}{dz} \left[\frac{\partial f}{\partial \phi'} \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1} \right] - \left[\frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} \right] \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1}.$$

Assim, a equação (3.29) pode ser reescrita na forma

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_1} = \int_{-d/2}^{d/2} \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1} \left[\frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} \right] dz + \int_{-d/2}^{d/2} \frac{d}{dz} \left[\frac{\partial f}{\partial \phi'} \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1} \right] dz + \frac{df_{s1}}{\partial \phi_1}.$$

O primeiro termo é nulo, pois $\phi(z)$ satisfaz à equação de Euler-Lagrange (3.21). O segundo termo é facilmente integrado, fornecendo:

$$\int_{-d/2}^{d/2} \frac{d}{dz} \left[\frac{\partial f}{\partial \phi'} \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1} \right] dz = \left[\frac{\partial f}{\partial \phi'} \frac{\partial \phi}{\partial \phi_1} \right]_{-d/2}^{d/2} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \phi'} \right)_{z=-d/2}.$$

Portanto:

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_1} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \phi'} \right)_{z=-d/2} = \frac{df_{s1}}{d\phi_1}. \quad (3.30)$$

Um cálculo semelhante, envolvendo ϕ_2 , fornece:

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_2} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \phi'} \right)_{z=d/2} = \frac{df_{s2}}{d\phi_2}. \quad (3.31)$$

No ponto de mínimo, devemos ter:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial f}{\partial \phi'} + \frac{df_{s1}}{d\phi_1} \Big|_{z=-d/2} &= 0 \\ -\frac{\partial f}{\partial \phi'} + \frac{df_{s2}}{d\phi_2} \Big|_{z=d/2} &= 0, \end{aligned}$$

que coincidem com as condições de contorno estabelecidas em (3.22), que foram obtidas pelo método variacional usual.

Os resultados acima sugerem a possibilidade de usar o método das constantes de integração para a análise da estabilidade de soluções em problemas mais complicados. Um exemplo ilustrativo pode ser útil para esclarecer todos os passos empregados no procedimento.

Consideremos, inicialmente, o problema de extremizar um funcional do tipo abaixo:

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f(\phi, \phi', \phi'') dz, \quad (3.32)$$

isto é, que envolva, inclusive, a derivada segunda da função[15]. O método variacional nos informa que a solução deve obedecer à equação de Euler-Lagrange, na forma:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} + \frac{d^2}{dz^2} \frac{\partial f}{\partial \phi''} = 0, \quad \forall z \in (-d/2, d/2), \quad (3.33)$$

satisfazendo condições de contorno apropriadas.

No caso de ancoramento forte, poderíamos ter:

$$\phi_1 = \phi(-d/2) = \Phi_1 \text{ e } \phi_2 = \phi(d/2) = \Phi_2,$$

onde Φ_1 e Φ_2 são conhecidos. O caso de ancoramento fraco é um pouco mais complicado e está discutido em detalhes na Ref.[15].

Consideremos, agora, um problema variacional ilustrativo que consiste em encontrar a função que extremiza o funcional:

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} \left[-\alpha \phi'(z) - q \phi''(z) + \frac{1}{2} \epsilon \phi'(z) + \frac{1}{2} c (\phi''(z))^2 \right] dz, \quad (3.34)$$

satisfazendo as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} \phi\left(\pm\frac{d}{2}\right) &= \phi_1 \\ -q + c \phi''(z) \Big|_{z=-d/2} &= 0 \quad \text{e} \quad -q + c \phi''(z) \Big|_{z=d/2} = 0. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Este problema é relevante na teoria eletrostática de materiais isolantes na ausência de cargas livres. Essa equação pode ser obtida por meio de um princípio variacional[26, 27]. Nesse caso, ϕ representa o potencial eletrostático, que é uma função par da coordenada, ϵ é o coeficiente dielétrico, α está ligado à polarização, q está ligado às propriedades quadrupolares do meio e c é um coeficiente fenomenológico e e a carga elétrica.

A equação de Euler-Lagrange, (3.21), nos dá:

$$c \frac{d^4 \phi}{dz^4} - \epsilon \frac{d^2 \phi}{dz^2} = 0,$$

que pode ser escrita na forma

$$\frac{d^4 \phi}{dz^4} - \frac{1}{l^2} \frac{d^2 \phi}{dz^2} = 0, \quad l^2 = c/\epsilon. \quad (3.36)$$

Ora, a solução geral de (3.36) pode ser escrita em termos de quatro constantes de integração, na forma:

$$\phi(z) = c_1 + c_2 \cosh(z/l) + c_3 \sinh(z/l) + c_4 z. \quad (3.37)$$

Evidentemente, as condições de contorno (3.35) fornecem quatro equações a quatro incógnitas, que podem ser facilmente resolvidas. É fácil mostrar que $c_3 = c_4 = 0$ e que

$$c_1 = \frac{q - \epsilon \Phi_1}{\epsilon} \quad \text{e} \quad c_2 = \frac{q}{\epsilon} \left(\frac{d}{el} \right).$$

A solução, portanto, se torna:

$$\phi(z) = \frac{q - \epsilon \Phi_1}{\epsilon} + \frac{q}{\epsilon} \frac{\cosh(z/l)}{\cosh(d/2l)}. \quad (3.38)$$

Usando (3.38) em F , dada por (3.34), obtemos:

$$F[\tilde{\phi}] = -\frac{q^2}{\sqrt{c} \epsilon} \tanh(d/2l) < 0, \quad (3.39)$$

que é menor que a energia do estado uniforme, isto é, aquela para a qual $\phi = 0$.

Usando, agora, o método alternativo discutido anteriormente, consideramos a solução (3.37) e a substituímos diretamente em F , dada por (3.34), para obter:

$$F = F(c_1, c_2, c_3, c_4). \quad (3.40)$$

Ocorre, porém, que F não deve depender de c_1 pois em (3.34) apenas as derivadas de $\phi(z)$ aparecem. Por outro lado, $\phi(z)$ é uma função par. Logo, $c_3 = c_4 = 0$.

Assim, ficamos com

$$F = F(c_2).$$

Impondo, a condição de mínimo $\partial F/\partial c_2 = 0$, obtemos:

$$c_2 = \frac{2q \sinh(d/2l)}{\epsilon \sinh(d/l)}. \quad (3.41)$$

Substituindo c_2 acima em (3.34), obtemos

$$F = \frac{q^2}{\sqrt{c} \epsilon} \tanh(d/2l),$$

que coincide com o valor de F , no ponto de mínimo, dado por (3.39).

Note que as soluções não são as mesmas. De fato, usando (3.41) e (3.37), obtemos:

$$\phi(z) = \frac{q \cosh(z/l)}{\epsilon \cosh(d/2l)} \quad (3.42)$$

que difere por uma constante de (3.38), d no lugar de z no denominador, mas é uma legítima solução da equação de Euler-Lagrange.

Nos próximos capítulos, este método será empregado na análise de estabilidade de soluções periódicas induzidas por flutuações em meios nemáticos. Trata-se de um método que, embora de simples formulação, tem-se revelado de grande generalidade.

3.4 Transição de Fréedericksz na situação de Ancoramento Forte

A transição de Fréedericksz em uma amostra uniforme é um efeito bem conhecido, descrito em muitos livros-texto [15, 35, 36]. Esta é uma transição de orientação em cristais líquidos nemáticos induzida por um campo externo. Para uma situação particular de simetria esta transição de ordem é uma transição de fase contínua, para a qual o parâmetro de controle é o

campo aplicado e o parâmetro de ordem o valor máximo do ângulo de inclinação.

Para ver o aspecto significativo deste fenômeno na hipótese de ancoramento forte e fraco uma fatia (slab) nemática de espessura d é novamente considerada. Abordaremos primeiro o caso de ancoramento forte. A direção fácil é suposta paralela ao eixo z (alinhamento homeotrópico). É admitido também que o diretor situa-se sempre no plano (x, z) de tal forma que $\mathbf{n} = \sin \theta(z) \mathbf{i} + \cos \theta(z) \mathbf{k}$ e onde $\theta(z)$ é o ângulo de inclinação, \mathbf{i} e \mathbf{k} são os vetores unitários paralelo aos eixos x e z , respectivamente. Na aproximação de uma constante elástica (aproximação isotrópica), a densidade de energia volumétrica para distorções elásticas e para o campo \mathbf{E} , aplicado ao longo da direção z , é

$$f = \frac{1}{2}K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \epsilon_a E^2 \sin^2 \theta. \quad (3.43)$$

A energia total da amostra nemática, por unidade de área, é dada pelo funcional

$$F[\theta(z)] = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left[\frac{1}{2}K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \epsilon_a E^2 \sin^2 \theta \right] dz. \quad (3.44)$$

O perfil $\theta(z)$ é obtido pela minimização da energia total dada por (3.44). Se a situação de ancoramento fraco ou forte é considerada, diferentes condições de fronteira devem ser obedecidas por $\theta(z)$. Na hipótese de ancoramento forte $\theta(\pm d/2) = \Theta = 0$, e podemos realizar a normalização pela imposição de que $d\theta/dz = 0$ em $z = 0$ e $\theta(0) = \theta_M$. Da consideração acima, podemos deduzir que $\theta(z)$, minimizando (3.44) é solução da equação diferencial

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \frac{1}{\xi^2} (\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta), \quad (3.45)$$

onde

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{-\epsilon_a E^2}} \quad (3.46)$$

é o comprimento de coerência dielétrica. Da equação (3.45), no caso homeotrópico, obtemos

$$\left[\frac{d\theta(\pm \frac{d}{2})}{dz} \right]^2 = \mp \frac{\epsilon_a E^2}{K} \sin^2 \theta_M. \quad (3.47)$$

Se $\epsilon_a > 0$, ξ é imaginário e $\theta(0) = 0$ para qualquer campo aplicado. Do contrário, se $\epsilon_a < 0$, ξ e $d\theta/dz$ são reais e o padrão homeotrópico pode ser

destabilizado: $\theta \neq 0$ em $z = 0$ é possível.
Há uma transição de Fréedericksz quando

$$E = E_{c\infty} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{-\epsilon_a}}. \quad (3.48)$$

Este campo crítico pode ser determinado reescrevendo (3.45) na forma

$$\int_0^{\theta_M} \frac{d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta}} = \frac{d}{2\xi}. \quad (3.49)$$

Se introduzirmos $\sin \psi = \sin \theta / \sin \theta_M$, a equação (3.49) pode ser reescrita como

$$\frac{d}{2\xi} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_M \sin^2 \psi}} = K(\sin \theta_M), \quad (3.50)$$

onde $K(\sin \theta_M)$ é a integral elíptica completa de primeira espécie. Esta equação pode ser analisada no limite de θ_M pequeno. Desta forma, temos

$$\frac{d}{2\xi} = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{8} \theta_M^2 + \mathcal{O}(\theta_M)^3, \quad (3.51)$$

o qual é resolvida para θ_M dando

$$\theta_M = \sqrt{4 \left(\frac{d}{\pi\xi} - 1 \right)}. \quad (3.52)$$

Então, se $\xi < d/\pi$ a solução é real e $\theta_M \neq 0$, de outra maneira $\theta_M = 0$. Segue que $\xi_c = d/\pi$, que define o campo crítico introduzido acima, e é denotado por $E_{c\infty}$. Já que no caso que estamos considerando $V = Ed$, a voltagem limiar para a transição de Fréedericksz é

$$V_{c\infty} = \pi \sqrt{\frac{K}{-\epsilon_a}} \quad (3.53)$$

isto é, é independente da espessura da amostra e é da ordem de poucos volts para sistemas típicos de cristais líquidos nemáticos.

3.5 Transição de Fréedericksz na situação de Ancoramento Fraco

Uma determinação experimental comum da energia de ancoramento é freqüentemente feita pela medição do campo limiar E_C para a transição de

Fréedericksz em uma fina camada de espessura d . Esta espécie de medição fornece o coeficiente da energia de ancoramento W e, portanto, não dá informação útil sobre a dependência angular de f_s .

Analiseemos a influência da energia de ancoramento no campo crítico pela suposição de que a energia de ancoramento de superfície é do tipo Rapini-Papoular, dada pela equação(3.9). Consideremos uma fatia de espessura d e admitamos que as superfícies são da mesma espécie, com o eixo-z sendo perpendicular ao campo. Neste caso a energia livre de superfície pode ser escrita como

$$f_s = \frac{1}{2}W \sin^2 \theta_s, \quad (3.54)$$

onde $\theta_s = \theta(\pm d/2)$, e um termo constante independente da orientação na superfície foi descartado. Neste caso, a equação de volume é ainda a equação de Euler-Lagrange, mas as condições de fronteira são

$$-K\theta' + \frac{W}{2} \sin(2\theta_s) = 0 \quad \text{e} \quad K\theta' + \frac{W}{2} \sin(2\theta_s) = 0, \quad (3.55)$$

para $z = -d/2$ e $z = d/2$, respectivamente, como segue da condição de fronteira para a situação de ancoramento fraco. Levando em conta que

$$\theta\left(\pm \frac{d}{2}\right) = \pm \frac{1}{\xi} (\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta_s)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.56)$$

as condições de fronteira acima fornecem

$$(\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta_s)^{\frac{1}{2}} = \frac{\xi}{2L} \sin(2\theta_s), \quad (3.57)$$

onde $L = K/W$ é o comprimento de extrapolação. Como feito na transição de Fréedericksz no ancoramento forte, nós temos agora

$$\int_{\theta_s}^{\theta_M} \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta_s}} d\theta = \frac{d}{2\xi}, \quad (3.58)$$

já que $\theta_s \simeq 0$ para $E > E_c$

$$\int_{\theta_s}^{\theta(z)} \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \theta_M - \sin^2 \mu}} d\mu = \frac{z}{\xi}, \quad \text{para} \quad -\frac{d}{2} \leq z \leq 0, \quad (3.59)$$

usaremos novamente a equação $\sin \psi = \sin \theta / \sin \theta_M$.

Desta forma, com $\theta = \theta_s$ correspondendo a $\psi = \psi_s = \sin^{-1}(\sin \theta_s / \sin \theta_M)$, e para $\theta = \theta_M$, $\psi = \pi/2$. Assim, (3.58) pode ser escrita agora na forma

$$\int_{\psi_s}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_M \sin^2 \psi}} d\psi = \frac{d}{2\xi}, \quad (3.60)$$

da qual, no limite $\theta_M \rightarrow 0$, obtemos

$$\lim_{\theta_M \rightarrow 0} \int_{\psi_s}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_M \sin^2 X}} dX = \frac{\pi}{2} - \lim_{\theta_M \rightarrow 0} \psi_s. \quad (3.61)$$

O limite considerado em (3.57), nos fornece

$$\theta_m^2 - \theta_s^2 = \left(\frac{\xi}{L}\right)^2 \theta_s^2. \quad (3.62)$$

Então,

$$\theta_s = \frac{\theta_M}{\left[1 + \left(\frac{\xi}{L}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.63)$$

Conseqüentemente,

$$\lim_{\theta_M \rightarrow 0} \tan^{-1} \left(\frac{L}{\xi_c}\right). \quad (3.64)$$

A equação (3.60), leva em conta (3.61) e (3.64), nos dando finalmente

$$\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{L}{\xi_c}\right) = \frac{d}{2\xi_c}, \quad (3.65)$$

que é usualmente escrita como

$$\cot \left(\frac{d}{2\xi_c}\right) = \frac{L}{\xi_c}, \quad (3.66)$$

e é conhecida como a relação de Rapini-Papoular. A equação (3.66) determina o campo crítico E_c . No limite de d grande, (3.66) temos o caso de ancoramento forte. O comprimento de coerência, pode ser escrito na forma

$$\frac{1}{\xi} = \frac{\pi E}{d E_\infty} = \frac{\pi}{d} h, \quad (3.67)$$

onde

$$h = \frac{E}{E_\infty} \quad (3.68)$$

é o campo medido em unidades de E_∞ . Por meio de (3.67), a equação (3.66) se torna:

$$\frac{d}{2L} = \frac{\left(\frac{\pi}{2}\right)}{\cot\left[\left(\frac{\pi}{2}\right)h_c\right]} h, \quad (3.69)$$

onde h_c é o campo crítico reduzido, esta é a relação de Rapini-Papoular que determina o campo crítico em função da espessura da amostra. Observe que para $d/2L \rightarrow 0$, $h_c \rightarrow 0$. Para uma abordagem mais detalhada sobre as propriedades de superfície em cristal líquido nemático cito [35].

Capítulo 4

Deformações Periódicas em Cristais Líquidos Nemáticos

A possibilidade de deformações periódicas em cristais líquidos nemáticos tem sido analisada há algum tempo, e notadamente a partir do trabalho pioneiro de Lonberg e Meyer [1]. Em sua análise, a célula nemática com orientação planar foi submetida a um campo magnético externo cuja direção era perpendicular àquela da orientação inicial. Como resultado, eles mostraram que se o valor da constante de *twist* for menor do que um certo valor crítico, o campo magnético pode induzir uma deformação periódica, em vez de uma deformação usual, não-periódica. Este tipo de problema é muito importante e vem sendo analisado por diferentes autores ao longo dos anos [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Deformações periódicas em células nemáticas híbridas, na ausência de campos elétricos ou magnéticos, por exemplo, foram consideradas por Strigazzi e colaboradores [4, 5, 6]. Em todos os casos mencionados, um campo externo, elétrico ou magnético, é o responsável pela instabilidade periódica. Recentemente, no entanto, Pergamenshick [8, 9] investigou a possibilidade do surgimento de deformações planares periódicas em amostras planarmente orientadas, como consequência da ação dos termos de superfície presentes na densidade de energia livre de Frank. Ele mostrou que se a constante elástica de *saddle-splay*, K_{24} , for suficientemente grande, o estado fundamental de uma amostra nemática, limitada por superfícies cujos eixos fáceis são planares, pode ser periodicamente deformado.

Esse mesmo problema foi posteriormente reconsiderado por Barbero e colaboradores [10] por meio de uma análise bastante simples da estabilidade da solução periódica. O método consiste em encontrar a matriz que caracteriza a energia total em termos das constantes de integração da solução linearizada do problema variacional. Como no estado não deformado todas as constantes de integração se anulam, a densidade de energia total nesse caso

é nula. Assim sendo, a análise da estabilidade da solução não deformada se reduz ao estudo do sinal dos determinantes dos menores principais da matriz que corresponde à forma quadrática da energia total da amostra nemática. Com sua análise, também foi capaz de prever a existência de uma espessura crítica abaixo da qual as deformações periódicas são favorecidas.

Em um trabalho posterior, Barbero e colaboradores [11] voltaram ao problema, mas agora considerando o papel do ângulo de inclinação para surgimento de deformações periódicas. Assim, uma amostra uniformemente orientada, no plano, sofre uma perturbação perpendicular a esse plano. Uma análise da estabilidade da solução uniforme é novamente desenvolvida e fornece um quadro bastante detalhado de como podem surgir, no meio nemático, distorções periódicas espontâneas, isto é, na ausência de campos aplicados.

Neste capítulo, uma rerepresentação dessas análises será efetuada com um duplo propósito. O primeiro é o de apresentar o método de análise da estabilidade da fase não-deformada frente às perturbações indutoras de deformações periódicas. O segundo é a apresentação das condições sob as quais se formam essas soluções. Esses resultados estabelecem a linguagem e o ponto de partida para as análises que serão desenvolvidas no próximo capítulo.

4.1 A Densidade de Energia Elástica

Para analisarmos a estabilidade do alinhamento planar uniforme com respeito às deformações periódicas, começamos por construir a densidade de energia elástica, em termos das componentes do diretor n_i ($i = 1, 2, 3$). A célula nemática tem, como de resto em todo este trabalho, a forma de uma tira de espessura d , limitada por duas superfícies planas conforme a Fig. (4.1). O diretor \mathbf{n} , ou os ângulos polares que o definem no sistema de referência estabelecido na Fig. (4.1), depende das coordenadas $x_2 = y$ e $x_3 = z$. Se $\mathbf{n} = \mathbf{n}(x_3)$ somente, a deformação nemática correspondente é chamada de aperiódica. Se, ao contrário, $\mathbf{n} = \mathbf{n}(x_2, x_3)$, a dependência com x_2 será admitida como periódica, i.e.,

$$\mathbf{n}(x_2, x_3) = \mathbf{n}(x_2 + \lambda, x_3),$$

onde $\lambda = 2\pi/q$ é o período espacial da deformação. Para pequenas flutuações em torno da orientação planar – flutuações que ocorrem na direção perpendicular à configuração inicial – podemos admitir que o diretor da configuração distorcida seja dado por

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}, \tag{4.1}$$

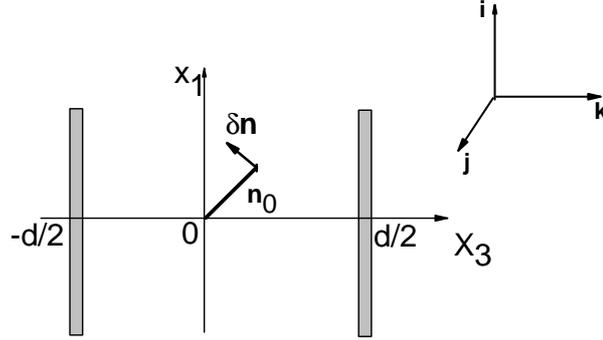


Figura 4.1: Típica célula nemática em forma de tira (*slab*). Por simplicidade, a amostra é limitada por duas superfícies planas, localizadas em $z = x_3 = \pm d/2$. Note que a orientação inicial é planar. A perturbação é perpendicular à orientação inicial, uniforme, definida por \mathbf{n}_0 .

com $\delta \mathbf{n} = \mathbf{u}(x_2, x_3)$, $|\delta \mathbf{n}| \ll 1$, representando as flutuações em torno do estado uniforme, que admitiremos ser descrito por:

$$\mathbf{n}_0 = n_{01} \mathbf{i} + n_{03} \mathbf{k}, \quad (4.2)$$

onde \mathbf{i} e \mathbf{k} são os vetores unitários na direção dos eixos x_1 e x_3 , respectivamente. Como $|\mathbf{n}| = 1$, em primeira ordem em $\delta \mathbf{n}$ temos:

$$\mathbf{n}_0 \cdot \delta \mathbf{n} = 0, \quad (4.3)$$

ou seja,

$\mathbf{n}_0 \cdot \delta \mathbf{n} = (n_{01} \mathbf{i} + n_{03} \mathbf{k}) \cdot (u_1 \mathbf{i} + u_2 \mathbf{j} + u_3 \mathbf{k}) = n_{01} u_1 + n_{03} u_3 = 0$. Conseqüentemente, lembrando que $n_{02} = 0$, é fácil verificar que

$$u_1 = -\frac{n_{03}}{n_{01}} u_3. \quad (4.4)$$

A partir das hipóteses acima, é possível mostrar que

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{n} &= u_{2,2} + u_{3,3} + \mathcal{O}(|\delta \mathbf{n}|^2) \\ \nabla \times \mathbf{n} &= (u_{3,2} - u_{2,3}) \mathbf{i} - \frac{u_{03}}{u_{01}} u_{3,3} \mathbf{j} + \frac{n_{03}}{n_{01}} u_{3,2} \mathbf{k} + \mathcal{O}(|\delta \mathbf{n}|^2), \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde a vírgula indica a derivação: $X_{,2} = \partial X / \partial x_2$. Por conseguinte, podemos escrever

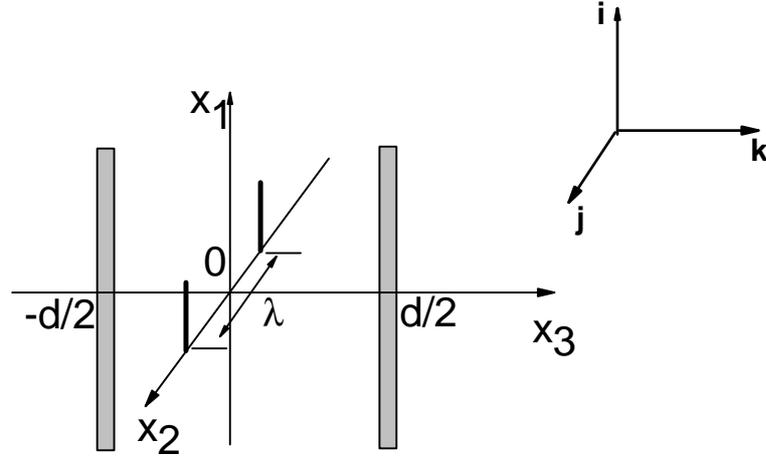


Figura 4.2: Célula nemática em forma de tira (*slab*) com orientação inicial planar e paralela ao eixo x_1 : $n_{01} = 1$. A distorção periódica é tal que $\mathbf{n}(x_2, x_3) = \mathbf{n}(x_2 + \lambda, x_3)$.

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 &= \frac{1}{n_{01}^2} [u_{3,2} - n_{01}^2 u_{2,3}]^2 + \mathcal{O}(|\delta \mathbf{n}|^2) \\
 (\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2 &= \left(\frac{n_{03}}{n_{01}} \right)^2 [u_{3,3}^2 + n_{01}^2 u_{2,3}^2] + \mathcal{O}(|\delta \mathbf{n}|^2). \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

A densidade de energia elástica do nemático, na aproximação de Frank – dada pela Eq. (2.25) – em segunda ordem em u_2 e u_3 se torna

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{1}{2} K_{11} (u_{2,2} + u_{3,3})^2 + \frac{1}{2} \frac{K_{22}}{n_{01}^2} (u_{3,2}^2 + n_{01}^2 u_{2,3}^2 - 2n_{01}^2 u_{3,2} u_{2,3}) \\
 &+ \frac{1}{2} K_{33} \left(\frac{n_{03}}{n_{01}} \right)^2 (n_{01}^2 u_{2,3}^2 + u_{3,3}^2) - 2(K_{22} + K_{24}) \\
 &\times (u_{2,2} u_{3,3} - u_{2,3} u_{3,2}). \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

4.1.1 Configuração Uniforme Planar

Analisemos, inicialmente, o caso particular investigado na Ref. [10]. Naquela situação, admitiu-se que $n_{01} = 1$ e $n_{02} = n_{03} = 0$ conforme se ilustra na Fig. (4.2). Nesse caso, a densidade de energia livre se reduz a

$$f_e = \frac{1}{2} \left\{ K_{11}(u_{2,2} + u_{3,3})^2 + K_{22}(u_{3,2} - u_{2,3})^2 - 4(K_{22} + K_{24}) \right. \\ \left. \times (u_{2,2}u_{3,3} - u_{2,3}u_{3,2}) \right\}, \quad (4.8)$$

que pode ser, ainda, posta sob a forma

$$f_e = \frac{1}{2} K_{22} \{ r_1 (u_{2,2} + u_{3,3})^2 + (u_{3,2} - u_{2,3})^2 \\ - 2r_2 (u_{2,2}u_{3,3} - u_{2,3}u_{3,2}) \}, \quad (4.9)$$

onde

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{22}} \quad \text{e} \quad r_2 = 2 \frac{K_{22} + K_{24}}{K_{22}}. \quad (4.10)$$

Note que f_e é uma forma quadrática de $u_{2,2}$, $u_{2,3}$, $u_{3,2}$ e $u_{3,3}$. Na ausência de vínculos na superfície, a orientação planar homogênea corresponde a um mínimo de f_e somente se a forma quadrática for positiva definida. Isso ocorre se os determinantes dos menores principais da matriz

$$\mathcal{Q} = \begin{pmatrix} r_1 & 0 & 0 & r_1 - r_2 \\ 0 & 1 & r_2 - 1 & 0 \\ 0 & r_2 - 1 & 1 & 0 \\ r_2 - r_1 & 0 & 0 & r_1 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

forem positivos. Esses menores são definidos por:

$$m_1 = r_1, \\ m_2 = \begin{vmatrix} r_1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = r_1 > 0, \\ m_3 = \begin{vmatrix} r_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & r_2 - 1 \\ 0 & r_2 - 1 & 1 \end{vmatrix} = r_1 [1 - (r_2 - 1)^2] > 0, \\ m_4 = |\mathcal{Q}| = [1 - (r_2 - 1)^2] [r_1^2 - (r_1 - r_2)^2] > 0, \quad (4.12)$$

Uma vez que se verifica sempre que $r_1 > 0$, das Eqs. (4.12) segue que a orientação planar uniforme é estável se $r_2(r_2 - 2) < 0$ e $r_2(r_2 - 2r_1) < 0$, de onde obtém-se

$$0 < r_2 < 2 \quad \text{ou} \quad 0 < r_2 < 2r_1, \quad (4.13)$$

de acordo com o valor de r_1 . Na fase nemática, $r_1 > 1$ e primeira desigualdade é a dominante. Entretanto, perto da temperatura de transição nemático-esmétrico, a constante elástica de *twist* diverge, enquanto que a constante elástica de *splay* permanece praticamente independente da temperatura [37]. Conseqüentemente, nessa região de temperatura $r_1 \rightarrow 0$, e a segunda desigualdade torna-se a dominante. Estas conclusões são válidas para uma célula de espessura infinita e sem levar em conta a energia de superfície. Se, ao contrário, a energia de ancoramento for diferente de zero, os valores de r_2 para os quais a orientação planar é estável serão outros.

Admitamos, agora, que a energia de superfície, caracterizada por uma direção fácil ao longo do eixo x , seja dada por:

$$g_s = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} [w_{\alpha\beta}(0)n_\alpha(0)n_\beta(0) + w_{\alpha\beta}(d)n_\alpha(d)n_\beta(d)]. \quad (4.14)$$

A energia de ancoramento efetiva, em segunda ordem em $|\delta\mathbf{n}|$, é dada por

$$g_s = \frac{1}{2}[w_{02}u_2^2(0) + w_{03}u_3^2(0)] + \frac{1}{2}[w_{12}u_2^2(d) + w_{13}u_3^2(d)] = g_0 + g_1. \quad (4.15)$$

Note que, em g_s dada acima, a deformação de *splay-bend*, envolvendo u_3 implica uma variação da parte anisotrópica da interação de van der Waals devido à mudança da distância média entre a molécula nemática na superfície e o substrato. No caso de uma deformação de *twist* pura, em que somente u_2 muda, a distância média não muda.

A análise, agora, será particularizada para o caso em que não haja energia de ancoramento azimutal, i.e., quando $w_{02} = w_{12} = 0$. No caso mais simples, em que $w_{\alpha\beta} = w_0\delta_{\alpha\beta}$ e $w_{\alpha\beta} = w_1\delta_{\alpha\beta}$, temos

$$g_s = \frac{1}{2}w_0[u_2^2(0) + u_3^2(0)] + \frac{1}{2}w_1[u_2^2(d) + u_3^2(d)]. \quad (4.16)$$

A energia total média, por unidade de comprimento ao longo do eixo x_2 , é dada por

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \int_0^d f(u_2, u_3; u_{2,i}, u_{3,i}) dx_2 dx_3 + \int_0^\lambda g_0(u_2(0), u_3(0)) dx_2 \\ &+ \int_0^\lambda g_1(u_2(d), u_3(d)) dx_2 \}, \end{aligned} \quad (4.17)$$

onde $u_{2,i} = u_{2,2}$ ou $u_{2,3}$ e $u_{3,i} = u_{3,2}$ ou $u_{3,3}$. Na Eq. (4.17), λ é o comprimento de onda da deformação.

De acordo com o Princípio Variacional, a configuração de equilíbrio é aquela que minimiza F . As equações de Euler-Lagrange, nesse caso, são dadas por

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial u_2} - \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial u_{2,2}} \right) - \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial f}{\partial u_{2,3}} \right) &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial u_3} - \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial u_{3,2}} \right) - \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial f}{\partial u_{3,3}} \right) &= 0,\end{aligned}\quad (4.18)$$

para $0 \leq x_3 \leq d$ e $0 \leq x_2 \leq \lambda$. As condições de contorno, usando (3.22), são

$$-\frac{\partial f}{\partial u_{2,3}} + \frac{\partial g_0}{\partial u_2(0)} = 0, \quad -\frac{\partial f}{\partial u_{3,3}} + \frac{\partial g_0}{\partial u_3(0)} = 0, \quad (4.19)$$

em $x_3 = 0$ e

$$\frac{\partial f}{\partial u_{2,3}} + \frac{\partial g_0}{\partial u_2(d)} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial u_{3,3}} + \frac{\partial g_0}{\partial u_3(d)} = 0, \quad (4.20)$$

em $x_3 = d$. As Eqs. (4.19) e (4.20) são as condições de contorno para as Eqs. (4.18). Note que a condição de contorno sobre x_2 é automaticamente satisfeita se considerarmos deformações periódicas em x_2 , pois se $\mathbf{n}(x_2, x_3) = \mathbf{n}(x_2 + \lambda, x_3)$ então $\delta \mathbf{n}(x_2, x_3) = \delta \mathbf{n}(x_2 + \lambda, x_3)$.

4.1.2 Análise Linear

Na análise linearizada em torno do estado não-deformado, as soluções periódicas das equações diferenciais são escolhidas de modo que

$$u_3(x_2, x_3) = \Theta(x_3) \cos(qx_2) \quad \text{e} \quad u_2(x_2, x_3) = \Phi(x_3) \sin(qx_2).$$

Nesse caso, $\Theta(x_3)$ e $\Phi(x_3)$ são soluções de duas equações diferenciais acopladas de segunda ordem. A equação diferencial que determina $\Theta(x_3)$ é uma equação linear de quarta ordem e contém, portanto, quatro constantes de integração C_i , com $i = 1, 2, 3, 4$. O mesmo raciocínio vale na determinação de $\Phi(x_3)$, que envolve quatro constantes C'_i . Como $u_2(x_2, x_3)$ e $u_3(x_2, x_3)$ têm de satisfazer também as equações diferenciais de segunda ordem acopladas, é possível obter as constantes de integração C'_i em função de C_i . Portanto, no caso linearizado as soluções das Eqs. (4.18) terão, respectivamente, a forma

$$u_2 = u_2(C_i; x_2, x_3) \quad \text{e} \quad u_3 = u_3(C_i; x_2, x_3), \quad (4.21)$$

onde – vale a pena repetir –, C_i , com $i = 1, 2, 3$ e 4 , são as quatro constantes de integração a serem determinadas pelas condições de contorno (4.19) e (4.20), que formam um sistema linear e homogêneo.

Agora, se (4.21) for substituída em (4.17), a energia total média, F , se tornará uma função ordinária das quatro constantes de integração: $F = F(C_1, C_2, C_3, C_4)$. Para descobrir se o estado não-deformado é estável, é necessário analisar o sinal da forma quadrática simétrica que representa F . Com efeito, F se torna

$$\left| F = \frac{1}{2} \sum_{i,j} M_{ij} C_i C_j \right|, \quad (4.22)$$

onde $M_{ij} = M_{ji}$, pois a parte antissimétrica da matriz M , de elementos M_{ij} , não contribui para F . As quantidades C_i são obtidas pela minimização de F com respeito às constantes C_i :

$$\frac{\partial F}{\partial C_i} = 0, \quad (4.23)$$

ou, explicitamente,

$$\sum_j M_{ij} C_j = 0, \quad (4.24)$$

que ainda pode ser posto na forma

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0. \quad (4.25)$$

O sistema de equações representado por (4.25) é equivalente às condições de contorno (4.19) e (4.20) como mostramos na seção (3.3). De fato, é possível escrever

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial C_i} = & \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \left\{ \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial u_2} + \frac{\partial g_0}{\partial u_2(0)} \right) \frac{\partial u_2(0)}{\partial C_i} + \left(-\frac{\partial f}{\partial u_3} + \frac{\partial g_0}{\partial u_3(0)} \right) \frac{\partial u_3(0)}{\partial C_i} \right] \right. \\ & \left. + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial u_2} + \frac{\partial g_1}{\partial u_2(d)} \right) \frac{\partial u_2(d)}{\partial C_i} + \left(\frac{\partial f}{\partial u_3} + \frac{\partial g_1}{\partial u_3(d)} \right) \frac{\partial u_3(d)}{\partial C_i} \right] \right\} dx_2 \end{aligned} \quad (4.26)$$

pois $u_2(x_2, x_3)$ e $u_3(x_2, x_3)$ são soluções das equações diferenciais de volume. É evidente, a partir de (4.26), que a condição (4.23) implica a mesma exigência das condições de contorno (4.19) e (4.20).

O conhecimento da matriz \mathcal{M} permite uma investigação mais simples do estado estável. No estado não-deformado, $C_i = 0$ corresponde a um mínimo de F se todos os quatro determinantes dos menores principais de \mathcal{M} forem positivos [10] e [11]. Diversamente, o conhecimento do sistema obtido por meio de (4.19) e (4.20) não permite concluir nada acerca da estabilidade do estado não-deformado.

4.1.3 Instabilidade Periódica

Usando (4.9) para f_e e a Eq. (4.17) para g_0 e g_1 , as equações diferenciais (4.18) podem ser escritas como

$$\begin{aligned} u_{3,22} + r_1 u_{3,33} + (r_1 - 1)u_{2,23} &= 0, \\ r_1 u_{2,22} + u_{2,33} + (r_1 - 1)u_{3,23} &= 0. \end{aligned} \quad (4.27)$$

onde

$$\begin{aligned} u_{2,22} &= \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2}, \quad u_{2,33} = \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2}, \quad u_{2,23} = \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2 \partial x_3} \\ u_{3,22} &= \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2}, \quad u_{3,33} = \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2}, \quad u_{3,23} = \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2 \partial x_3}. \end{aligned}$$

As soluções gerais são:

$$\begin{aligned} u_2(x_2, x_3) &= [C_1 \cosh(qx_3) + C_2 x_3 \cosh(qx_3) + C_3 \sinh(qx_3) \\ &\quad + C_4 x_3 \sinh(qx_3)] \sin(qx_2), \\ u_3(x_2, x_3) &= [C'_1 \cosh(qx_3) + C'_2 x_3 \cosh(qx_3) + C'_3 \sinh(qx_3) \\ &\quad + C'_4 x_3 \sinh(qx_3)] \cos(qx_2), \end{aligned} \quad (4.28)$$

onde $q = 2\pi/\lambda$, e

$$\begin{aligned} C'_1 &= AC_2 - C_3, \quad C'_2 = -C_4, \\ C'_3 &= AC_4 - C_1, \quad C'_4 = -C_2, \end{aligned} \quad (4.29)$$

com

$$A = \frac{r_1 + 1}{q(r_1 - 1)}. \quad (4.30)$$

Para analisar a estabilidade da orientação planar homogênea, a matriz \mathcal{M} pode ser escrita no limite $q \rightarrow 0$. Obtemos os determinantes dos menores principais na forma

$$\begin{aligned}
m_1 &= \left(\frac{r_1 d}{L_1} + 2r_2 \right) dq^2 + \mathcal{O}(3), \\
m_2 &= \frac{r_1(1+r_1)^2 d [r_1 d + 2(L_0 + L_1)r_2]}{(r_1 - 1)^2 L_0 L_1} + \mathcal{O}(1), \\
m_3 &= \frac{4r_1^3 d^2 [r_1 d + 2(L_0 + L_1)r_2]}{(r_1 - 1)^2 L_0 L_1} q^2 + \mathcal{O}(3), \\
m_4 &= \frac{16r_1^3 d^3}{(r_1 - 1)^4 L_0 L_1} [r_1^2 d + 2r_1(L_0 + L_1)r_2 \\
&\quad - (L_0 + L_1)r_2^2] q^2 + \mathcal{O}(3), \tag{4.31}
\end{aligned}$$

onde $L_0 = L_{03} = K_{11}/w_{03}$ e $L_1 = L_{13} = K_{11}/w_{13}$ são os comprimentos de extrapolação associados às duas superfícies em $x_3 = 0$ e $x_3 = d$, respectivamente. É fácil constatar que $m_1 > 0$, $m_2 > 0$ e $m_3 > 0$; o único que pode tornar-se negativo é m_4 . De fato, a condição $m_4 = 0$ nos dá

$$[r_1^2 d + 2r_1(L_0 + L_1)r_2 - (L_0 + L_1)r_2^2] = 0,$$

ou seja,

$$d_c = (L_0 + L_1)r_2 \frac{r_2 - 2r_1}{r_1^2}, \tag{4.32}$$

que representa uma espessura crítica abaixo da qual é favorecida uma deformação periódica. Como $r_1 > 0$, $d_c > 0$ implica que $r_2(r_2 - 2r_1) > 0$. Desse resultado, deduzimos que $r_2 > 2r_1$, ou $r_2 < 0$, que corresponde a $K_{24} > K_{11} - K_{22}$ ou $K_{24} < -K_{22}$. Se $d_c > 0$, para $d > d_c$ a forma quadrática é definida positiva e o estado homogêneo é estável.

O caso em que $d \rightarrow \infty$ foi tratado analiticamente, pois, sendo $qd \gg 1$, podemos aproximar $\sinh(qd) \sim \cosh(qd)$. Assim, os menores principais da matriz \mathcal{M} se tornam

$$\begin{aligned}
m_1 &= \frac{r_1 + 2L_1 r_2 q}{L_1} x^2, \\
m_2 &= -\frac{r_2(r_1 + 1)\Delta}{(r_1 - 1)^2} \left(1 - \frac{q_1^*}{q}\right) x^4 [1 + \mathcal{O}(x^{-2})], \\
m_3 &= -\frac{r_2(r_1 + 1)(r_1 + 2L_0 r_2 q)\Delta}{(r_1 - 1)^2 L_0} \left(1 - \frac{q_1^*}{q}\right) x^4 [1 + \mathcal{O}(x^{-2})], \\
m_4 &= \left\{ \frac{(r_1 + 1)\Delta}{(r_1 - 1)^2} \right\}^2 \left(1 - \frac{q_0^*}{q}\right) \left(1 - \frac{q_1^*}{q}\right) x^4. \tag{4.33}
\end{aligned}$$

onde $x = (1/2) \exp(qd)$,

$$\begin{aligned}
q_0^* &= \frac{2r_1^2}{L_0 r_2 [r_2(r_1 + 1) - 4r_1]}, \\
q_1^* &= \frac{2r_1^2}{L_1 r_2 [r_2(r_1 + 1) - 4r_1]},
\end{aligned} \tag{4.34}$$

e $\Delta = r_1(r_2 - 4) + r_2$. A análise revelou que, no limite de uma amostra muito espessa, limitada por duas superfícies idênticas, tais que $L_0 = L_1$ e, portanto, $q_0^* = q_1^* = q^*$, a orientação planar homogênea é instável. Devido à existência de flutuações térmicas, a orientação nemática estável é modulada com um vetor de onda q^* .

O vetor de onda crítico da instabilidade deve ser positivo. Conseqüentemente, a existência de estruturas moduladas em amostras espessas na presença de energia de ancoramento finito para os ângulos polares é

$$r_2 < 0 \quad \text{ou} \quad r_2 > \frac{4r_1}{1 + r_1}. \tag{4.35}$$

Nota-se que $r_1 > 1$

$$\frac{4r_1}{1 + r_1} > 2 \quad \text{e} \quad \frac{4r_1}{1 + r_1} > 2r_1, \tag{4.36}$$

para $r_1 < 1$. Isso significa que o domínio definido pela Eq. (4.35) é mais amplo do que aquele definido por Eq. (4.13), como se espera. De fato, na presença de energia de ancoramento finita para o ângulo $\theta (= u_3)$; o termo em K_{24} , responsável pela instabilidade mecânica, deve ser maior do que aquele capaz de induzir uma estrutura periódica numa amostra não limitada (i.e., de tamanho infinito).

Por fim, vale a pena mencionar que a análise desenvolvida na Ref. [10] revela que o efeito de se considerar uma energia de ancoramento azimutal é o aumento no valor do vetor de onda crítico, ou seja, uma redução na periodicidade espacial da deformação. Efetivamente, se a energia de ancoramento azimutal for muito grande (ancoramento azimutal forte), a periodicidade espacial tende a dimensões moleculares.

4.2 Dependência com o ângulo do diretor

Para investigar o papel do ângulo do diretor na formação de instabilidades periódicas, analisaremos o caso em que $n_{03} \neq 0$, i.e., utilizaremos as expressões gerais estabelecidas na seção precedente. Uma análise detalhada do problema pode ser encontrada em [11].

A densidade de energia livre no volume é ainda dada por (4.7). Já a parte de superfície [11] nós a reescreveremos aqui na forma

$$\begin{aligned} f_s(u_i) &= \frac{1}{2} (w_1 u_1^2 + w_2 u_2^2 + w_3 u_3^2) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{n_{03}^2 w_1 + n_{01}^2 w_3}{n_{01}^2} \right) u_3^2 + w_2 u_2^2 \right], \end{aligned} \quad (4.37)$$

onde w_i ($i = 1, 2, 3$) são as energias de ancoramento e, na relação cima, a expressão (4.4) foi usada. A energia média total, de maneira idêntica ao que foi feito com (4.17), se escreve na forma

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{\lambda} \left\{ \int_0^\lambda \int_0^d f(u_{i,j}) dx_2 dx_3 + \int_0^\lambda f_s [u_2(0), u_3(0)] dx_2 \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\lambda f_s [u_2(d), u_3(d)] dx_2 \right\}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

onde $i, j = 2, 3$. No presente caso, as equações diferenciais (4.18) e as condições de contorno (4.19) e (4.20) se tornam, respectivamente,

$$\begin{aligned} K_{11} \quad u_{2,22} + (K_{22} n_{01}^2 + K_{33} n_{03}^2) u_{2,33} \\ + (K_{11} - K_{22}) u_{3,32} &= 0, \\ K_{22} \quad u_{3,22} + (K_{11} n_{01}^2 + K_{33} n_{03}^2) u_{3,33} \\ + n_{01}^2 (K_{11} - K_{22}) u_{2,23} &= 0, \end{aligned} \quad (4.39)$$

e

$$\begin{aligned} [(K_{22} n_{01}^2 + K_{33} n_{03}^2) u_{2,3} + (K_{22} + 2K_{24}) u_{2,3}] \mp w_2 u_2 &= 0 \\ (K_{11} n_{01}^2 + K_{33} n_{03}^2) u_{3,3} + n_{01}^2 [K_{11} - 2(K_{22} + K_{24})] u_{2,2} \\ \mp (n_{03}^2 w_1 + n_{01}^2 w_3) u_3 &= 0. \end{aligned} \quad (4.40)$$

As equações diferenciais de volume (4.39) e as condições de contorno (4.40) apresentam sempre as soluções triviais $u_2 = u_3 = 0$, que correspondem ao alinhamento uniforme \mathbf{n}_0 .

O objetivo é, então, determinar em que condições essa configuração não corresponde a um estado estável e mostrar que uma deformação periódica, com um vetor de onda q bem definido, pode surgir na amostra.

4.2.1 Análise linear da estabilidade

Novamente, para uma análise linear da estabilidade em torno do estado não-deformado, as soluções periódicas das equações diferenciais de volume são escolhidas na forma $u_2(x_2, x_3) = \Phi(x_3) \sin(q x_2)$ and $u_3(x_2, x_3) = \Theta(x_3) \cos(q x_2)$. Como vimos na Seção 4.1.2, as soluções podem ser expressas em termos de quatro constantes de integração independentes C_i . Isso significa que, no caso linearizado que estamos considerando, mais uma vez, as soluções de Eq. (4.39) podem se exprimir na forma

$$u_2(x_2, x_3) = u_2(C_i; x_2, x_3) \quad \text{e} \quad u_3(x_2, x_3) = u_3(C_i; x_2, x_3), \quad (4.41)$$

para $i = 1, 2, 3, 4$, como na Eq. (4.21).

As quatro constantes de integração são determinadas pelas condições de contorno (4.40). A análise, então, se desenvolve do mesmo modo que na Seção precedente. Os elementos de matriz de \mathcal{M} podem ser facilmente obtidos pela substituição das soluções (4.41) em (4.38), o que permite transformar F numa função ordinária das constantes de integração C_i , na forma $F = F(C_i)$. Feito isso, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial C_i} &= \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \left\{ \sum_{j=2,3} \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial u_{j,3}} + \frac{\partial f_S}{\partial u_j} \right) \frac{\partial u_j}{\partial C_i} \right]_{x_3=0} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=2,3} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial u_{j,3}} + \frac{\partial f_S}{\partial u_j} \right) \frac{\partial u_j}{\partial C_i} \right]_{x_3=d} \right\} dx_2. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Usando a condição $\partial F / \partial C_i = 0$, obtém-se um sistema linear e homogêneo como o introduzido em (4.25). Isso completa o formalismo necessário para a análise da estabilidade do estado fundamental não-deformado em uma amostra de cristal líquido nemático. A extensão deste formalismo para o caso em que um campo externo seja aplicado ao sistema, que não apresenta maiores dificuldades, será discutida no próximo capítulo.

A fim de explorar algumas das conseqüências imediatas dos resultados apresentados anteriormente, a análise será particularizada para o caso em que $w_1 = w_3$ e $w_2 = 0$ (ou seja, sem energia de ancoramento azimutal). Vamos nos lembrar que no caso de um estado uniforme planar ($n_{01} = 1$ e $n_{03} = 0$) existe uma espessura crítica, d_c , dada por $\det \mathcal{M} = 0$, tal que para $d < d_c$ a configuração homogênea é instável. Nesse caso, para $q \rightarrow 0$, $m_4(q) = \alpha(d - d_c)q^2$, onde $\alpha > 0$. O comportamento de $m_4(q)$ em função de q depende do sinal de $d - d_c$. Em particular, para $d \gg d_c$, m_4 se anula

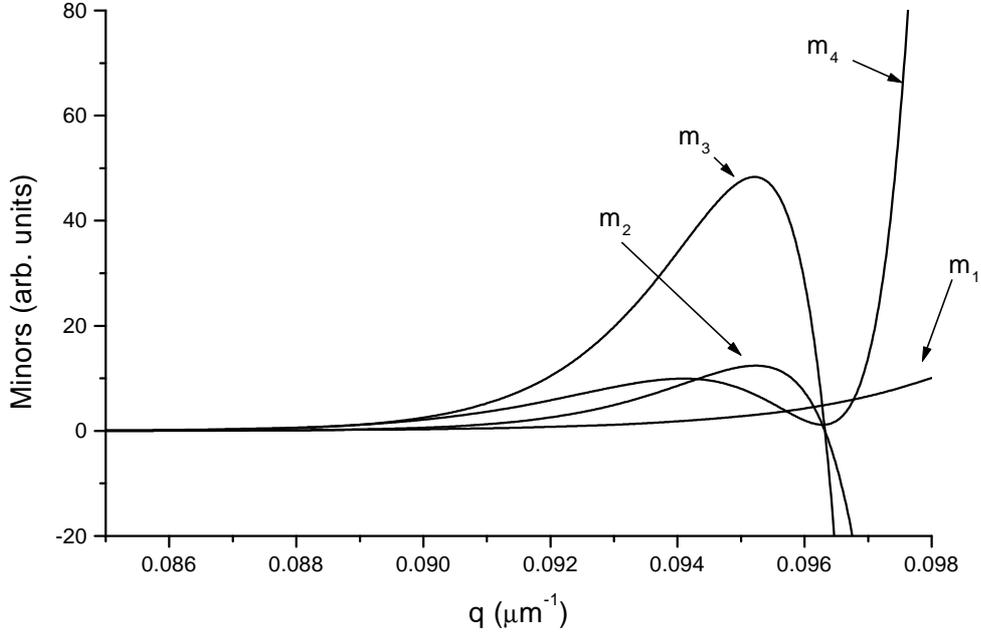


Figura 4.3: Comportamento de $m_i(q)$, com $i = 1$ a 4 , para $r_1 = 0.5$, $r_2 = 3.0$ ($K_{24} = K_{22}/2$), $w_1 = w_3 \neq 0$, $w_2 = 0$ e $n_{03} = 0.5$. O eixo vertical é exibido em unidades arbitrárias. Reproduzido da Ref. [11].

para um valor bem definido q^* . Para $q < q^*$, todos os determinantes dos menores principais da matriz \mathcal{M} são positivos. Por outro lado, para $q > q^*$, $m_2 < 0$ e, também, $m_3 < 0$. Esses resultados permitem a determinação dos valores do vetor de onda q^* para o qual a orientação planar é instável, como demonstrado anteriormente.

A análise mais geral, em que $n_{03} = \sqrt{1 - n_{01}^2} \neq 0$, é bem mais complicada. Entretanto, é relativamente fácil concluir que para $q \rightarrow 0$, $m_4(q) \propto q^{-10}$. Esse resultado indica que não há mais uma espessura crítica para a qual as instabilidades periódicas possam aparecer no sistema no limite em que $q \rightarrow 0$. Contudo, instabilidades periódicas podem, em princípio, aparecer no sistema dependendo, fortemente, dos valores das razões $r_1 = K_{11}/K_{22}$ e $r_2 = 2(1 + K_{24}/K_{22})$, e do valor do ângulo do diretor do estado uniforme. Esta conclusão segue do comportamento de $m_4(q)$, que, para valores arbitrários de d , apresenta um máximo positivo para $q \neq 0$ e se anula para $q = q^*$, dependendo do valor de n_{03} , como se ilustra na Figura (4.3).

Este valor corresponde ao vetor de onda para o qual a instabilidade

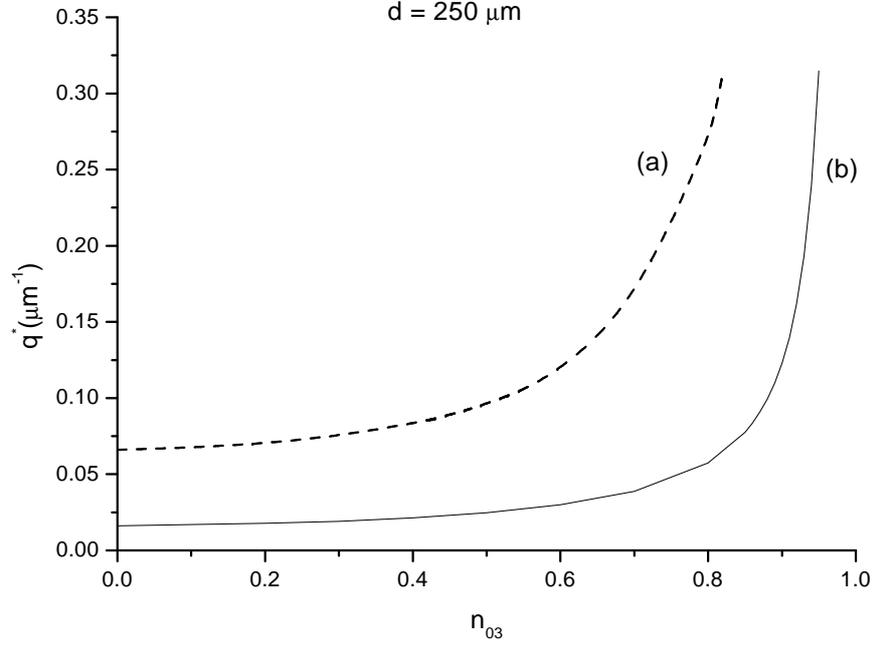


Figura 4.4: Comportamento de q^* como função da componente $z(x_3)$ do diretor (n_{03}) para $w_1 = w_3$ e na ausência de energia de ancoramento azimutal $w_2 = 0$. A curva (a) se refere aos valores $r_1 = 0.5$, $r_2 = 3.0$ ($K_{24} = K_{22}/2$) e a curva (b) a $r_1 = 0.5$, $r_2 = 5.0$ ($K_{24} = 3K_{22}/2$). Instabilidades periódicas não são favorecidas quando $n_{03} > 0.82$ na curva (a) e quando $n_{03} > 0.95$ na curva (b). O valor q^* corresponde aos pontos nos quais $m_4(q)$, depois de apresentar um máximo positivo, é zero em correspondência com o valor de $m_3(q)$ que se anula, como mostrado na Figura (4.3). Reproduzido da Ref. [11].

periódica aparece no sistema. A análise linear não permite determinar o perfil da instabilidade favorecida; ela indica, entretanto, o seu surgimento no sistema. Na Figura (4.4) se mostra o comportamento de q^* como função do ângulo do diretor n_{03} , nos seguintes casos: (a) $r_1 = 0.5$, $r_2 = 3.0$ e (b) $r_1 = 0.5$, $r_2 = 5.0$.

A dependência de q^* com n_{03} é tal que para $n_{03} \rightarrow n_{03}^L$, $q^* \rightarrow \infty$. Para $n_{03} > n_{03}^L$, deformações periódicas são proibidas. Em particular, para $n_{03} \rightarrow 1$, i.e., para um estado uniforme muito próximo do homeotrópico, as deformações periódicas são proibidas. Isso é esperado pois quando há pequenas flutuações em torno da configuração homeotrópica, o termo conectado com K_{24} é de terceira ordem, enquanto que os termos de volume usuais

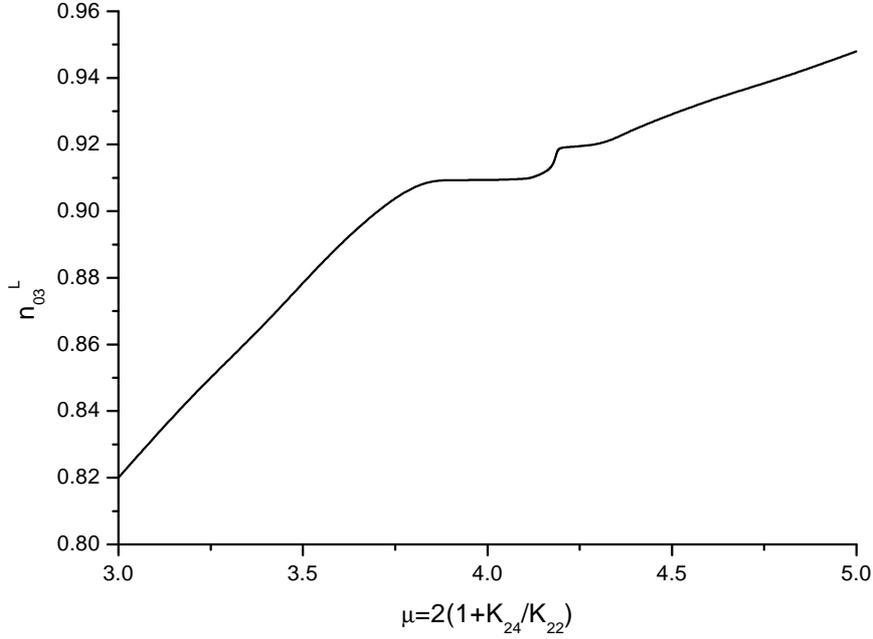


Figura 4.5: Componente z do ângulo do diretor n_{03}^L versus r_2 para $r_1 = 0.5$ e $d = 250 \mu\text{m}$. n_{03}^L representa o valor do ângulo do diretor acima do qual as distorções periódicas não são permitidas no sistema. Reproduzido da Ref. [11].

são de segunda ordem nas variações do diretor. Nesse caso, ele desempenha um papel menor na desestabilização da configuração uniforme. Note-se, entretanto, que para o caso (b), que se refere a um valor mais alto de K_{24} , distorções periódicas podem existir também para valores de n_{03} próximos de 1. Isso tudo nos informa que o termo de superfície na densidade de energia elástica torna-se muito importante e acaba por governar o comportamento do sistema. Evidentemente, para $n_{03} \rightarrow 1$ conclui-se novamente que o estado fundamental homeotrópico ainda é o favorecido.

Na Figura (4.5) mostra-se n_{03}^L em função de r_2 . De acordo com nossa análise, n_{03}^L é uma função decrescente de r_2 e apresenta um platô nas vizinhanças de $K_{24} \simeq K_{22}$.

O formalismo que apresentamos acima para investigar a possibilidade de formação de instabilidades periódicas em cristais líquidos nemáticos é geral. De fato, a análise desta Seção se aplica ao caso geral em que o padrão uniforme (não-deformado) pode variar continuamente do caso planar ao caso homeotrópico. Ele também pode ser aplicado à análise do sistema na pre-

sença de um campo externo uniforme, como será feito no próximo capítulo. Assim sendo, ele permite investigar, de maneira exaustiva, a dependência do estado não-deformado com o ângulo do diretor na formação de instabilidades periódicas. A análise toda é calcada na positividade da forma quadrática que representa a energia elástica total da amostra. Preliminarmente, essa análise permite concluir que: (1) o papel da constante elástica de *saddle-splay* é dominante na desestabilização do padrão uniforme; (2) diferentemente do que ocorre com o estado planar uniforme (i.e., $n_{01} = 1$ e $n_{03} = 0$) pode não haver uma espessura crítica abaixo da qual as instabilidades periódicas são favorecidas no sistema

Como conclusão geral deste capítulo, podemos enfatizar que as deformações periódicas ligadas à constante elástica de *saddle-splay* podem ser observadas somente em amostras que apresentam alguma inclinação inicial. Se a amostra for homeotropicamente orientada, para se observar uma deformação periódica, é necessário ter antes uma transição induzindo uma inclinação.

Capítulo 5

Deformações Periódicas: Efeito do Campo Externo

Neste capítulo, o papel de um campo externo constante na formação de estruturas periódicas na amostra nemática é investigado. A análise se desenvolve usando o formalismo apresentado nos capítulos precedentes e ao longo das mesmas linhas. O objetivo é investigar a eventual existência de uma espessura crítica para a formação dessas estruturas periódicas e determinar a dependência dessa espessura crítica com o campo.

5.1 Efeito do Campo Magnético

A susceptibilidade diamagnética de um cristal líquido, devido à forma anisotrópica das moléculas que o constituem, é também anisotrópica. No estado uniaxial, a susceptibilidade diamagnética é um tensor de segunda ordem com duas componentes χ_{\parallel} e χ_{\perp} , que são, respectivamente, paralela e perpendicular ao eixo óptico que, na fase uniaxial, coincide com a direção de \mathbf{n} [38]. O tensor de susceptibilidade toma, assim, a forma

$$\chi_{ij} = \chi\delta_{ij} + \chi_a n_i n_j, \quad (5.1)$$

onde $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ é a anisotropia. Cristais líquidos nemáticos usualmente têm $\chi_a > 0$ [15]. Desse modo, é possível exercer torques nos cristais líquidos pela aplicação de um campo. De fato, a presença de um campo magnético \mathbf{H} leva à necessidade da inclusão de um termo extra na energia livre, na forma

$$f_m = -\frac{1}{2}\chi H^2 - \frac{1}{2}\chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2. \quad (5.2)$$

O primeiro termo – como de costume – será omitido, pois é independente da orientação do diretor. O último termo dá origem a um torque no cristal líquido; se $\chi_a > 0$, então as moléculas se alinharão paralelamente ao campo.

Portanto, a densidade de energia magnética para um Cristal Líquido Nemático é dada por

$$f_h = -\frac{1}{2}\chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2. \quad (5.3)$$

Estudaremos as distorções periódicas em cristais líquidos nemáticos tendo um campo magnético externo aplicado na direção \mathbf{k} . Consideraremos novamente uma amostra na forma de uma “tira(slab)” com as superfícies localizadas em $x_3 = 0$ e $x_3 = d$ e usando o diretor no plano com a configuração inicial uniforme dada por $\mathbf{n}_0 = n_{01}\mathbf{i} + n_{03}\mathbf{k}$, como no Capítulo 4. Portanto, a energia livre, dada por (2.25), terá o acréscimo de um termo, que é dado por (5.3), e a energia livre que descreve o sistema será dada por

$$\begin{aligned} f &= f_{\text{Frank}} - \frac{1}{2}\chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 \\ &= \frac{1}{2}\{K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + K_{33}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2\} \\ &\quad - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot [\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] - \frac{1}{2}\chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Para a configuração que estamos considerando, teremos

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2}k_{11}(u_{2,2} + u_{3,3})^2 + \frac{1}{2}\frac{k_{22}}{n_{01}^2}(u_{3,2}^2 + n_{01}^4 - 2n_{01}^2 u_{3,2}u_{2,3}) \\ &\quad + \frac{1}{2}k_{33}\left(\frac{n_{03}}{n_{01}}\right)^2(n_{01}^2 u_{2,3}^2 + u_{3,3}^2) - 2(k_{22} + k_{24}) \\ &\quad \times (u_{2,2}u_{3,3} - u_{2,3}u_{3,2}) - \frac{1}{2}\chi_a \mathbf{H}^2(u_3 + n_{03})^2 \\ &= f_e - \frac{1}{2}\chi_a H^2(u_3 + n_{03})^2, \end{aligned} \quad (5.5)$$

onde $\mathbf{H} = H\mathbf{k}$ é o campo aplicado ao longo de x_3 . Devido ao fato de a anisotropia diamagnética variar para cada tipo de amostra, generalizaremos nosso tratamento introduzindo a grandeza

$$H_c = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{K_{11}}{\chi_a}}, \quad (5.6)$$

sendo H_c o campo crítico para se induzir uma distorção do tipo de Fréedericksz no caso de ancoramento planar forte na superfície [38]. Isolando χ_a de (5.6) e substituindo-o em (5.5), obteremos a expressão

$$f = f_e - \frac{1}{2}K_{11}h^2(u_3 + n_{03})^2. \quad (5.7)$$

em que

$$h = \frac{\pi}{d} \frac{H}{H_C} = \frac{\pi}{d} H_R. \quad (5.8)$$

Portanto, quando obtivermos $H_R = H/H_C = 1$ significará que atingimos o campo crítico de Fréedericksz. O procedimento agora é similar ao apresentado no Capítulo 4. Usando

$$\begin{aligned} f_s(u_i) &= \frac{1}{2} (w_1 u_1^2 + w_2 u_2^2 + w_3 u_3^2) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{n_{03}^2 w_1 + n_{01}^2 w_3}{n_{01}^2} \right) u_3^2 + w_2 u_2^2 \right] \end{aligned} \quad (5.9)$$

e a equação (5.7) construiremos a energia total por unidade de comprimento ao longo do eixo x_2 , correspondente a um único período, ou seja

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{\lambda} \left\{ \int_0^\lambda \int_0^d f(u_{\alpha,\beta}) dx_2 dx_3 + \int_0^\lambda f_s[u_2(0), u_3(0)] dx_2 \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\lambda f_s[u_2(d), u_3(d)] dx_2 \right\}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Usaremos, mais uma vez, a Equação

$$\frac{\partial f}{\partial u_\alpha} - \sum_\beta \partial_\beta \frac{\partial f}{\partial u_{\alpha,\beta}} = 0$$

em que $\alpha, \beta = 2, 3$, para, de forma análoga à apresentada no Capítulo 4, obtermos

$$\begin{aligned} K_{11}u_{2,22} + (K_{22}n_{01}^2 + K_{33}n_{03}^2) u_{2,33} + (K_{11} - K_{22})u_{3,32} &= 0, \\ K_{22}u_{3,22} + (K_{11}n_{01}^2 + K_{33}n_{03}^2) u_{3,33} + (K_{11} - K_{22})u_{2,23} \\ + n_{01}^2 h^2 K_{11} (n_{03} + u_3) &= 0. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para uma análise inicial do problema apresentado, faremos uso da aproximação $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, ou seja, a aproximação isotrópica para as

constantes elásticas. Com isso, as equações diferenciais (5.11) adquirem a seguinte forma

$$\begin{aligned} K(u_{2,22} + u_{2,33}) &= 0, \\ K(u_{3,22} + u_{3,33}) + n_{01}^2 h^2 (n_{03} + u_3) &= 0, \end{aligned} \quad (5.12)$$

lembrando que $(n_{01}^2 + n_{03}^2) = 1$. Suporemos novamente que a solução para as equações diferenciais (5.12) são dadas por

$$\begin{aligned} u_3 &= u_3(x_2, x_3) = \Theta(x_3) \cos(qx_2), \\ u_2 &= u_2(x_2, x_3) = \Phi(x_2) \sin(qx_2). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Ao substituírmos as equações (5.13), que devem ser soluções das equações diferenciais de segunda ordem (5.12), obteremos duas equações diferenciais na forma

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi(x_3)}{dx_3^2} - q^2\Phi(x_3) &= 0, \\ \frac{d^2\Theta(x_3)}{dx_3^2} + (n_{01}^2 h^2 - q^2)\Theta(x_3) + n_{01}^2 n_{03} h^2 \sec(qx_2) &= 0. \end{aligned} \quad (5.14)$$

As soluções periódicas que buscamos podem ser escritas na forma

$$\begin{aligned} u_2 &= [C_1 \exp(qx_3) + C_2 \exp(-qx_3)] \sin(qx_2), \\ u_3 &= \left[C_3 \exp\left(x_3 \sqrt{q^2 - n_{01}^2 h^2}\right) + C_4 \exp\left(-x_3 \sqrt{q^2 - n_{01}^2 h^2}\right) \right] \cos(qx_2) \\ &+ \frac{n_{01}^2 h^2 n_{03}}{q^2 - n_{01}^2 h^2}, \end{aligned} \quad (5.15)$$

e, essas soluções coincidem com as soluções encontradas anteriormente quando $h \rightarrow 0$.

5.2 Espessura Crítica na Ausência de Campo

No Capítulo 4, apresentamos a análise das estruturas periódicas seguindo o tratamento original das referências [10] e [11]. Aqui, para valer-mos do formalismo desenvolvido diretamente a partir de F , uma nova análise

do problema, na ausência de campo, será inicialmente apresentada. Se as soluções (5.15) forem substituídas nas densidades de energia elástica (5.7), para o volume, e (5.9), para a superfície, a energia total (5.10), relativa a um período, pode ser construída na forma:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j} M_{ij} C_i C_j. \quad (5.16)$$

Evidentemente, mesmo no caso de isotropia elástica no volume, a expressão para F é muito complicada para ser reproduzida aqui. O cálculo dos menores principais pode ser realizado sem maiores dificuldades por meio do *software Mathematica*. No limite em que $q \rightarrow 0$, eles podem ser escritos na forma:

$$m_1(q) = K d q^2 + \mathcal{O}(q^3) \quad \text{e} \quad m_2(q) = (K d)^2 q^4 + \mathcal{O}(q^5). \quad (5.17)$$

Estes dois menores são, obviamente, sempre positivos para $q \neq 0$. Nossa atenção será dedicada aos outros dois menores principais: $m_3(q)$ e $m_4(q)$. No limite em que $q \rightarrow 0$, temos:

$$\begin{aligned} m_3(q) &= f_3(s, K, h, n_{03}, d, w) q^4 + \mathcal{O}(q^5) \\ m_4(q) &= f_4(s, K, h, n_{03}, d, w) q^6 + \mathcal{O}(q^7), \end{aligned} \quad (5.18)$$

onde f_3 e f_4 são complicadas expressões envolvendo os parâmetros h (campo em unidades reduzidas), n_{03} (componente x_3 do diretor na configuração uniforme, $w_1 = w_3 = w$ (energia de ancoramento), $K_{24} = sK$ (constantes elásticas de superfície e de volume) e a espessura da amostra d .

Consideremos, portanto, o que ocorre quando $h = 0$. Nesse caso, temos, explicitamente, as seguintes expressões para os menores principais:

$$\begin{aligned} m_3(q) &= \frac{K^2 d^2 w}{1 - n_{03}^2} q^4 + \mathcal{O}(q^5) \\ m_4(q) &= \frac{K^2 d^2 w \{2K [-4s(1+s) + (n_{03} + 2n_{03}s)^2] + d w\}}{(n_{03}^2 - 1)^2} q^6 + \mathcal{O}(q^7). \end{aligned} \quad (5.19)$$

É fácil constatar que $m_3(q) > 0$ para $q \neq 0$. Contudo, $m_4(q)$ pode mudar de sinal para $q \neq 0$. Isso ocorre quando

$$d = d_c = \frac{-2(K n_{03}^2 - 4K s + 4K n_{03}^2 s - 4K s^2 + 4K n_{03}^2 s^2)}{w}, \quad (5.20)$$

i.e., há uma espessura crítica que favorece a existência de uma estrutura periódica. Na Fig. (5.1), um gráfico de d_c em função do ângulo de inclinação n_{03} é exibido para alguns valores representativos dos parâmetros mencionados em (5.18).

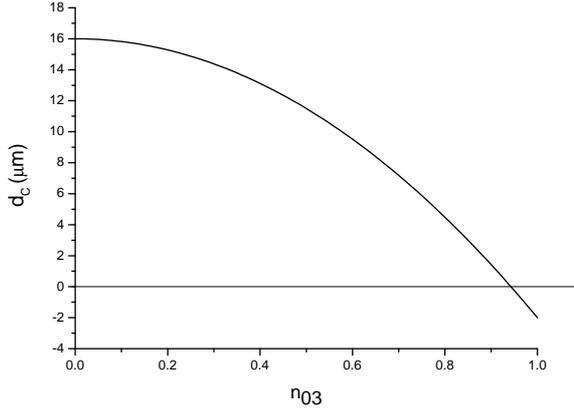


Figura 5.1: Variação da espessura crítica com o ângulo de inclinação. Os parâmetros empregados são $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m², $K_{24} = K$, i.e., $s = 1$.

Nota-se que a espessura crítica é máxima para o caso $n_{01} = 1$ ($n_{03} = 0$), que corresponde ao caso planar tratado originalmente na Ref. [10]. Além disso, a espessura crítica tende a zero para o caso de orientação inicial homeotrópica ($n_{03} \rightarrow 1$). De fato, a partir das expressões (5.19), verifica-se que, nesse limite, $m_3(q)$ e $m_4(q)$ se tornam muito grandes. Isso é consistente com o que discutimos no final do capítulo precedente. Ali, sublinhamos que no caso de uma orientação uniforme planar poderia haver uma espessura crítica. Contudo, quando $n_{03} \neq 0$ a espessura crítica pode não ocorrer, como é o caso da orientação homeotrópica, em que $n_{03} = 1$. Para que ocorressem estruturas periódicas quando a orientação uniforme inicial fosse homeotrópica, seria necessário que tivéssemos, antes, uma transição induzindo uma inclinação.

No caso em que $n_{03} = 0$, a espessura crítica, dada em (5.20) se torna:

$$d_c = \frac{8Ks}{w}(1 + s). \quad (5.21)$$

A espessura crítica obtida no Capítulo 4 era dada pela expressão (4.32), i.e.,

$$d_c = (L_0 + L_1) \frac{r_2(r_2 - 2r_1)}{r_1^2}, \quad (5.22)$$

em que $r_1 = K_{11}/K_{22}$ e $r_2 = 2(K_{22} + K_{24})/K_{22}$. No limite que estamos considerando nesta Seção, $r_1 = 1$, $L_0 = L_1 = L = K/w$ e $r_2 = 2(1 + s)$. Portanto, d_c , dada pela expressão (5.22), reduz-se a

$$d_c = \frac{8Ks}{w}(1 + s) \quad (5.23)$$

e os dois cálculos fornecem resultados coincidentes.

Na Fig. (5.2), um comportamento típico de f_4 é exibido em função do ângulo de inclinação, n_{03} , para uma espessura $d = 15 \mu\text{m}$ de modo a ilustrar a mudança de sinal característica do menor.

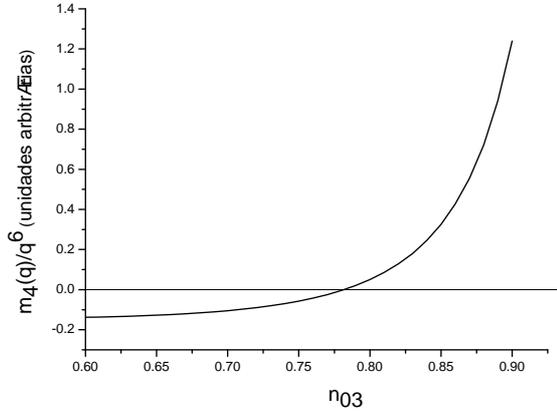


Figura 5.2: $f_4 = m_4(q)/q^6$ em função do ângulo de inclinação (componente x_3) n_{03} para $K = 10^{-11} \text{ N}$, $w = 10^{-5} \text{ J/m}^2$, $K_{24} = K$, i.e., $s = 1$ e $d = 15 \mu\text{m}$.

Na Fig. (5.3), o comportamento da espessura crítica é mostrado em função da energia de ancoramento e, como se espera, diminui drasticamente com o aumento da energia. No limite de alta energia não há o favorecimento de estruturas periódicas. Por outro lado, na Fig. (5.4), o comportamento da espessura crítica é mostrado em função do valor da constante elástica de *saddle-splay* s . Observa-se a exigência de um valor mínimo para K_{24} a fim de que possa surgir, no sistema, uma deformação periódica na ausência de campo. Esta exigência pode ser apreciada se considerarmos o comportamento de $m_4(q)$ em função do valor dessa constante, como mostrado na Fig. (5.5).

5.3 Efeito de um Campo Externo

Podemos usar as expressões anteriores para os menores e escrevê-las na forma

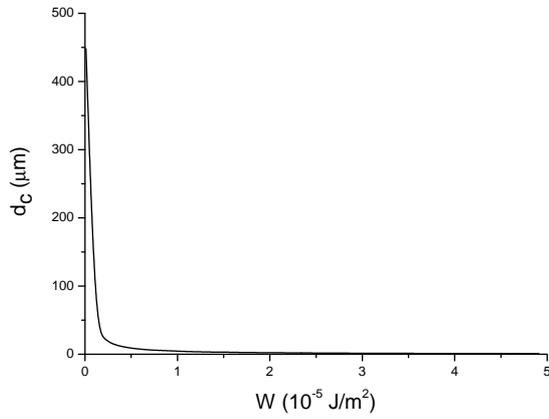


Figura 5.3: d_c em função da energia de ancoramento w quando $n_{03} = 0.8$ para $K = 10^{-11} \text{ N}$, $K_{24} = K$ ($s = 1$).

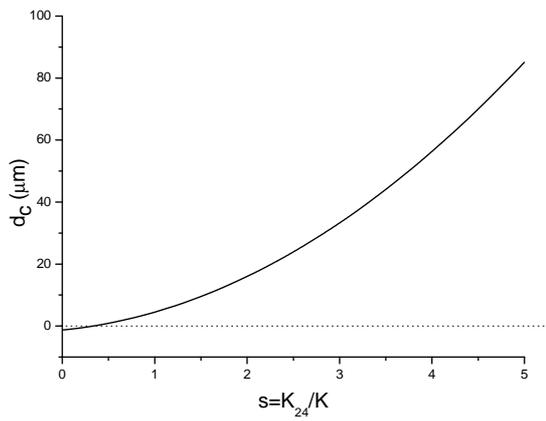


Figura 5.4: d_c em função do valor da constante elástica de *saddle-splay* $s = K_{24}/K$ quando $w = 10^{-5} \text{ J/m}^2$, $n_{03} = 0.8$ para $K = 10^{-11} \text{ N}$.

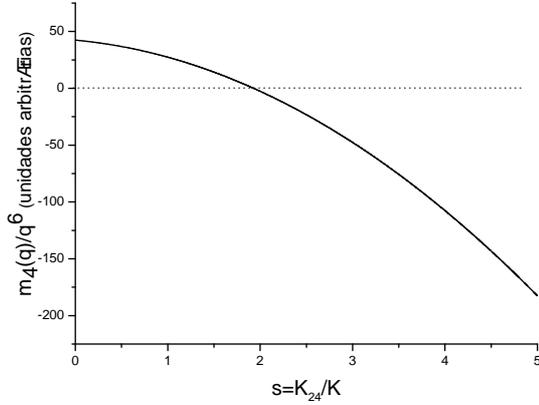


Figura 5.5: $f_4 = m_4(q)/q^6$ em função do valor da constante elástica de *saddle-splay* quando $n_{03} = 0.8$, $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m² e $d = 15$ μm.

$$m_3(q, h) = f_3(h)q^4 + \mathcal{O}(q^5) \quad e \quad m_4(q, h) = f_4(h)q^4 + \mathcal{O}(q^5), \quad (5.24)$$

de modo a sublinhar a dependência com o campo, no limite em que $q \rightarrow 0$. Consideremos, inicialmente, a expressão para $m_3(q, h)$. É possível escrever explicitamente $f_3(h)$:

$$f_3(h) = \frac{1}{4}dK^2 \left\{ 2(1 - e^R)^2 K(1 + 2s)^2 + \frac{4e^R}{1 - n_{03}^2} [dw \cosh R + kR \sinh R] \right\}, \quad (5.25)$$

onde $R = \sqrt{n_{03}^2 - 1}\pi H_R$ e, por simplicidade, doravante usaremos o campo reduzido, $H_R = H/H_c$, de modo a explicitar a dependência com a espessura presente na quantidade h , introduzida em (5.8). Se, agora, impusermos a condição $f_3(h) = 0$ e procurarmos uma solução para d encontraremos:

$$d^* = -\frac{K}{w} \left\{ n_{01}^2 (1 + 2s)^2 [-1 + \operatorname{sech}(\pi H_R n_{01})] + \pi H_R n_{01} \tanh(\pi H_R n_{01}) \right\}. \quad (5.26)$$

O comportamento de d^* é exibido na Fig. (5.6) como função de $H_R = H/H_c$ para valores representativos dos parâmetros, quando $n_{03} = 0.1$, i.e., a orientação inicial é praticamente planar. Nesse caso, só há valores aceitáveis

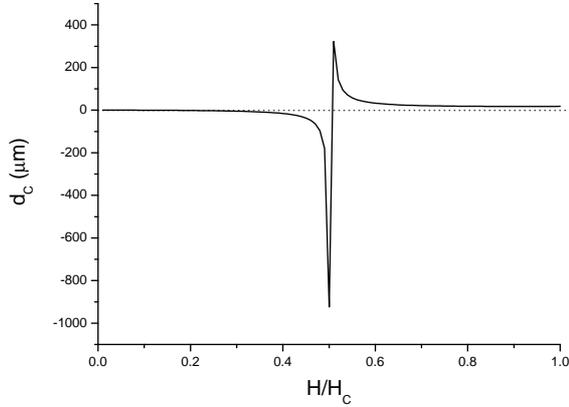


Figura 5.6: d^* dado por (5.26) em função do campo reduzido para os valores representativos $n_{03} = 0.1$, $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m² e $s = 1$.

para d^* acima de um certo valor para H_R . A espessura d^* diminui drasticamente com o campo aplicado. A situação é diferente quando $n_{03} = 0.95$. Nesse caso, a orientação inicial é praticamente homeotrópica. O campo pode induzir estruturas periódicas em espessuras muito baixas, como se pode verificar na Fig. (5.7). Na verdade, esse comportamento reflete o resultado que obtivemos anteriormente, i.e., não há estrutura periódica no caso de orientação uniforme inicial homeotrópica.

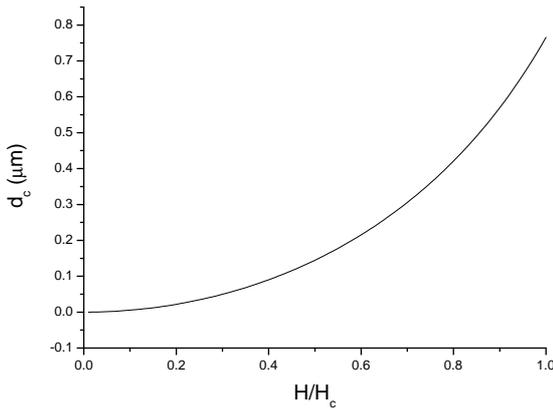


Figura 5.7: d^* dado por (5.26) em função do campo reduzido para os valores representativos $n_{03} = 0.95$, $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m² e $s = 1$.

Analisemos, agora, o que ocorre com $m_4(q, h)$ no limite $q \rightarrow 0$. Nesse

caso, podemos escrever, explicitamente:

$$\begin{aligned}
f_4(h) &= \frac{2K^4}{n_{01}^2} \left[-dw \cos\left(\frac{\pi H_R n_{01}}{2}\right) + K(\pi H_R n_{01}) \sin\left(\frac{\pi H_R n_{01}}{2}\right) \right] \\
&\times \left\{ K(\pi H_R n_{01}) \cos\left(\frac{\pi H_R n_{01}}{2}\right) + [-2K n_{01}^2(1+2s)^2 + dw] \right. \\
&\times \left. \sin\left(\frac{\pi H_R n_{01}}{2}\right) \right\} \sin(\pi H_R n_{01}). \tag{5.27}
\end{aligned}$$

Ao impormos, novamente, a condição $f_4(h) = 0$, resolvendo para d , obtemos duas soluções, a saber:

$$d_{c1} = -\frac{K}{w} \left[-2n_{01}^2(1+2s)^2 + (\pi H_R n_{01}) \cot\left(\frac{\pi H_R n_{01}}{2}\right) \right] \tag{5.28}$$

e

$$d_{c2} = \frac{K}{w} (\pi H_R n_{01}) \tan\left(\frac{\pi H_R n_{01}}{2}\right). \tag{5.29}$$

Note que (5.28), no limite em que $H_R \rightarrow 0$, reduz-se à expressão que encontramos na ausência de campo, como deve ser, e está dada em (5.20). Obviamente, quando $n_{01} \rightarrow 1$, mais uma vez recuperamos a expressão (5.21). Agora, porém, temos uma nova expressão para o caso de orientação uniforme planar, i.e, quando $n_{01} = 1$. De igual maneira, quando considerarmos uma orientação inicial uniforme homeotrópica – obtida fazendo $n_{01} = 0$, portanto, não há espessura crítica para qualquer valor do campo. Esse resultado generaliza nossa conclusão de que uma orientação inicial uniforme homeotrópica não dá origem a deformações periódicas.

Na Fig. (5.8) as duas espessuras críticas são exibidas para valores representativos dos parâmetros do sistema.

Na Fig. (5.9) as duas espessuras críticas são exibidas para outro conjunto de valores representativos dos parâmetros do sistema, justamente aquele que considera uma configuração uniforme planar: $n_{03} = 0$. Nesse caso, há uma divergência em d_{c2} , como se pode ver analiticamente a partir de (5.29), que se torna:

$$d_{c2}(H \rightarrow H_c) = \frac{K}{w} \pi \tan\left(\frac{\pi}{2}\right) \tag{5.30}$$

enquanto que d_{c1} se comporta como (5.21) e, portanto, quando $H \rightarrow H_c$, $d_{c2} = 18K/W = 18 \mu m$, de acordo com as escolhas que fizemos dos parâmetros.

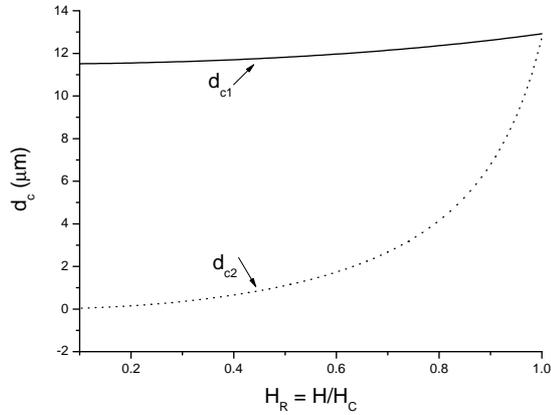


Figura 5.8: Espessuras críticas dadas por (5.28) e (5.29) em função do campo reduzido para os valores representativos $n_{03} = 0.5$, $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m² e $s = 1$. A linha sólida representa d_{c1} e a linha pontilhada representa d_{c2} . Para esta escolha de parâmetros há uma coincidência de valores da espessura crítica quando $H_R = 1$, i.e., justamente quando o campo atinge o valor do campo crítico de Fréedericksz.

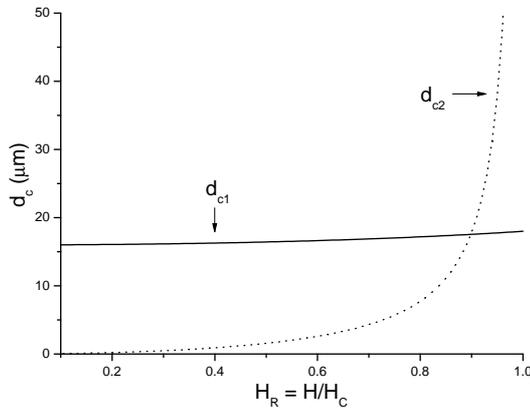


Figura 5.9: Espessuras críticas dadas por (5.28) e (5.29) em função do campo reduzido para os valores representativos $n_{03} = 0$, $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m² e $s = 1$. A linha sólida representa d_{c1} e a linha pontilhada representa d_{c2} . Para esta escolha de parâmetros o valor de d_{c1} varia muito pouco com o campo para $H_R \leq 1$.

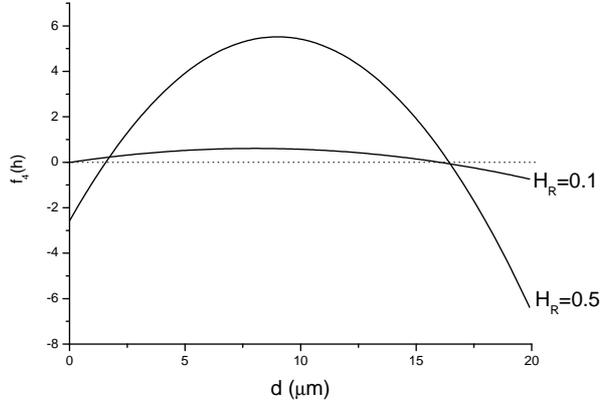


Figura 5.10: $f_4(h)$ em função da espessura para dois valores do campo reduzido. Os parâmetros são o campo reduzido para os valores representativos $n_{03} = 0$, $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m² e $s = 1$.

A existência dessas duas raízes também pode ser vista diretamente no gráfico de $f_4(h)$ versus d , para dois valores de H_R , como mostrado na Fig. (5.10).

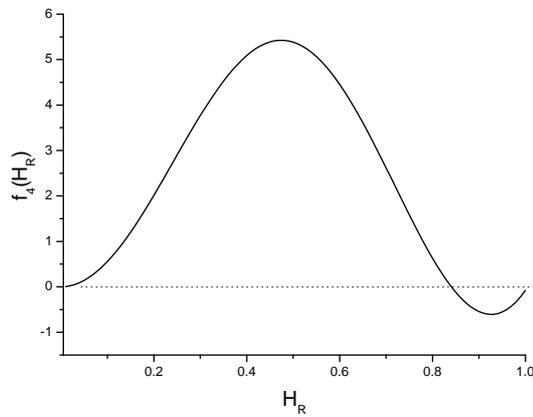


Figura 5.11: $f_4(h)$ em função do campo reduzido H_R para a espessura $d = 10$ μm. Os parâmetros são o campo reduzido para os valores representativos $n_{03} = 0.1$, $K = 10^{-11}$ N, $w = 10^{-5}$ J/m² e $s = 1$.

A segunda raiz, no entanto, não se refere à formação de instabilidades periódicas. Na verdade, o estudo da transição de Fréedericksz na situação de ancoramento forte revela que há uma relação que determina o campo crítico

em função da espessura da amostra – conhecida como relação de Rapini-Papoular – que coincide com (5.29) para o caso $n_{01} = 1$. De fato, nesse caso, (5.29) pode ser escrita como [35]

$$\frac{d}{L} = \pi H_R \tan\left(\frac{\pi H_R}{2}\right). \quad (5.31)$$

Portanto, a espessura crítica ligada à formação de estruturas periódicas é, seguramente, aquela determinada por (5.28). Os ingredientes principais desta análise são os que acabamos de expor. Uma análise mais exaustiva ainda deve ser feita, principalmente enfatizando o papel do campo aplicado. Além disso, embora não esperemos mudanças significativas no quadro global aqui delineado, o caso em que as constantes elásticas de volume sejam diferentes deverá ser analisada também na presença de campos aplicados, de modo a podermos avaliar a importância da anisotropia elástica no surgimento de estruturas periódicas no meio nemático.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho consideramos o surgimento de estruturas periódicas em amostras de cristais líquidos nemáticos. Este estudo foi realizado de duas formas: Primeiramente, foi analisado um caso simples de distorção espontânea fazendo uso de uma aproximação de isotropia elástica, e em seguida foi analisado um caso mais geral, considerando-se um campo magnético \mathbf{H} aplicado à amostra. Em ambos os casos foram usados termos que dependem da constante de *saddle-splay* K_{24} .

Na primeira parte da análise das distorções periódicas 4, estudamos as chamadas distorções espontâneas, muito comumente observadas em laboratório, em que prepara-se uma amostra para um determinado objetivo, mas antes mesmo de usá-la, esta sofre uma mudança estrutural e distorce sem nenhum estímulo externo. Como vimos, esta distorção pode estar relacionada a termos de superfície normalmente descartados na energia livre. Observamos que a constante de *saddle-splay* é dominante na desestabilização do padrão uniforme, comprovando os resultados já conhecidos; diferentemente do que ocorre com o estado planar (i.e., $n_{01} = 1$, $n_{03} = 0$) observamos que pode haver uma espessura crítica abaixo da qual as instabilidades periódicas são favorecidas no sistema.

Como uma conclusão geral vimos que as deformações ligadas à constante elástica de *saddle-splay* podem ser observadas somente em amostras que apresentam alguma inclinação inicial. Um outro resultado muito importante, foi a determinação de uma expressão analítica para a espessura crítica d_c , abaixo do qual a distorção periódica é energeticamente favorecida. Constata-se que valores fisicamente aceitáveis de espessuras críticas ocorrem para orientações planares ($n_{01} = 1$) e ($n_{03} = 0$) como predisse Pergamenshick em seus trabalhos [8, 9]. Pode-se observar portanto, de acordo com o modelo para o caso $h = 0$, distorções espontâneas periódicas em amostras com orientações iniciais planares, considerando-se valores típicos de energia de anco-

ramento e de constante elástica. O comportamento da espessura crítica em função da energia de ancoramento nos mostrou que ela diminui drasticamente com o aumento da energia com era inicialmente esperado. O comportamento da espessura crítica em função da constante elástica de *saddle-splay*(s) nos permitiu encontrar graficamente um valor mínimo para k_{24} a fim de que possa surgir uma deformação na ausência de campo.

Posteriormente, estudamos as distorções periódicas induzidas por um campo magnético externo, mas ainda considerando a presença dos termos lineares, dependentes da constante K_{24} .

Com o mesmo raciocínio utilizado anteriormente, obtivemos duas expressões para d_c , no limite de $H_R \rightarrow 0$ a primeira expressão que chamamos de d_{c1} , é a ligada a formação de estruturas periódicas, recupera os d_c encontrados anteriormente e com d_{c1} , fazendo $n_{01} = 0$, de que uma orientação inicial uniforme homeotrópica não dá origem a deformações periódicas. A segunda expressão encontrada, d_{c2} , não se refere à formação de instabilidade periódica, ela pode ser considerada como uma “extensão”, para uma orientação inicial arbitrária dada por n_{01} , da relação de Rapini-Papoular que foi dada no capítulo 3 na equação (3.69) Na Análise gráfica de d_c em função de H_R , quando $n_{03} = 0.1$, encontramos uma orientação inicial praticamente planar, observamos que só há valores aceitáveis para d^* acima de um certo valor de H_R , e que d^* diminui drasticamente com o campo aplicado. Com $n_{03} = 0.95$ a orientação é praticamente homeotrópica.

A extensão natural deste trabalho é aquela mencionada ao final do capítulo 5, i.e., a análise do papel do campo de modo a estabelecer a curva de equilíbrio $q(h)$ tanto no caso em que as constantes elásticas de volume são iguais, quanto no caso em que são diferentes. Pode ser útil conhecer, por exemplo, o papel da constante elástica de *twist* (K_{22}), no panorama geral que delineamos neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Lonberg and R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **55**, 718 (1985).
- [2] C. Oldano, Phys. Rev. Lett. **56**, 1098 (1986).
- [3] E. Miraldi, C. Oldano, and A. Strigazzi, Phys. Rev. A **34**, 4348 (1986).
- [4] A. Sparavigna, L. Komitov, B. Stebler, and A. Strigazzi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **207**, 265 (1991).
- [5] A. Sparavigna and A. Strigazzi, Mol. Liq. Cryst. **221**, 109 (1992).
- [6] A. Sparavigna, O. Lavrentovich, and A. Strigazzi, Phys. Rev. E **49**, 1344 (1994).
- [7] M. Simões, A. J. Palangana, and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E **54**, 3765 (1996).
- [8] V. M. Pergamenschik, Phys. Rev. E **47**, 1881 (1993).
- [9] V. M. Pergamenschik, Phys. Rev. E **61**, 3936 (2000).
- [10] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and I. Lelidis, Phys. Rev. E **66**, 061705 (2002).
- [11] G. Barbero, L. R. Evangelista, and I. Lelidis, Phys. Rev. E **67**, 051708 (2003).
- [12] F. C. M. Freire, *Cálculo das Constantes Elásticas de Um Cristal Líquido Nemático: Interação Quadrupolar*, (Tese de Mestrado , DFI-UEM, 2004).
- [13] C. A. R. Yednak, *Configurações de Equilíbrio do Diretor na Presença de Deformações Planares em Cristais Líquidos Nemáticos*, (Tese de Mestrado , DFI-UEM, 2005).

- [14] F. Batalioto, *Transições de Fase na Interface Cristal Líquido - Substrato e Anisotropia Fotoinduzida na Orientação de Superfície em Sistemas Líquido - Cristalinos*, (Tese de Doutorado, DFI-UEM, 2005).
- [15] G. Barbero , L. R. Evangelista , *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, (World Scientific, Singapore, 2000).
- [16] K. J. Laidler and J. H. Meise, *Physical Chemistry*, (Houghton Mifflin Company, Bostan, NY, 1999).
- [17] H. Macedo, *Dicionário de Física Ilustrado*, (Editora Nova Fronteira S. A, RJ, 1976).
- [18] D. Basu, *Dictionary of pure and applied physics* , (CRC Press LCC, USA, 2001).
- [19] R. Macdonald, *Liquid Crystals - Fascinating State of Matter or "Soft is Beautiful"*, (Optical Institute of the Technical University of Berlin, Berlin, Germany).
- [20] P. W. Atkins and J. dePaula, *Physical Chemistry*, (University Press, Oxford, 1979-2002).
- [21] C. A. Croxton, *Introduction to Liquid State Physics*, (J. W. Arrowsmith Ltda, Bristol, England, 1975).
- [22] P. J. Collings, and Hird, M . *Introduction to Liquid Crystals*, Bristol, PA: Taylor Francis. ISBN 0748406433 (hardback) ISBN 074840483X (pbk.) (1997).
- [23] R. H. Petrucci and W. S. Harwood, *Physical Chemistry*, (Macmillan Publishing Company, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993).
- [24] G. Friedel , 1922, *Ann.Phys.*, (Paris, 19 1993).
- [25] V. Tsvetkov, *Acta Physicochim. (USSR)* **16**, 132 (1942).
- [26] L. R. Evangelista and G. Barbero , *Phys. Lett.* A185, 213 (1994).
- [27] L. R. Evangelista and G.Barbero , *Phys. Lett.* A187, 322 (1994).
- [28] B. Mendrano, A. René , *Campos Vetoriais, Espaços Lineares e Tensores na Física*, (TRANSTEC, São José dos Campos, 1994).
- [29] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).

- [30] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [31] A. Rapini and M. Papoular , J. Phys. (Paris) Colloq. **30**, C4-54 (1969).
- [32] B. Jerome, Rep. Prog. Phys. 54, 391 (1991).
- [33] L. M. Blinov, A. Y. Kabayenkov, A. A. Sonin, Liq. Cryst. 5, 645 (1989).
- [34] D. W. Berreman, Phys. Rev. Lett. 28, 1683 (1972).
- [35] G. Barbero, L. R. Evangelista , Adsorption Phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals, (CRC Press, Francis and Taylor, 2005).
- [36] S.Chandrasekhar, Liquid Crystals (Cambridge Universty Press, Cambridge, 1977).
- [37] L. Cheung, R. B. Meyer, and H. Gruler, Phys. Rev. Lett. **31**, 349 (1973).
- [38] M. J. Stephen and J. P. Straley, Reviews of Modern Physics, Vol.46, 4, October (1974).