

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

PATRICK DOS SANTOS SIMONÁRIO

MÉTODO PSEUDOMOLECULAR PARA A  
OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS  
UTILIZANDO UM POTENCIAL DE MODELO  
DE REDE

MARINGÁ, FEVEREIRO DE 2014.

---

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

PATRICK DOS SANTOS SIMONÁRIO

MÉTODO PSEUDOMOLECULAR PARA A  
OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS  
UTILIZANDO UM POTENCIAL DE MODELO  
DE REDE

**Orientadores:**

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire (coorientador)

Dissertação de mestrado apresentada  
à Universidade Estadual de Maringá,  
como parte dos requisitos para obter o  
título de mestre em física.

MARINGÁ, FEVEREIRO DE 2014.

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S594m Simonário, Patrick dos Santos  
Método pseudomolecular para a obtenção das constantes elásticas utilizando um potencial de modelo de rede / Patrick dos Santos Simonário. -- Maringá, 2014.  
86 f. : il. color., figs., tab.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.  
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Método pseudomolecular. 2. Constantes elásticas. 3. Modelos de rede. I. Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Freire, Fernando Carlos Messias, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 530.429

ECSL- 001289

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

PATRICK DOS SANTOS SIMONÁRIO

MÉTODO PSEUDOMOLECULAR PARA A  
OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS  
UTILIZANDO UM POTENCIAL DE MODELO  
DE REDE

**Banca examinadora:**

*Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista (UEM) – Orientador*

*Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire (UEM) – Coorientador*

*Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira (UEM)*

*Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza (UTFPR - Apucarana)*

*Prof. Dr. Cesar Canesin Colucci (UEM) – Suplente*

*Prof. Dr. Rafael Soares Zola (UTFPR - Apucarana) – Suplente*

MARINGÁ, FEVEREIRO DE 2014.

---

## Agradecimentos

Existem valores importantes que fazem parte da minha vida e sem eles não teria chegado até aqui. Dedicção e perseverança vêm de família e os agradeço imensamente por terem me ensinado isso. Assim, parte deste trabalho tem grande contribuição dos meus pais, Marly e Pedro.

Agradeço também pela contribuição e paciência dos indivíduos que moram comigo. Sem Douglas, Pablo e Vinícius, todo esse processo teria sido muito mais árduo e sem graça.

Sou grato a todos os meus parentes, que acompanharam de longe todo o percurso até aqui, me ajudaram nos momentos mais difíceis e sempre estiveram do meu lado.

Meus amigos que, direta ou indiretamente, também me ajudaram bastante. Não citarei nomes para não esquecer ninguém, mas cada um sabe o papel que teve durante esse tempo dedicado ao mestrado e que sou muito agradecido.

Sou grato também a todos os professores que participaram da minha formação até agora, e principalmente aos professores Fernando Freire e Luiz Evangelista, que acreditaram no nosso trabalho e sempre contribuíram, seja com discussões, críticas e elogios sobre o andamento do mestrado, até com conversas de corredor, que certamente foram muito proveitosas. O cargo de orientador foi desempenhado com maestria por ambos. Também agradeço ao professor Rodolfo Teixeira de Souza que participou com boas ideias para progredirmos com o trabalho.

Por fim, agradeço às agências que contribuíram com apoio financeiro: CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

*“[You] spend your life waiting for a moment that just don’t come...  
Well, don’t waste your time waiting!”*  
Bruce Springsteen, “Badlands”, 1978.

## Resumo

O argumento principal deste trabalho é descrever os cristais líquidos nemáticos do ponto de vista teórico usando para isso a teoria elástica. Dentro desta teoria, dos vários métodos conhecidos, o método pseudomolecular é utilizado para determinar as constantes elásticas do meio. Serão apresentados alguns modelos que podem ser encontrados na literatura e principalmente aquele que foi usado como base para o trabalho. A contribuição aqui foi descrever as constantes elásticas de um nemático usando o método pseudomolecular, por meio de um potencial de interação intermolecular. O potencial utilizado no trabalho é uma variação de um modelo de rede (proposto por Humphries, Luckhurst e Romano em 1981) [14] no qual se obtiveram as grandezas físicas usando métodos computacionais e simulações de Monte Carlo. Foram obtidos, assim, novos resultados para as constantes elásticas adaptando o modelo de rede ao método pseudomolecular.

O trabalho é dividido da seguinte maneira. Primeiramente, serão discutidos alguns fatos históricos importantes a respeito dos cristais líquidos; depois, as fases classificações, o que leva aos cristais líquidos nemáticos, principal objeto de estudo do trabalho, tomando o cuidado de apresentar bem o problema e as grandezas físicas mais relevantes, como o vetor diretor, o parâmetro de ordem tensorial, a densidade de energia elástica e, conseqüentemente, as constantes elásticas, que serão definidas com mais atenção.

Após essa parte inicial, o método pseudomolecular é definido, levando em conta a forma do volume de interação que, nesse caso, tem a forma de um elipsoide de revolução, com a excentricidade sendo o parâmetro que o define. O método pseudomolecular é construído para um potencial de interação genérico, que tem todos os casos estudados no trabalho como casos particulares. Casos esses que serão usados para ilustrar como utilizar o método para determinar as constantes elásticas em uma amostra de cristal líquido nemático.

Por fim, o método será utilizado no potencial de modelo de rede e as constantes elásticas foram encontradas, de maneira analítica, como funções da anisotropia da polarizabilidade e da excentricidade.

**Palavras chave:** Método pseudomolecular; constantes elásticas; modelos de rede.

# Abstract

The main subject of this work is describe the nematic liquid crystals from a theoretical point of view, by means of the elastic theory. In this theory, among several other methods, the pseudo-molecular method is used to determine the elastic constants of the sample. It will be shown some models which may be found in the literature and also the model used as a base of this work. The contribution here was to describe the elastic constants of a nematic liquid crystal using the pseudo-molecular method for a intermolecular interaction pair potential. The potential used in this work is a variation of a lattice model (proposed by Huphries, Luckhurst and Romano in 1981), in which was obtained physical parameters using computational methods and Monte Carlo simulations. It was obtained new results for the elastic constants, adapting the lattice model to the pseudo-molecular model.

The work is divides as it follows. Firstly, it will be discussed some important historical facts about the liquid crystal; then, its fases and classifications, which brings one to the nematic liquid crystals, the main character of this work, being careful to show the problem and some relevant physical quantities, like the director vector, the tensorial parameter of order, the elastic density of energy and, consequently, the elastic constants, which will be defined with more attention.

After that initial part, the pseudo-molecular method is defined, taking into account the shape of the interaction volume which, in this case, has an ellipsoidal shape, with the eccentricity being the parameter that defines it. The pseudo-molecular method is built for an generic potential of interaction, which has all the cases studied in this work as particular ones. These cases will be used to illustrate how to use the method to determine the elastic constantes in a sample of nematic liquid crystal.

Lastly, the method will be used in the lattice model potential and the elastic constants will be found, analitically, as functions of the anisotropy of the polarizability and the eccentricity.

**Key words:** Pseudo-molecular method; elastic constants; lattice models.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Os cristais líquidos</b>	<b>3</b>
1.1	A história dos cristais líquidos . . . . .	3
1.2	Fases e classificações dos cristais líquidos . . . . .	6
1.3	Cristais líquidos nemáticos . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Densidade de energia e constantes elásticas</b>	<b>13</b>
2.1	Densidade de energia elástica via aproximação harmônica . . . . .	13
2.2	Método pseudomolecular . . . . .	18
2.3	Aproximação elipsoidal . . . . .	22
2.4	Constantes elásticas . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Método pseudomolecular: potencial genérico</b>	<b>26</b>
3.1	Potencial de interação genérico . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Aplicações do método pseudomolecular</b>	<b>36</b>
4.1	Potencial de Maier-Saupe . . . . .	36
4.2	Potencial de Nehring-Saupe . . . . .	39
4.3	Potencial híbrido e comprimento de blindagem . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Potencial de modelo de rede</b>	<b>56</b>
5.1	Potencial HLR e o modelo de rede . . . . .	56
5.2	Potencial HLR e as constantes elásticas . . . . .	58
5.3	Análise dos resultados . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>66</b>
<b>A</b>	<b>Funções especiais</b>	<b>68</b>
A.1	Polinômios de Legendre . . . . .	68

<i>SUMÁRIO</i>	2
A.2 Função hipergeométrica . . . . .	69
A.3 Função gama incompleta e exponencial integral . . . . .	69
<b>B Identidades vetoriais e tensoriais</b>	<b>70</b>
B.1 Definições e propriedades . . . . .	70
B.2 Utilizando as identidades para construir a densidade de energia de Frank .	74
B.3 Determinação dos parâmetros para encontrar as constantes elásticas da expressão (3.9) . . . . .	75

# Capítulo 1

## Os cristais líquidos

A definição mais simples sobre o que é um cristal líquido vem da análise das propriedades físicas dos materiais que apresentam esta fase: possuem a fluidez de um líquido e uma estrutura molecular bem ordenada, como um cristal. Daí o termo cristal líquido.

Neste capítulo, a história dos cristais líquidos será abordada de forma bem sintética, discutindo basicamente os pioneiros no estudo, tanto na parte experimental, quanto na parte teórica.

Essa discussão vai até pouco mais do fim da primeira metade do século passado, principalmente porque o campo se difundiu rapidamente e seria impossível dar os créditos a todos os envolvidos. Será tratado aqui o descobrimento dessas substâncias e como se deram os primeiros estudos, com os principais nomes da área na época, até chegar nas constantes elásticas e no início do desenvolvimento de *displays* feitos com cristais líquidos.

Ainda neste capítulo, após a breve discussão histórica, haverá uma seção devotada a classificações dos cristais líquidos. Com o intuito de direcionar o estudo deste trabalho, será feita uma discussão voltada exclusivamente para os cristais líquidos nemáticos.

### 1.1 A história dos cristais líquidos

A primeira vez que o termo “cristal líquido” (ou no alemão, *flüssige Kristalle*) surgiu foi em 1900 com Otto Lehmann [1]. Porém, a história dos cristais líquidos é anterior aos estudos de Lehmann e começa em 1888.

A primeira pessoa a estudar cristais líquidos foi Friedrich Reinitzer (1858-1927) em 1888. Reinitzer foi um botânico e na época estudava o colesterol presente em cenouras. A substância estudada por Reinitzer é o benzoato de colesterila, que o intrigou na época por apresentar dois pontos de fusão: aquecendo a amostra, primeiramente passava de sólido para um líquido turvo; aquecendo ainda mais, o líquido turvo tornava-se transparente.

Como Reinitzer era botânico e não tinha conhecimento suficiente sobre o efeito que

presenciara, entrou em contato com Otto Lehmann (1855-1922), um cristalógrafo bastante conhecido na época. Já em 1889, Lehmann apresenta um trabalho a respeito dos cristais líquidos.

Após a descoberta de Reinitzer, o primeiro cientista a sintetizar em laboratório e a estudar estrutura química dos cristais líquidos foi Daniel Vorländer (1867-1941). O primeiro artigo dele dedicado exclusivamente ao tema é de 1906 e, ao longo dos anos, vários outros trabalhos foram feitos, principalmente na sintetização de compostos que formam cristais líquidos. Ele também verificou que cristais líquidos estão contidos em vários tipos de sabões e que as moléculas são essencialmente alongadas.

Em 1908 todos os trabalhos de Vorländer e colaboradores foram compilados em um livro intitulado *Kristallinisch-flüssige Substanzen* (Substâncias cristalinas líquidas). Diz-se que Vorländer não deu os devidos créditos aos estudos anteriores de Otto Lehmann no trabalho e também nunca usou a expressão “cristais líquidos”, referindo-se às substâncias apenas como “líquidos cristalinos”.

A parte teórica dos cristais líquidos começou a ser estudada por volta de 1908 por Emil Bose (1871-1911) e depois em 1916 por Max Born, porém ambos não obtiveram grande sucesso na área.

Lehmann em 1909, já com uma boa reputação na área dos cristais líquidos, visita Genebra e Paris e inspira outros cientistas a continuarem os estudos. Principalmente em Paris, onde há trabalhos importantes de Charles Mauguin (1878-1958), aplicando campos eletromagnéticos polarizados aos cristais líquidos, e também de François Grandjean (1882-1975), estudando efeitos de superfície e tentando estabelecer uma nova teoria para os cristais líquidos. Teoria esta que só foi consolidada em 1958 (com um trabalho equivalente ao feito por Grandjean) por Wilhelm Maier (1913-1964) e Alfred Saupe (1925-2008).

Segue abaixo uma citação de Sluckin, em seu livro a respeito da história dos cristais líquidos (Ref. [1]), sobre a descoberta da teoria dos cristais líquidos:

“Este artigo [teoria de Maier e Saupe] estava de acordo com o *Zeitgeist* (espírito da época) da década de 1950 e por isso foi lido, tendo-se rapidamente tornado o trabalho de referência nesta área. O artigo de Grandjean foi redescoberto, após a morte deste. [...] Mas por esta altura (1975), já tinha tudo mudado, e a teoria de Maier-Saupe fazia parte do cânone dos cristais líquidos.

O melhor que se pode dizer hoje em dia de Grandjean é que ele se *antecipou* aos resultados posteriores de Maier e Saupe.”

Grandjean também trabalhou com Geroges Friedel (1865-1933), que em 1922 fez uma grande contribuição para a física dos cristais líquidos, com uma “compilação” de 200 páginas com os estudos feitos por ele mesmo e por outros pesquisadores, intitulado *Les*

*états mésomorphes de la matière* (Estados mesomorfos da matéria). Este artigo é considerado um clássico entre os estudiosos de cristais líquidos porque foi nele que a terminologia utilizada até hoje foi adotada pela primeira vez.

Friedel chama os cristais líquidos viscosos de *esméticos* (derivado do grego *smegma* = sabão); os cristais líquidos turvos são chamados de *nemáticos* (do grego *nema* = filamento); e uma variação do nemático foi batizada de *colestérico*, devido às investigações iniciais de Reinitzer. A nomenclatura e as propriedades dos cristais líquidos aboradadas estudadas futuramente.

Um avanço significativo na teoria dos cristais líquidos se deu em 1922, com o trabalho de Carl Oseen (1879-1944) sobre a teoria contínua dos cristais líquidos. Posteriormente, Frederick Charles Frank (1911-1998) corrigiu erros presentes no trabalho de Oseen. Erros estes que fizeram Oseen entrar em descrédito, mas é inegável que a contribuição de Oseen seja de fato importante.

Em 1929 o estudo dos cristais líquidos começava a se difundir em outros países, mas ainda havia alguns problemas, principalmente com a nomenclatura. No mesmo ano, Paul Peter Ewald (1888-1985) organizou um simpósio sobre o tema, e os trabalhos apresentados foram publicados em 1931. Em Londres, em 1933, foi organizado um encontro de discussão sobre os cristais líquidos.

Nos anos 30 do século passado, a utilização dos cristais líquidos com fins tecnológicos dá seus primeiros passos, com a primeira patente de cristais líquidos, registradas no nome da empresa de Guglielmo Marconi (1874-1937), também inventor do rádio<sup>1</sup>, em parceria com os irmãos Barnet e Nyman Levin, na tentativa de desenvolver dispositivos para televisores utilizando cristais líquidos. O dispositivo baseava-se na aplicação de um campo elétrico em uma amostra de cristal líquido de modo que as moléculas se alinhassem de maneira diferente, permitindo (ou não) a passagem de luz pela amostra. Efeito que fora descoberto pelo físico soviético Vsevolod Konstantinovitch Freédericksz (1885-1944) e publicado em 1926.

No período da Segunda Guerra Mundial pouco se produziu na área de cristais líquidos e o primeiro registro de que os estudos continuariam vem com um artigo publicado em 1957 por Glen H. Brown (1915-1995) e William Shaw. No Reino Unido foi organizado um encontro de discussão dos cristais líquidos e dentre os participantes, estava Frederick Charles Frank, já citado anteriormente. O trabalho sobre as torções dos diretores de cristais líquidos é um dos mais influentes até hoje. Mesmo não sendo o trabalho de Frank

---

<sup>1</sup>Há uma controvérsia histórica sobre a invenção do rádio. Paralelamente ao trabalho de Marconi, o padre brasileiro Roberto Landell de Moura também buscava resultados semelhantes na cidade de Porto Alegre - RS, sendo ele um dos primeiros a fazer uma transmissão de rádio no mundo. Além disso, a Suprema Corte Americana concedeu a Nikola Tesla o mérito da criação do rádio, já que Marconi utilizou diversas patentes no nome de Tesla para desenvolver a tecnologia.

que introduziu o conceito das constantes elásticas, foi o mais bem aceito na época, e até hoje as constantes elásticas dos cristais líquidos são conhecidas também como *constantes de Frank*.

Os primórdios da fabricação de *displays* de cristais líquidos são da década de 60 do século passado, cujo trabalho mais impactante é de 1963 de Richard Williams. Ele preparou o cristal líquido em forma de películas entre duas placas de vidro que contém um revestimento condutor. O aparato é montado para que se possa incidir uma luz polarizada na amostra e que se possa aplicar uma tensão entre as placas. Ao aplicar uma tensão considerável, aparecem os chamados “domínios”, regiões escuras nas quais a luz polarizada não atravessa. A partir desta tecnologia, foram criados os *displays* de cristais líquidos, tão comuns hoje.

A partir daí a física dos cristais líquidos já estava bem consolidada e os avanços históricos ocorrem principalmente do ponto de vista tecnológico. Até hoje, há ainda trabalhos importantes na área e o avanço em pesquisas não foi desconsiderado. Na verdade, esta foi apenas uma introdução que mostra como as bases da pesquisa em cristais líquidos foi fundada, e certamente outros “personagens” importantes da história aparecerão na sequência do trabalho, com seus devidos créditos.

Com o objetivo de entender mais sobre os cristais líquidos, o próximo passo será uma classificação do ponto de vista físico, assunto da próxima seção.

## 1.2 Fases e classificações dos cristais líquidos

Como foi dito, cristais líquidos são chamados desta forma por apresentarem algumas características de cristais e de líquidos simultaneamente. A estrutura semelhante a dos cristais, com uma certa ordem entre as moléculas, é o fato de o meio apresentar birrefringência<sup>2</sup>; do ponto de vista dos líquidos, a característica mais marcante é a fluidez.

Microscopicamente falando, as moléculas dos cristais líquidos apresentam uma orientação preferencial, comportamento que não é visto nos líquidos. Porém, analisando o centro de massa das moléculas que constituem os cristais líquidos, verifica-se que em alguns casos, apresenta alguma ordem e, em outros casos, ordem nula. Nos sólidos, os centros de massa das moléculas formam uma rede bem definida. Assim, cristal líquido é mais bem definido como tendo ordem na orientação das moléculas e alguma ordem entre os centros de massa das moléculas do meio.

A primeira grande divisão quanto ao tipo de cristais líquidos os separa entre *liotrópicos*

---

<sup>2</sup>Diferentes índices de refração para um feixe de luz que incide em diferentes pontos de uma amostra. Ao incidir um feixe de luz em diferentes direções de um líquido isotrópico, nenhum efeito diferente é observado [2].

e *termotrópicos*. Nos *termotrópicos*, a ordem molecular é verificada em um intervalo de temperaturas definido; já os *liotrópicos* são os cristais líquidos que apresentam essa ordem em sua composição.

Os *termotrópicos* são divididos entre *nemáticos* e *esméticos*. Os *nemáticos* não apresentam uma correlação dos centros de massa das moléculas, apenas a ordem preferencial na orientação dos constituintes. Os *esméticos*, além da ordem na orientação das moléculas, apresentam uma ordem com relação ao centro de massa: as moléculas estão localizadas em planos bem definidos, porém são livres para ocuparem qualquer posição nos planos. A gravura a seguir ilustra bem a divisão entre os *nemáticos* e os *esméticos*.

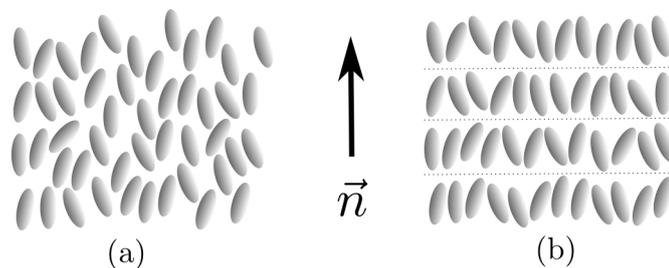


Figura 1.1: Ilustração esquemática da fase (a) nemática e (b) esmética.

Dentro dos *esméticos* ainda existem os chamados *esmético-A*, *esmético-B*, *esmético-C*, ..., *esmético-K* [2]. Esta subdivisão é dada com base na orientação preferencial dentro das camadas e com base na orientação dos centros de massa dentro das camadas [3].

Quando um *termotrópico* é aquecido, primeiramente passa do sólido para um estado líquido turvo. A fluidez determinará se a amostra se trata de um *nemático* ou de um *esmético*: alta fluidez, *nemático*; baixa fluidez, *esmético*. Nesta fase é possível verificar efeitos de *birrefringência*. Continuando a aquecer, o líquido turvo vai ficando transparente, o que acontecerá até a substância transformar-se em um líquido isotrópico. O esquema a seguir ilustra o comportamento de um *termotrópico* em relação à temperatura.

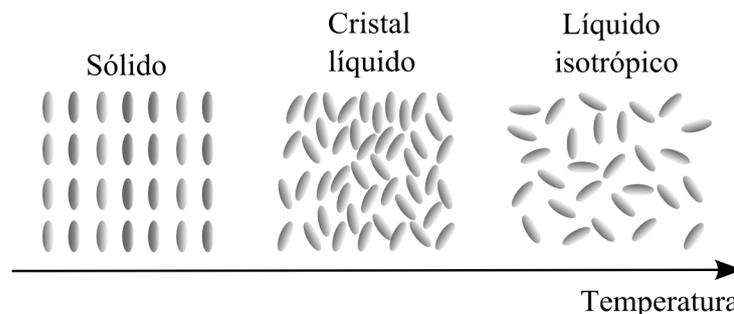


Figura 1.2: Ilustração esquemática da mudança de fase com o aumento da temperatura.

Ainda existe uma variação dos cristais líquidos *nemáticos*, definida pela *fase co-*

*lestérica*. Esse tipo de cristal líquido, também conhecido como *nemático torcido*, tem característica semelhante aos nemáticos, porém a orientação das moléculas varia de maneira periódica. Cada período de variação da direção preferencial é chamado de *passo*. A seguir, uma ilustração para representar a fase colestérica.

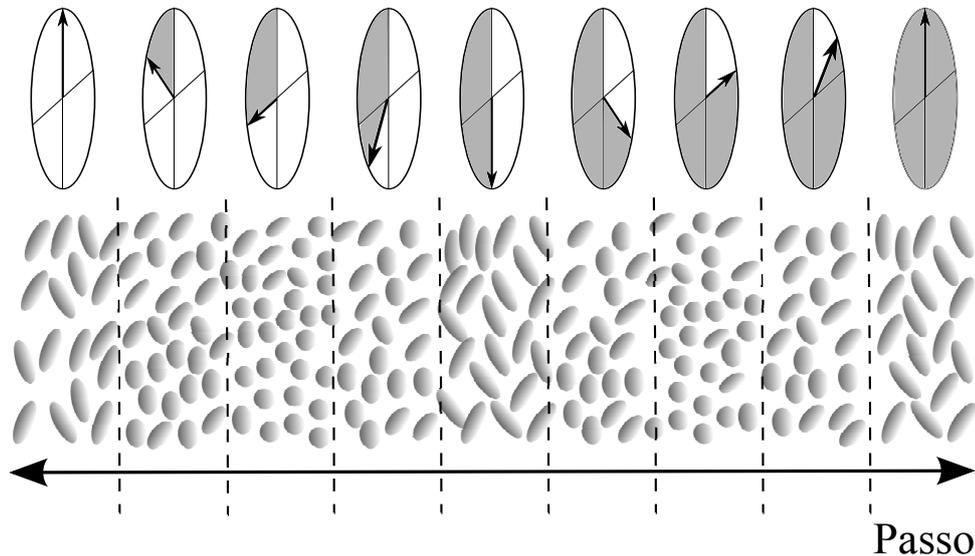


Figura 1.3: Ilustração esquemática da fase colestérica, explicitando o comprimento do passo.

O principal objeto de estudo deste trabalho são os cristais líquidos nemáticos. Até aqui foram tratados os princípios da história dos cristais líquidos, de maneira bem simples, e uma classificação básica destes compostos. Com a finalidade de direcionar o estudo, as atenções do trabalho a partir de agora serão devotadas apenas aos nemáticos, salvo quaisquer menções futuras apenas a título de comparação.

### 1.3 Cristais líquidos nemáticos

Antes de definir as principais características dos cristais líquidos nemáticos, é necessário definir uma grandeza que será de extrema importância, que é o *vetor diretor*. Como dito anteriormente, existe um direção preferencial na qual as moléculas de cristais líquidos estão orientadas e considera-se que na média todas as moléculas estão nesta direção preferencial. Fixando um sistema de coordenadas qualquer, representa-se o *diretor* da amostra pelo vetor  $\vec{n}$ .

Com base na definição do diretor, as principais características dos nemáticos são [3]:

- (i) As moléculas estão em média alinhadas com  $\vec{n}$ . Além disso, os nemáticos são uniaxiais, ou seja, existe uma simetria em torno do vetor diretor;

- (ii) Os centros de massa das moléculas não possuem correlação, o que garante o caráter viscoso do cristal líquido;
- (iii) As moléculas dos nemáticos são apolares: não existe distinção entre  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$ .

As moléculas de cristais líquidos nemáticos serão tratadas como elipsóides de revolução, como na figura abaixo.

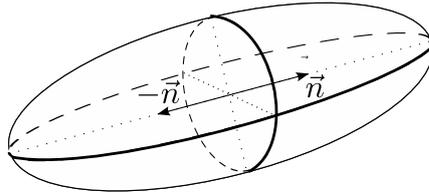


Figura 1.4: Elipsóide de revolução, utilizado para representar uma molécula de cristal líquido nemático.

Existem outros meios de representar uma molécula de cristal líquido nemático. Além do elipsóide de revolução, também serão consideradas neste trabalho moléculas esféricas, pois a esfera é um caso particular do elipsóide, como será mostrado adiante. Também é comum observar moléculas no formato de cilindros, ou ainda *esferocilindros*: cilindros com semi-esferas nas extremidades. Ainda existem moléculas de cristal líquido nemático chamadas *discóticas*, que são cilindros com o comprimento muito menor que o raio do cilindro. As aproximações das moléculas para esferocilindros e moléculas discóticas não serão estudadas neste trabalho.

Na Fig. 1.4, o eixo de revolução do elipsóide coincide com o vetor diretor, apenas como caráter ilustrativo. Como já foi discutido, as moléculas do cristal líquido nemático possuem uma orientação preferencial em relação ao diretor, mas não precisam necessariamente coincidir com  $\vec{n}$ .

Futuramente, quando for necessário, as características deste elipsóide de revolução, como a razão entre os eixos, serão apresentadas mais formalmente.

Com o cristal líquido nemático definido, o próximo passo é determinar um parâmetro que caracterize o alinhamento das moléculas com relação ao vetor diretor. Tal quantidade é conhecida como *parâmetro de ordem nemático* e será discutido a seguir.

## Parâmetro de ordem nemático

O parâmetro de ordem nemático é definido da seguinte forma: é nulo para a fase isotrópica (sem alinhamento) e diferente de zero na fase nemática, quando existe alguma ordem. A maneira mais simples de introduzir este parâmetro é representá-lo como um escalar que dependa do valor médio das posições das moléculas. Considere uma molécula

de cristal líquido nemático e considere também um sistema de coordenadas cartesianas que permita caracterizar a molécula pelo vetor  $\vec{a}$ , como ilustrado a seguir.

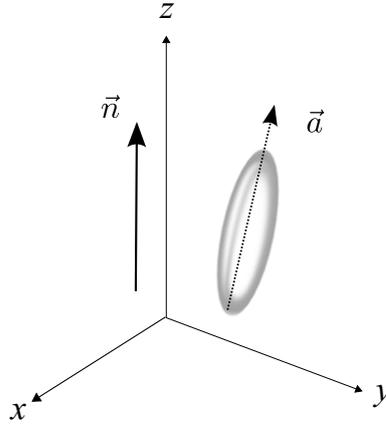


Figura 1.5: Molécula de cristal líquido em um sistema de coordenadas cartesianas.

No mesmo sistema, adota-se direção do vetor diretor coincidindo com o eixo- $z$ . Nota-se que a quantidade

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle \quad (1.1)$$

dá a dispersão de  $\vec{a}$  na direção de  $\vec{n}$ . Quando todas as moléculas estão alinhadas com o diretor  $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = 1$ , já que neste caso  $\vec{n} = \vec{a}$ . No caso de uma fase isotrópica, considere o ângulo entre  $\vec{n}$  e  $\vec{a}$  como  $\theta$ . Daí

$$\begin{aligned} \langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle &= \langle \cos^2(\theta) \rangle \\ &= \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) \cos^2(\theta) d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta} = \frac{1}{3}, \end{aligned}$$

devido ao fato de as três direções do sistema serem equiprováveis.

Por meio da dispersão, dada pela Eq. (1.1), define-se o parâmetro de ordem nemático, representado por  $S$ , da seguinte forma:

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2} \left[ \langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \\ &= \langle P_2(\cos^2(\theta)) \rangle, \end{aligned} \quad (1.2)$$

com  $P_2(x)$  sendo o polinômio de Legendre de ordem 2, mostrado no Apêndice A e definido em [4]. Note que  $S$  é nulo na fase isotrópica,  $S = 1$  para um alinhamento completo das moléculas e  $-1/2 < S < 1$  para o caso nemático.

O próximo passo é introduzir um *tensor* que contenha todos os elementos de simetria da fase nemática. Este tensor é o *parâmetro de ordem tensorial*, definido como

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (1.3)$$

onde  $n_i$  representa a  $i$ -ésima componente do diretor e  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker, definida no Apêndice B. Os termos  $Q_{ij}$  representam os elementos do tensor parâmetro de ordem.

De maneira semelhante ao tensor quadrupolo da eletrodinâmica, o tensor  $\mathbf{Q}$  também é um tensor cartesiano de ordem 2, simétrico e com traço nulo. Escrito na forma matricial,  $\mathbf{Q}$  é uma matriz  $3 \times 3$ .

É possível demonstrar as afirmações feitas a respeito de  $\mathbf{Q}$ . Para isto, seja

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{bmatrix},$$

com

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \frac{3}{2}S \left[ n_1 n_1 - \frac{1}{3} \right]; \\ Q_{22} &= \frac{3}{2}S \left[ n_2 n_2 - \frac{1}{3} \right]; \\ Q_{33} &= \frac{3}{2}S \left[ n_3 n_3 - \frac{1}{3} \right], \end{aligned}$$

pois  $\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{33} = 1$ . Sabe-se que  $n_i n_j = n_j n_i$  para  $i, j$  quaisquer. Com isso,

$$\begin{aligned} Q_{21} &= Q_{12} = \frac{3}{2}S (n_1 n_2); \\ Q_{31} &= Q_{13} = \frac{3}{2}S (n_1 n_3); \\ Q_{32} &= Q_{23} = \frac{3}{2}S (n_2 n_3), \end{aligned}$$

e então

$$\mathbf{Q} = \frac{3}{2}S \begin{bmatrix} n_1 n_1 - \frac{1}{3} & n_1 n_2 & n_1 n_3 \\ n_1 n_2 & n_2 n_2 - \frac{1}{3} & n_2 n_3 \\ n_1 n_3 & n_2 n_3 & n_3 n_3 - \frac{1}{3} \end{bmatrix},$$

e isto mostra que  $\mathbf{Q}$  é uma matriz simétrica.

Por fim, resta mostrar que o traço da matriz é nulo:

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\mathbf{Q}] &= Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} \\ &= \frac{3}{2}S \left[ \left( n_1 n_1 - \frac{1}{3} \right) + \left( n_2 n_2 - \frac{1}{3} \right) + \left( n_3 n_3 - \frac{1}{3} \right) \right] \\ &= \frac{3}{2}S \left[ (n_1 n_1 + n_2 n_2 + n_3 n_3) - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \right] \\ &= \frac{3}{2}S [(\vec{n} \cdot \vec{n}) - 1] \\ \therefore \text{Tr}[\mathbf{Q}] &= 0, \end{aligned}$$

e assim, mostra-se que todas as propriedades de  $\mathbf{Q}$  são satisfeitas, como no tensor análogo da eletrodinâmica.

É importante lembrar que vários parâmetros físicos dos cristais líquidos nemáticos são descritos por meio de tensores de ordem 2. Assim, essas quantidades físicas mensuráveis são proporcionais ao parâmetro de ordem tensorial. Exemplos dessas grandezas são a anisotropia dielétrica, coeficiente de difusão, mobilidade iônica, dentre outras. Tais grandezas não serão discutidas em detalhes neste trabalho.

O próximo passo é considerar deformações que ocorrem dentro da amostra de cristal líquido nemático. Estas deformações são detectadas através da mudança no valor da *densidade de energia elástica* do sistema e estão relacionadas com a variação do diretor em diferentes posições da amostra. Estas grandezas estão ligadas aos parâmetros chamados *constantes elásticas*, principal objetivo de estudo aqui. As definições das constantes elásticas e mesmo da densidade de energia vêm no próximo capítulo.

# Capítulo 2

## Densidade de energia e constantes elásticas

Depois de definir os cristais líquidos nemáticos e o parâmetro de ordem, o próximo passo é determinar a densidade de energia elástica e, com ela, estudar as constantes elásticas. O caso mais simples da densidade de energia ocorre quando não há distorções e as moléculas seguem padrão semelhante ao que foi estudando até agora. Porém, existe a possibilidade de as moléculas, presentes na amostra, mesmo tendo uma direção preferencial, apresentarem distorções que estão diretamente ligadas às constantes elásticas. A seguir, a definição da densidade de energia elástica da amostra e, conseqüentemente, as constantes elásticas, serão apresentadas. A maneira para determinar as constantes elásticas, neste trabalho, será por meio do método pseudomolecular, que utiliza do potencial de interação entre as moléculas para determinar as constantes [5, 6]. Esta ferramenta também é usada para determinar o comportamento das constantes elásticas na presença de ferrofuido na amostra [7]. Toda a descrição da densidade de energia e do método pseudomolecular, vem a seguir.

### 2.1 Densidade de energia elástica via aproximação harmônica

Em princípio, considere que não há distorções na amostra, ou seja, o vetor diretor é o mesmo em qualquer ponto. Diz-se, então, que a *densidade de energia elástica*, dada por  $f$ , será tal que  $f = f_0$ . Supondo agora que existam essas distorções, o vetor diretor dependerá da posição relativa a um sistema de coordenadas escolhido, isto é,  $\vec{n} = \vec{n}(\vec{r})$ . Neste caso, primeiramente, admite-se que a primeira derivada do diretor é diferente de

zero. Define-se a derivada do diretor da seguinte forma:

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}, \quad (2.1)$$

ou seja, a derivada da  $i$ -ésima componente de  $\vec{n}$  em relação ao  $j$ -ésimo eixo cartesiano. A partir de agora, sempre que se for mencionar a derivada espacial do diretor, ela será representada por  $n_{i,j}$  ou quaisquer outras combinações de índices.

Suponha inicialmente que apenas a primeira derivada seja suficiente para caracterizar as distorções na amostra e que tais derivadas sejam pequenas quantidades, i.e.,  $|\delta\vec{n}| \ll 1$ . Desta forma,  $f = f(n_{i,j})$  e, além disso, um desenvolvimento de  $f$  em séries de potências de  $n_{i,j}$  é permitido. Assim,

$$f = f_0 + \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots \geq f_0. \quad (2.2)$$

O subscrito 0 presente nas derivadas de  $f$  indica que as derivadas são calculadas no estado não distorcido. Também foi utilizado a convenção de soma para índices repetidos, com mais detalhes apresentados no Apêndice B. Sem perda de generalidade, pode-se considerar somente os termos da expansão que são mostrados na igualdade (2.2), levando em conta que os termos seguintes são muito menores se comparados com os dois primeiros termos da expansão. Além disso, definindo

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

escreve-se a densidade de energia elástica da seguinte forma:

$$f = f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}. \quad (2.3)$$

Os tensores  $L_{ij}$  e  $K_{ijkl}$  podem ser escritos em termos dos elementos de simetria do sistema, ou seja, combinações das componentes do vetor  $\vec{n}$ , da delta de Kronecker  $\delta_{ij}$  e do símbolo de Levi-Civita  $\varepsilon_{ijk}$ , ambos definidos no Apêndice B. O tensor  $L_{ij}$ , por exemplo, é decomposto da seguinte forma:

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \varepsilon_{ijk}. \quad (2.4)$$

Note que todos os termos são tensores de segunda ordem, mesmo a parte que acompanha a constante  $L_3$ . Neste caso, apesar dos três índices, há uma contração. Contrações deste tipo, e outras propriedades dos tensores também são discutidas com mais detalhes no Apêndice B.

É importante notar também que  $L_1 = L_2 = 0$ . Para verificar esta afirmação, considere o termo que contém  $L_{ij}$  em (2.3). Usando a igualdade (2.4), tem-se que

$$\begin{aligned} L_{ij} n_{i,j} &= (L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \varepsilon_{ijk}) n_{i,j} \\ &= L_1 n_j n_i n_{i,j} + L_2 \delta_{ij} n_{i,j} + L_3 n_k \varepsilon_{ijk} n_{i,j}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

O primeiro termo é nulo, devido ao fato de  $n_a n_{a,b} = 0 \forall a \neq b$ , demonstrado em (B.5) no Apêndice B. A afirmação  $L_2 = 0$  vem do fato da indistinguibilidade de  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$ , que deve ser satisfeita para  $L_{ij}$ . Note que

$$L_2 \delta_{ij} n_{i,j} \neq L_2 \delta_{ij} (-n_{i,j}).$$

Este fato implica a escolha de  $L_2 = 0$ .

Diferentemente do caso anterior,  $L_3 n_k \varepsilon_{ijk} n_{i,j}$  obedece à indistinguibilidade de  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$ , pois

$$L_3 n_k \varepsilon_{ijk} n_{i,j} = L_3 (-n_k) \varepsilon_{ijk} (-n_{i,j}).$$

Desta forma, admitindo  $L_3 = L \neq 0$ , a expressão (2.5) é tal que

$$\begin{aligned} L_{ij} n_{i,j} &= L n_k \varepsilon_{ijk} n_{i,j} \\ &= -L \vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

como pode ser verificado pelo desenvolvimento que resulta na igualdade (B.6) no Apêndice B.

Agora, considerando  $K_{ijkl}$ , tensor de quarta ordem que deve conter 81 componentes, mas que, por questões de simetria é completamente representado apenas por 10 componentes. A saber,

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= K_1 n_i n_j n_k n_l + K'_2 n_i n_j \delta_{kl} + K''_2 n_k n_l \delta_{ij} \\ &\quad + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K'_4 n_i n_l \delta_{jk} + K''_4 n_j n_k \delta_{il} \\ &\quad + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} n_{jk}, \end{aligned}$$

que devido ao fato de  $K_{ijkl} = K_{klij}$ , ainda pode ser escrito como

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

Usando o resultado anterior no terceiro termo de (2.3), obtém-se

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

ou ainda,

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

Os termos que multiplicam  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são nulos, devido ao fato de  $n_a n_{a,b} = 0$ ,  $\forall a \neq b$ . Com isso,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} &= \frac{1}{2} [K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} + K_6 n_{j,j} n_{l,l} \\ &\quad + K_7 n_{k,j} n_{k,j} + K_8 n_{k,l} n_{l,k}]. \end{aligned}$$

De acordo com o desenvolvimento feito na Seção B.2 do Apêndice B, verifica-se que o termo anterior, definido como densidade de energia elástica de Frank, pode ser escrito como

$$\begin{aligned} f_{\text{Frank}} &= \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \\ &\quad - \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}], \end{aligned} \quad (2.7)$$

obtida em 1958 por Frank para representar a densidade de energia de uma amostra de cristal líquido nemático deformado.

Por fim, utilizando (2.6) e (2.7) a densidade de energia (2.3) é tal que

$$\begin{aligned} f &= f_0 - L(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}) + \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \\ &\quad - \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

As constantes  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  e  $K_{24}$  são chamadas constantes elásticas e estão ligadas com o tipo de distorção que acontece no meio nemático.

Quando  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) = (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) = 0$ , verifica-se da equação (2.8) que a energia é de fato minimizada para

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = \frac{L}{K_{22}},$$

implicando  $f \neq f_0$  se  $L \neq 0$ , o que não ocorre na fase nemática. Este fato é verdadeiro somente para os cristais líquidos colestéricos [5]. Como o trabalho é dedicado exclusivamente aos cristais líquidos nemáticos, convém adotar  $L = 0$  a fim de ter  $f = f_0$  no estado

fundamental para a densidade de energia. Assim, de agora em diante, a contribuição devida ao termo linear será ignorada.

Agora, ao admitir que a densidade de energia também depende de derivadas do tipo  $n_{i,kl}$ , além de  $n_{i,k}$ , outros termos aparecerão na expansão. A saber,  $f$  será tal que

$$f = f_0 + N_{ikl}n_{i,kl} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,k}n_{j,l} + \frac{1}{2}M_{ijklmn}n_{i,kl}n_{j,mn} + R_{ijklm}n_{i,k}n_{j,lm}.$$

Um caso particular, proposto por Nehring e Saupe [5], é supor  $\mathbf{M} = 0$  e  $\mathbf{R} = 0$ , para obter:

$$f = f_0 + N_{ikl}n_{i,kl} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,k}n_{j,l}.$$

Devido a simetria, o tensor  $\mathbf{N}$  pode ser escrito da seguinte forma:

$$N_{ikl} = N_1n_in_kn_l + N_2n_i\delta_{kl} + \frac{1}{2}N_3(n_k\delta_{il} + n_l\delta_{ik}).$$

Ao contrair  $N_{ikl}$  com  $n_{i,kl}$ , como está escrito em  $f$ , obtém-se

$$\begin{aligned} N_{ikl}n_{i,kl} &= n_in_kn_ln_{i,kl} + N_2n_in_{i,kl}\delta_{kl} + \frac{1}{2}N_3(n_kn_{i,kl}\delta_{ik} + n_ln_{i,kl}\delta_{il}) \\ &= N_1n_kn_ln_{i,kl} + N_2n_in_{i,kk} + N_3n_in_{i,kl}. \end{aligned}$$

Multiplicando algebricamente estes termos, verifica-se que

$$N_{ikl}n_{i,kl} = -[N_1(n_kn_{i,k})^2 + N_2(n_{i,k})^2 + N_3(n_{k,k})^2] + N_3\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})],$$

de acordo com a identidade (B.11).

Os três termos entre colchetes, ao substituir em  $f$ , são usados para normalizar as constantes elásticas da energia de Frank, obtida em (2.8). O último termo entra na expressão da densidade de energia e a constante que o acompanha é  $K_{13}$ . Então, define-se a densidade de energia proposta por Nehring e Saupe em 1972, como sendo

$$\begin{aligned} f_{\text{NS}} &= f_0 + \frac{1}{2}[\tilde{K}_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \tilde{K}_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \tilde{K}_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2] \\ &\quad - (\tilde{K}_{22} + \tilde{K}_{24})\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] \\ &\quad + K_{13}\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Na expressão anterior, as constantes  $\tilde{K}_{ij}$  estão normalizadas pelos fatores oriundos da manipulação de  $N_{ikl}n_{i,kl}$  se comparadas com as constantes  $K_{ij}$  da energia de Frank, e surgiu também uma nova constante,  $K_{13}$ , denominada constante de *splay-bend*.

O método utilizado para encontrar as constantes elásticas usado neste trabalho será discutido a seguir e a expressão da densidade de energia considerada será a da Eq. (2.9).

Neste trabalho, a discussão a respeito da normalização das constantes elásticas foi somente indicada aqui com a finalidade de mostrar que mesmo os termos do tensor introduzido, considerando derivadas do tipo  $n_{i,kl}$ , têm contribuições na energia definida por Frank e escrita em (2.8). Assim, por meio do método pseudomolecular, técnica para encontrar as constantes elásticas utilizadas como base central do trabalho, não haverá menção sobre esta normalização. As constantes encontradas serão de fato as constantes da densidade de energia de Nehring-Saupe, mas as constantes serão tratadas apenas como  $K_{ij}$  ao invés de  $\tilde{K}_{ij}$ , utilizado para se referir à presença dos termos de  $N_{ikl}$ .

Existem outras maneiras (experimentais, por meio de simulações computacionais ou mesmo analíticas) para obter as constantes elásticas de uma amostra de cristal líquido. O método pseudomolecular usa a interação entre as moléculas do cristal líquido nemático e as densidades de energia já definidas para obter estas constantes, conforme será mostrado a seguir.

## 2.2 Método pseudomolecular

Para utilizar o método pseudomolecular, a fim de se obter a densidade de energia elástica, é necessário conhecer o potencial de interação entre as moléculas que constituem a amostra. O caso mais simples é considerar uma amostra apenas formada por moléculas de cristal líquido nemático, cujo potencial de interação é dado por  $v(\vec{a}, \vec{a}'; \vec{r})$ . Em um sistema de coordenadas definido na amostra, os vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{a}'$  dão as orientações de duas moléculas interagentes, separadas por uma distância  $\vec{r}$ ; as moléculas estão nas posições  $\vec{R}$  e  $\vec{R}'$  de modo que  $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{r}$  (conforme a Fig. 2.1).

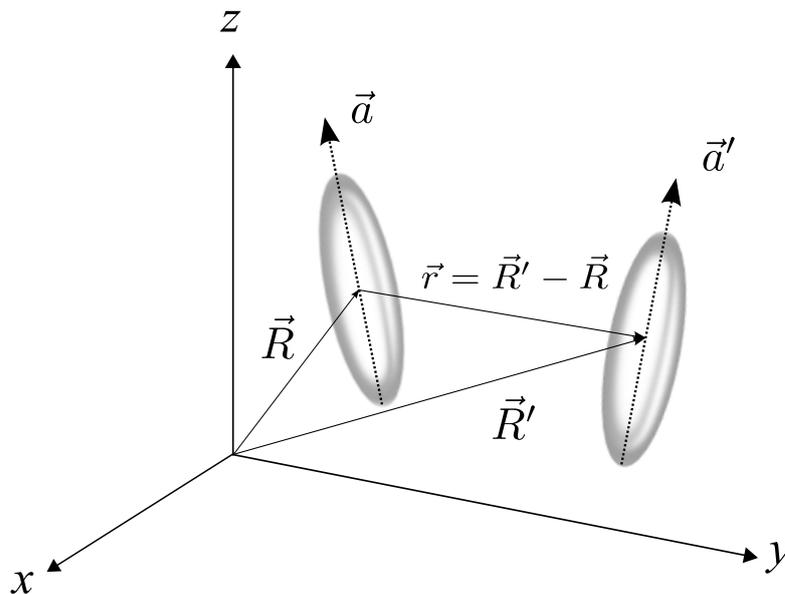


Figura 2.1: Moléculas  $\vec{a}$  e  $\vec{a}'$  posicionadas em  $\vec{R}$  e  $\vec{R}'$ , respectivamente.

O modelo é construído quando  $\vec{a}$  coincide com o diretor  $\vec{n}$  [6]. Com isso, define-se a energia de interação em dois elementos de volume  $d\tau$  e  $d\tau'$  em  $\vec{R}$  e  $\vec{R}'$ , respectivamente, da seguinte maneira:

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

onde  $dN = \rho(\vec{R})d\tau$  e  $dN' = \rho(\vec{R}')d\tau'$  são os números de moléculas contidas em  $d\tau$  e  $d\tau'$ , respectivamente. Supondo as densidades constantes e iguais, ou seja,  $\rho(\vec{R}) = \rho(\vec{R}') = \rho$ ,

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

Definindo  $\rho^2 v(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r})$ , escreve-se

$$d^2V = g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r})d\tau d\tau'.$$

A construção do modelo pseudomolecular será feita com base na função  $g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r})$ , que representa o potencial de interação das moléculas.

Considere que  $\vec{n}$  varia lentamente com  $\vec{R}$  e, desta forma,

$$|\vec{n}' - \vec{n}| = |\delta\vec{n}| \ll 1$$

o que permite desenvolver  $g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g(\vec{n}, \vec{n} + \delta\vec{n}; \vec{r})$  em potências de  $\delta\vec{n}$ :

$$\begin{aligned} g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) &= g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + \left( \frac{\partial g}{\partial n'_i} \right)_{\vec{n}'=\vec{n}} \delta n_i \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial n'_i \partial n'_j} \right)_{\vec{n}'=\vec{n}} \delta n_i \delta n_j + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Em (2.10),  $g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r})$  é o potencial no estado de referência. Definindo

$$q_i = \left( \frac{\partial g}{\partial n'_i} \right)_{\vec{n}'=\vec{n}}, \quad (2.11)$$

$$q_{ij} = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial n'_i \partial n'_j} \right)_{\vec{n}'=\vec{n}}, \quad (2.12)$$

obtem-se

$$g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + q_i \delta n_i + \frac{1}{2} q_{ij} \delta n_i \delta n_j + \dots \quad (2.13)$$

As derivadas do potencial (2.11) e (2.12) são a chave do modelo pseudomolecular, usadas para escrever a densidade de energia de interação e também para encontrar as constantes elásticas, como será mostrado a seguir.

Dando continuidade e desenvolvendo  $\delta n_i$  em séries de potências de  $x_i$ , obtém-se

$$\begin{aligned}\delta n_i &= \left( \frac{\partial n_i}{\partial x_k} \right) x_k + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 n_i}{\partial x_k \partial x_l} \right) x_k x_l + \dots \\ &\approx n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} n_{i,kl} x_k x_l\end{aligned}$$

que, substituindo em (2.13), resulta em

$$\begin{aligned}g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) &\approx g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + q_i \left( n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} n_{i,kl} x_k x_l \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} q_{ij} \left( n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} n_{i,kl} x_k x_l \right) \left( n_{j,l} x_l + \frac{1}{2} n_{j,kl} x_k x_l \right) \\ &= g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + q_i n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} q_i n_{i,kl} x_k x_l \\ &\quad + \frac{1}{2} q_{ij} \left[ (n_{i,k} x_k) (n_{j,l} x_l) + \frac{1}{2} (n_{i,k} x_k) (n_{j,kl} x_k x_l) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (n_{j,l} x_l) (n_{i,kl} x_k x_l) + \frac{1}{4} (n_{i,kl} x_k x_l) (n_{j,kl} x_k x_l) \right] \\ &= g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + q_i n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} q_i n_{i,kl} x_k x_l + \frac{1}{2} q_{ij} n_{i,k} n_{j,l} x_k x_l.\end{aligned}$$

Para esse trabalho, todos os sinais de aproximação podem ser considerados como igualdade, sem perda de generalidade, pois os termos descartados são muito pequenos. Então,

$$\begin{aligned}g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) &= g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) + q_i n_{i,k} x_k \\ &\quad + \frac{1}{2} (q_i n_{i,kl} + q_{ij} n_{i,k} n_{j,l}) x_k x_l.\end{aligned}\tag{2.14}$$

Da igualdade (2.14), obtém-se a energia total da amostra e a densidade de energia, definidas como

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

com

$$f = \frac{1}{2} \int_{\tau'} g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) d\tau'.\tag{2.15}$$

Considerando (2.15), a densidade de energia é tal que

$$\begin{aligned}f &= \frac{1}{2} \int_{\tau'} \left[ g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) + q_i n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} (q_i n_{i,kl} + q_{ij} n_{i,k} n_{j,l}) x_k x_l \right] d\tau' \\ &= \frac{1}{2} \int_{\tau'} g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) d\tau' + \frac{1}{2} \int_{\tau'} q_i n_{i,k} x_k d\tau' + \frac{1}{4} \int_{\tau'} q_i n_{i,kl} x_k x_l d\tau' \\ &\quad + \frac{1}{4} \int_{\tau'} q_{ij} n_{i,k} n_{j,l} x_k x_l d\tau'.\end{aligned}$$

Aqui é conveniente fazer uma mudança de variáveis. Primeiramente, escrevendo  $\vec{u} = \vec{r}/r$ , o que implica  $x_a = u_a r \forall a$ ; também, definindo

$$f_0 = \int_{\tau'} g(\vec{n}, \vec{n}; \vec{r}) d\tau',$$

como a densidade de energia no estado de referência, escreve-se  $f$  da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \frac{1}{2}n_{i,k} \int_{\tau'} q_i u_k r d\tau' + \frac{1}{4}n_{i,kl} \int_{\tau'} q_i u_k u_l r^2 d\tau' \\ &+ \frac{1}{4}n_{i,k}n_{j,l} \int_{\tau'} q_{ij} u_k u_l r^2 d\tau'. \end{aligned}$$

Definem-se as integrais da expressão anterior como os seguintes tensores:

$$\begin{aligned} L_{ik} &= \frac{1}{2} \int_{\tau'} q_i u_k r d\tau'; \\ N_{ikl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} q_i u_k u_l r^2 d\tau'; \\ K_{ijkl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} q_{ij} u_k u_l r^2 d\tau' \end{aligned} \quad (2.16)$$

e, desta forma, a densidade de energia fica escrita como

$$f = f_0 + L_{ik}n_{i,k} + N_{ikl}n_{i,kl} + K_{ijkl}n_{i,k}n_{j,l} \quad (2.17)$$

através do método pseudomolecular, como desejado.

É interessante notar que os tensores elásticos  $L_{ik}$ ,  $N_{ikl}$  e  $K_{ijkl}$  estão diretamente ligados com as derivadas do potencial de interação entre as moléculas.

Basicamente, as constantes elásticas são encontradas substituindo as derivadas nos tensores (2.16) e após manipulações algébricas compara-se (2.17) com as expressões já conhecidas para a densidade de energia (2.9), escrita em termos das constantes elásticas.

Como foi frisado anteriormente, o tensor  $L_{ik}$  é utilizado para descrever a fase colestérica. Daí, adota-se  $L_{ik}$  nulo, e (2.17) será substituída por

$$\Delta f = f - f_0 = N_{ikl}n_{i,kl} + K_{ijkl}n_{i,k}n_{j,l}. \quad (2.18)$$

A expressão (2.18) será a base para obter as constantes elásticas através do método pseudomolecular.

Com isso, vale a pena agora estudar uma forma de resolver as outras integrais dadas em (2.16). Pode-se fazer por meio de uma *aproximação esférica*, onde considera-se a região de interação como uma esfera ao redor da molécula, ou então uma *aproximação elipsoidal*, onde o volume da região de interação é um elipsóide. A segunda aproximação é a mais correta do ponto de vista molecular, já que considera-se microscopicamente que as moléculas de cristal líquido nemático, como uma boa aproximação, têm a forma de um elipsóide de revolução, como já foi mencionado anteriormente. Convém, então, estudar a aproximação elipsoidal e considerar a aproximação esférica como um caso particular. As discussões dessa aproximação virão a seguir.

### 2.3 Aproximação elipsoidal

Como já foi adiantado, tomando o volume de interação com a forma de um elipsóide, isto é, o potencial  $g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) \neq 0$  tem efeito em uma região limitada por dois elipsóides de revolução similares. O elipsóide interno com semi-eixos  $a_0$  e  $b_0$  com  $b_0 > a_0$  coincide com o volume da molécula; o elipsóide externo tem semi-eixos dados por  $a_N$  e  $b_N$ , onde  $b_N > a_N$ . Para ambos os elipsóides, a excentricidade é tal que

$$e = 1 - \left(\frac{a_0}{b_0}\right)^2 = 1 - \left(\frac{a_N}{b_N}\right)^2. \quad (2.19)$$

A equação geral deste tipo de elipsóide é dada por

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1.$$

Lembrando que em coordenadas esféricas

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi); \quad y = r \sin(\theta) \sin(\phi); \quad z = r \cos(\theta),$$

a equação do elipsóide interno pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} & \frac{[r_0 \cos(\theta) \sin(\phi)]^2 + [r_0 \sin(\theta) \sin(\phi)]^2}{a_0^2} + \frac{[r \cos(\theta)]^2}{b_0^2} = 1 \\ & = r_0^2 \left[ \frac{\sin^2(\theta)}{a_0^2} + \frac{\cos^2(\theta)}{b_0^2} \right] = 1. \end{aligned}$$

De (2.19), escreve-se  $b_0^2 = a_0^2/(1 - e)$ ; ainda, lembrando que  $\sin^2(\theta) = 1 - \cos^2(\theta)$ , tem-se

$$\frac{1}{r_0^2} = \frac{1 - e \cos^2(\theta)}{a_0^2},$$

e, finalmente, a equação do elipsóide interno é tal que

$$r_0(\theta) = R_0 = \frac{a_0}{\sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}}. \quad (2.20)$$

De maneira análoga, para o elipsóide externo,

$$r_N(\theta) = R_N = \frac{a_N}{\sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}}. \quad (2.21)$$

As equações (2.20) e (2.21) são usadas no cálculo dos tensores (2.16). Estes dois valores serão os intervalos de integração da variável  $r$  na integral de volume. Vale lembrar que, para o caso da aproximação esférica, basta fazer  $a_0 = b_0$  e  $a_N = b_N$ , ou simplesmente  $e = 0$ .

Com caráter ilustrativo, a figura a seguir mostra como são os elipsóides para alguns valores de excentricidade. Valores típicos de excentricidade para as moléculas de cristais líquidos nemáticos para  $e \geq 0,6$ .

Com o modelo pseudomolecular e a aproximação elipsoidal bem definidos, vale a pena voltar as atenções às constantes elásticas, defini-las e ilustrar de maneira simples como cada uma é representada no meio nemático.

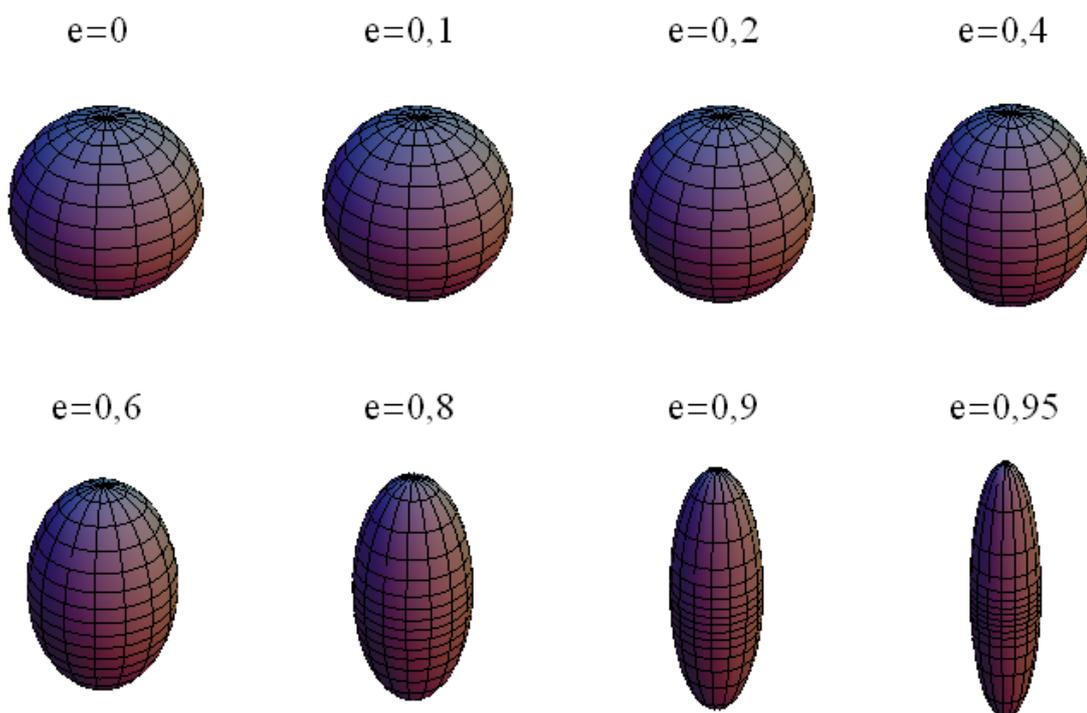


Figura 2.2: Elipsóides de revolução para diferentes valores de excentricidade.

## 2.4 Constantes elásticas

Como já dito no início do capítulo, as constantes elásticas aparecem na equação da densidade de energia elástica quando ocorrem distorções no meio. Tais distorções são vistas experimentalmente na mudança da direção do diretor para diferentes pontos da amostra, e também estão relacionadas, como já comentado, com o aumento da densidade de energia da amostra.

Do ponto de vista matemático, as constantes elásticas aparecem como os coeficientes da expansão de  $f$ , depois das manipulações algébricas necessárias que a fazem recair nas expressões da energia de Frank e/ou Nehring-Saupe, dependendo das derivadas do diretor que se quiser considerar. Matematicamente, pode-se ter quantas constantes elásticas se desejar, afinal elas dependem do número de termos que se toma na expansão de  $f$ .

Por exemplo, para o caso da aproximação harmônica, que recai na energia de Frank, o número de constantes elásticas é quatro. Para o caso da expressão de Nehring-Saupe, aparecem cinco constantes, devido à admissão de que os tensores  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{R}$  são nulos<sup>1</sup>.

Do ponto de vista físico, não faz sentido considerar outras constantes elásticas, porque experimentalmente não há indícios de qualquer outro tipo de distorção dentro de uma amostra nemática.

Considere a equação (2.9). A primeira constante que aparece é  $K_{11}$ , chamada de *splay*.

<sup>1</sup>Na referência [5] é demonstrado que, de fato, o tensor  $\mathbf{R} = 0$  para a fase nemática.

O efeito da deformação é ilustrado na figura a seguir.

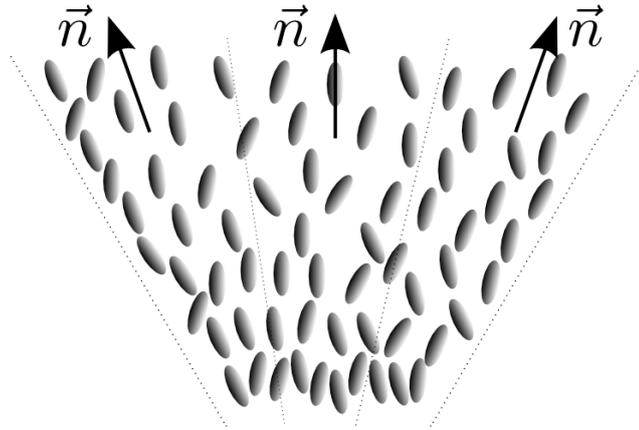


Figura 2.3: Ilustração para da distorção tipo *splay* de  $K_{11}$ .

Como pode ser visto em Fig. 2.3 e em (2.9), a constante de *splay* está ligada com a divergência do diretor e nota-se uma divergência na orientação das moléculas.

A deformação conhecida por *twist* está ligada à constante  $K_{22}$  e é representada pela Fig. 2.4.

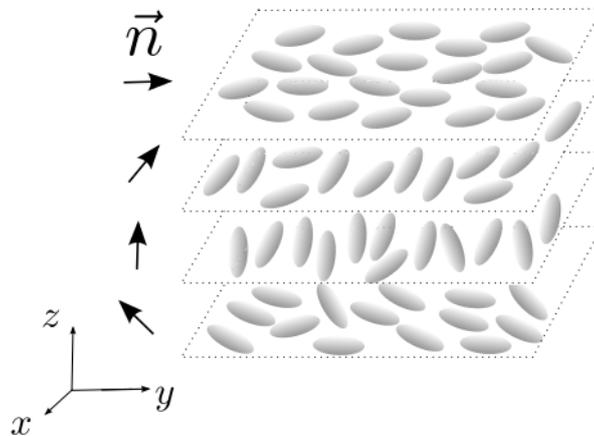


Figura 2.4: Ilustração da distorção tipo *twist* de  $K_{22}$ .

Note que ela está ligada ao rotacional do diretor paralelo ao mesmo. Apesar da ilustração mostrar a distorção de uma maneira que lembra os cristais líquidos colestéricos, deve-se lembrar as distorções das constantes elásticas são locais, localizadas em uma pequena porção da amostra nemática. Este caráter de hélice dos colestéricos é global, pertencentes à amostra inteira.

A constante  $K_{33}$  está relacionada com a deformação conhecida por *bend*, onde há uma espécie de torção na orientação das moléculas. Essa deformação está ilustrada na Fig. 2.5.

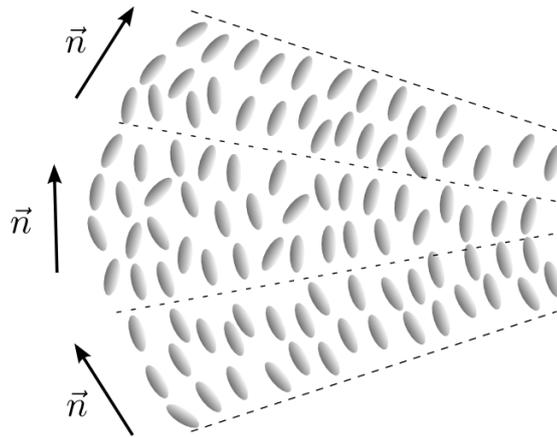


Figura 2.5: Ilustração da distorção tipo *bend* de  $K_{33}$ .

Esta deformação do tipo *bend* está ligada ao rotacional do diretor, perpendicular ao mesmo.

As constantes  $(K_{22} + K_{24})$  e  $K_{13}$  são conhecidas como *saddle-splay* e *splay-bend*, respectivamente. Ambas estão relacionadas à interação das moléculas de cristal líquido com a superfície que delimita a amostra.

Do ponto de vista variacional, existem problemas ao minimizar a energia do sistema ao considerar a constante  $K_{13}$ , o que não ocorre com  $(K_{22} + K_{24})$ . O problema em minimizar a energia total para  $f$  que leva em conta somente  $K_{22} + K_{24}$  como constante de superfície é dito bem-posto<sup>2</sup> e não há problemas em encontrar estados estáveis para este caso. Ao contrário, o problema ao considerar  $K_{13}$  leva a descontinuidades na superfície ao extremizar a energia do sistema. Uma discussão com mais detalhes pode ser encontrada na referência [5].

Depois de apresentar a densidade de energia, o método pseudomolecular, a aproximação elipsoidal com o caso esférico sendo um caso particular, e as constantes elásticas, convém aplicar os conceitos estudados para calcular o valor das constantes para diferentes potenciais de interação, como será feito nos próximos capítulos.

---

<sup>2</sup>Um problema bem-posto precisa ter (i) existência de solução, (ii) unicidade da solução por meio de condições iniciais e de contorno e (iii) para pequenas variações das condições iniciais e de contorno, devem ocorrer pequenas variações na solução.

# Capítulo 3

## Método pseudomolecular: potencial genérico

Como já foi dito, o método pseudomolecular é usado para calcular as constantes elásticas utilizando diretamente o potencial de interação entre as moléculas que formam a amostra nemática. Para facilitar o trabalho, a aplicação do método será feita inicialmente para um potencial de interação genérico, que inclui todos os potenciais que serão estudados no decorrer do trabalho como casos específicos. A definição deste potencial e o cálculo das constantes elásticas serão apresentadas a seguir.

### 3.1 Potencial de interação genérico

Como foi afirmado em [5], um potencial de interação genérico depende de três produtos: o produto do vetor  $\vec{n}$  com  $\vec{u}$ , de  $\vec{n}'$  com  $\vec{u}$  e de  $\vec{n}$  com  $\vec{n}'$ , considerando  $\vec{u} = \vec{r}/r$ , ou seja,

$$g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = g[(\vec{n} \cdot \vec{u}), (\vec{n}' \cdot \vec{u}), (\vec{n} \cdot \vec{n}') ; \vec{r}]. \quad (3.1)$$

Com isso, o potencial  $g$  será formado por combinações e potências dos seguintes parâmetros:

$$\begin{aligned} & (\vec{n} \cdot \vec{u}); & (\vec{n}' \cdot \vec{u}); & (\vec{n} \cdot \vec{n}'); \\ & (\vec{n} \cdot \vec{u}) (\vec{n}' \cdot \vec{u}); & (\vec{n} \cdot \vec{u}) (\vec{n} \cdot \vec{n}'); & (\vec{n}' \cdot \vec{u}) (\vec{n} \cdot \vec{n}'); \\ & & & (\vec{n} \cdot \vec{u}) (\vec{n}' \cdot \vec{u}) (\vec{n} \cdot \vec{n}'). \end{aligned}$$

Lembrando que estes parâmetros podem estar acompanhados de funções que dependam de  $r$ .

Com o potencial genérico definido, o próximo passo é mostrar que  $q_i$  e  $q_{ij}$ , dados por (2.11) e (2.12), respectivamente, são escritos da seguinte forma:

$$q_i = u_i F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) + n_i F_2(\vec{n} \cdot \vec{u}), \quad (3.2)$$

$$q_{ij} = u_i u_j F_3(\vec{n} \cdot \vec{u}) + u_i n_j F_4(\vec{n} \cdot \vec{u}) + n_i u_j F_5(\vec{n} \cdot \vec{u}) + n_i n_j F_6(\vec{n} \cdot \vec{u}), \quad (3.3)$$

com  $F_i(\vec{n} \cdot \vec{u})$ , para  $i = 1, 2, \dots, 6$  sendo polinômios de  $(\vec{n} \cdot \vec{u})$ , oriundos do cálculo das derivadas de primeira e segunda ordens de  $g$ , na condição  $\vec{n}' = \vec{n}$ . A demonstração desta afirmação é obtida analisando as duas tabelas a seguir:

	$\partial/\partial n'_i$	$\vec{n}' = \vec{n}$
$(\vec{n} \cdot \vec{u})^k$	0	0
$(\vec{n}' \cdot \vec{u})^k$	$u_i k (\vec{n}' \cdot \vec{u})^{k-1}$	$u_i k (\vec{n} \cdot \vec{u})^{k-1}$
$(\vec{n} \cdot \vec{n}')^k$	$n_i k (\vec{n} \cdot \vec{n}')^{k-1}$	$n_i k$

Tabela 3.1: Derivada primeira dos elementos de  $g$ , na condição  $\vec{n}' = \vec{n}$ .

	$\partial^2/\partial n'_i \partial n'_j$	$\vec{n}' = \vec{n}$
$(\vec{n} \cdot \vec{u})^k$	0	0
$(\vec{n}' \cdot \vec{u})^k$	$u_i u_j k(k-1) (\vec{n}' \cdot \vec{u})^{k-2}$	$u_i u_j k(k-1) (\vec{n} \cdot \vec{u})^{k-2}$
$(\vec{n} \cdot \vec{n}')^k$	$n_i n_j k(k-1) (\vec{n} \cdot \vec{n}')^{k-2}$	$n_i n_j k(k-1)$

Tabela 3.2: Segunda derivada de  $g$ , aplicando a condição  $\vec{n}' = \vec{n}$ .

As duas tabelas mostram as derivadas dos principais elementos que constituem  $g$ , elevados a uma potência genérica  $k$ , com a condição  $\vec{n}' = \vec{n}$ .

Utilizando os casos apresentados em Tab. 3.1 e Tab. 3.2, mais as regras usuais do cálculo diferencial, encontram-se as  $F_i(\vec{n} \cdot \vec{u})$ , para  $i = 1, 2, \dots, 6$ , de (3.2) e (3.3), oriundas dos elementos de  $g$  formados por combinação dos elementos  $(\vec{n} \cdot \vec{u})$ ,  $(\vec{n}' \cdot \vec{u})$  e  $(\vec{n} \cdot \vec{n}')$ . Note que para as derivadas de  $q_{ij}$ , aparecerão produtos de  $u_i n_j$  ou  $n_i u_j$  para  $F_4$  e  $F_5$ . Por exemplo, considerando um caso simples com um dos elementos de  $g$  dado por  $(\vec{n} \cdot \vec{n}')(\vec{n}' \cdot \vec{u})$ , a derivada segunda em relação a  $n'_i$  e  $n'_j$  é

$$\frac{\partial^2}{\partial n'_i \partial n'_j} (\vec{n} \cdot \vec{n}') (\vec{n}' \cdot \vec{u}) = n_i u_j + u_i n_j,$$

que terá o mesmo valor após aplicar a condição  $\vec{n}' = \vec{n}$ . Assim, verifica-se que, de fato pode-se escrever  $q_i$  e  $q_{ij}$  como em (3.2) e (3.3), respectivamente.

O próximo passo é aplicar  $q_i$  e  $q_{ij}$  nos tensores  $N_{ikl}$  e  $K_{ijkl}$  dados em (2.16). Isto leva a

$$\begin{aligned} N_{ikl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} [u_i F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) + n_i F_2(\vec{n} \cdot \vec{u})] u_k u_l r^2 d\tau' \\ &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_k u_l r^2 d\tau' + n_i \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_2(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_k u_l r^2 d\tau' \end{aligned} \quad (3.4a)$$

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} [u_i u_j F_3(\vec{n} \cdot \vec{u}) + u_i n_j F_4(\vec{n} \cdot \vec{u}) \\ &\quad + n_i u_j F_5(\vec{n} \cdot \vec{u}) + n_i n_j F_6(\vec{n} \cdot \vec{u})] u_k u_l r^2 d\tau' \\ &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_3(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_j u_k u_l r^2 d\tau' + n_i \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_4(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_j u_k u_l r^2 d\tau' \\ &\quad + n_j \int_{\tau'} F_5(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_k u_l r^2 d\tau' + n_i n_j \int_{\tau'} F_6(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_k u_l r^2 d\tau, \end{aligned} \quad (3.4b)$$

devido ao fato de as integrais não dependerem dos componentes de  $\vec{n}$ . Isto permite escrever

$$N_{ikl} = A_{ikl} + n_i B_{kl};$$

$$K_{ijkl} = C_{ijkl} + n_i D_{jkl} + n_j E_{ikl} + n_i n_j F_{ijkl}.$$

As componentes dos tensores da densidade de energia substituídas em (2.17) serão

$$\begin{aligned} \Delta f &= n_{i,k,l} (A_{ikl} + n_i B_{kl}) \\ &\quad + n_{i,k} n_{j,l} (C_{ijkl} + n_i D_{jkl} + n_j E_{ikl} + n_i n_j F_{ijkl}) \\ \Delta f &= n_{i,k,l} A_{ikl} + n_i n_{i,k,l} B_{kl} + n_{i,k} n_{j,l} C_{ijkl}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

com

$$\begin{aligned} A_{ikl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_k u_l r^2 d\tau' \\ B_{kl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_2(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_k u_l r^2 d\tau' \\ C_{ijkl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_3(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_j u_k u_l r^2 d\tau', \end{aligned}$$

e  $F_1$ ,  $F_2$  sendo os termos de  $q_i$  e  $F_3$  de  $q_{ij}$ , de acordo com (3.4a) e (3.4b). Os outros elementos são nulos devido à proposição  $n_a n_{a,b} = 0 \forall a \neq b$ , discutida e demonstrada no Apêndice B.

O próximo passo agora é escrever os componentes dos tensores  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{C}$  em termos dos elementos de simetria. Esta forma de escrever os tensores consiste em representá-los em termos do vetor diretor  $\vec{n}$  e da delta de Kronecker. De acordo com [5],

$$A_{ikl} = A_1 n_i n_k n_l + A_2 (n_i \delta_{kl} + n_j \delta_{il} + n_l \delta_{ik});$$

$$B_{kl} = B_1 n_k n_l + B_2 \delta_{kl};$$

$$C_{ijkl} = C_1 n_i n_j n_k n_l + C_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_i n_k \delta_{jl} + n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il} + n_j n_l \delta_{ik} + n_k n_l \delta_{ij}) + C_3 (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}).$$

Note que o termo que acompanha a componente  $A_{ikl}$  na expressão (3.5) é  $n_{i,kl}$ . Então, da contração  $A_{ijk} n_{i,kl}$ , obtém-se

$$\begin{aligned} n_{i,kl} A_{ikl} &= A_1 n_k n_l n_i n_{i,kl} + A_2 (n_i n_{i,kl} \delta_{kl} + n_k n_{i,kl} \delta_{il} + n_l n_{i,kl} \delta_{ik}) \\ &= A_1 n_k n_l n_i n_{i,kl} + A_2 (n_i n_{i,kk} + n_k n_{l,kl} + n_l n_{k,kl}) \\ &= A_1 n_k n_l n_i n_{i,kl} + A_2 n_i n_{i,kk} + 2A_2 n_k n_{l,kl}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

admitindo, sem perda de generalidade, a igualdade  $n_k n_{l,kl} = n_l n_{k,kl}$ . Para  $B_{kl}$

$$\begin{aligned} n_i n_{i,kl} B_{kl} &= B_1 n_k n_l n_i n_{i,kl} + B_2 n_i n_{i,kl} \delta_{kl} \\ &= B_1 n_k n_l n_i n_{i,kl} + B_2 n_i n_{i,kk}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Agora, contraindo  $C_{ijkl}$  com o auxílio de  $n_{i,k} n_{j,l}$  como está em (3.5),

$$\begin{aligned} n_{i,k} n_{j,l} C_{ijkl} &= C_1 n_k n_l n_i n_{i,k} n_j n_{j,l} + C_2 (n_i n_{i,k} n_j n_{j,l} \delta_{kl} \\ &\quad + n_k n_i n_{i,k} n_{j,l} \delta_{jl} + n_l n_i n_{i,k} n_{j,l} \delta_{jk} + n_k n_{i,k} n_j n_{j,l} \delta_{il} \\ &\quad + n_{i,k} n_j n_{j,l} n_l \delta_{ik} + n_k n_{i,k} n_j n_{j,l} \delta_{ij}) + C_3 (n_{i,k} n_{j,l} \delta_{ij} \delta_{kl} \\ &\quad + n_{i,k} n_{j,l} \delta_{ik} \delta_{jl} + n_{i,k} n_{j,l} \delta_{il} \delta_{jk}) \\ &= C_2 n_k n_{i,k} n_l n_{i,l} + C_3 n_{i,k} n_{i,k} + C_3 n_{k,k} n_{l,l} + C_3 n_{l,k} n_{k,l}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

na qual usamos, novamente,  $n_a n_{a,b} = 0 \forall a \neq b$ .

Pelo desenvolvimento feito na Seção B.3 do Apêndice B, é possível reescrever os termos de (3.6), (3.7) e (3.8) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} A_{ikl} n_{i,kl} &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 (-3A_2) + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-A_2) \\ &\quad + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-A_1 - A_2) \\ &\quad + \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] (A_2) \\ &\quad + \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] (2A_2); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{kl}n_{k,l} &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 (-B_2) + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-B_2) \\
 &\quad + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-B_1 - B_2) \\
 &\quad + \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] (B_2);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{ijkl}n_{i,k}n_{j,l} &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 (3C_3) + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (C_3) \\
 &\quad + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (C_2 + C_3) \\
 &\quad + \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] (-2C_3).
 \end{aligned}$$

Os termos anteriores são demonstrados nas expressões (B.12), (B.13) e (B.14), respectivamente. Ao substituí-los em (3.5), resulta em

$$\begin{aligned}
 \Delta f &= (-3A_2 - B_2 + 3C_3) (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\
 &\quad + (-A_2 - B_2 + C_3) (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \\
 &\quad + (-A_1 - A_2 - B_1 - B_2 + C_2 + C_3) (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \\
 &\quad + (2A_2) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] \\
 &\quad + (A_2 + B_2 - 2C_3) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}].
 \end{aligned}$$

Comparando a igualdade anterior com a densidade de energia de Nehring-Saupe (2.9), dada por

$$\begin{aligned}
 \Delta f &= \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \\
 &\quad + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_{13}\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] \\
 &\quad - (K_{22} + K_{24}) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}],
 \end{aligned}$$

mostra-se que as constantes elásticas, pelo método pseudomolecular, são tais que

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= 2(-3A_2 - B_2 + 3C_3); \\
 K_{22} &= 2(-A_2 - B_2 + C_3); \\
 K_{33} &= 2(-A_1 - A_2 - B_1 - B_2 + C_2 + C_3); \\
 K_{13} &= 2A_2; \\
 K_{22} + K_{24} &= -(A_2 + B_2 - 2C_3).
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Portanto, as constantes elásticas derivam dos valores de  $A_1$ ,  $A_2$ , ...,  $C_2$  e  $C_3$ . É preciso então montar um sistema de equações com as expressões (3.6), (3.7) e (3.8) e suas respectivas simetrias para obter tais valores.

Considere a contração  $A_{ijk}n_in_kn_l$ , ou seja,

$$\begin{aligned}
 n_in_kn_lA_{ikl} &= n_in_kn_l [A_1n_in_kn_l] + n_in_kn_l [A_2(n_i\delta_{kl} + n_k\delta_{il} + n_l\delta_{ik})] \\
 &= A_1 + A_2(1 + 1 + 1) = A_1 + 3A_2,
 \end{aligned}$$

com o auxílio da proposição  $n_a n_a = 1 \forall a$  e a definição da delta de Kroenecker dada em (B.1); considere agora a seguinte contração, derivada da expressão de  $A_{ikl}$ :

$$\begin{aligned} n_i A_{ikk} &= n_i [A_1 n_i n_k n_k] + n_i [A_2 (n_i \delta_{kk} + n_k \delta_{ik} + n_k \delta_{ik})] \\ &= A_1 + A_2 (3 + 1 + 1) = A_1 + 5A_2. \end{aligned}$$

Utilizando as duas expressões anteriores, obtêm-se o seguinte sistema de equações lineares:

$$\begin{cases} n_i n_k n_l A_{ikl} = A_1 + 3A_2 \\ n_i A_{ikk} = A_1 + 5A_2 \end{cases},$$

cujas soluções são

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{2} (5n_i n_k n_l A_{ikl} - 3n_i A_{ikk}); \\ A_2 &= \frac{1}{2} (-n_i n_k n_l A_{ijk} + n_i A_{ikk}). \end{aligned} \tag{3.10}$$

Utilizando procedimento semelhante para  $B_{kl}$ , obtêm-se as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} n_k n_l B_{kl} &= n_k n_l [B_1 n_k n_l] + n_k n_l [B_2 \delta_{kl}] \\ &= B_1 + B_2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_{kk} &= B_1 n_k n_k + B_2 \delta_{kk} \\ &= B_1 + 3B_2 \end{aligned}$$

que formam o seguinte sistema de equações lineares:

$$\begin{cases} n_k n_l B_{kl} = B_1 + B_2 \\ B_{kk} = B_1 + 3B_2 \end{cases},$$

com soluções para  $B_1$  e  $B_2$  dadas por

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{1}{2} (3n_k n_l B_{kl} - B_{kk}); \\ B_2 &= \frac{1}{2} (-n_k n_l B_{kl} + B_{kk}). \end{aligned} \tag{3.11}$$

Por fim, para encontrar as constantes de  $C_{ijkl}$ , têm-se as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} &= n_i n_j n_k n_l [C_1 n_i n_j n_k n_l] + n_i n_j n_k n_l [C_2 (n_i n_j \delta_{kl} \\ &\quad + n_i n_k \delta_{jl} + n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il} + n_j n_l \delta_{ik} + n_k n_l \delta_{ij})] \\ &\quad + n_i n_j n_k n_l [C_3 (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})] \\ &= C_1 + 6C_2 + 3C_3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_i n_j C_{ijkl} &= n_i n_j [C_1 n_i n_j n_k n_l] + n_i n_j [C_2 (n_i n_j \delta_{kk} + n_i n_k \delta_{jk} \\
 &\quad + n_i n_k \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{ik} + n_j n_k \delta_{ik} + n_k n_k \delta_{ij})] \\
 &\quad + n_i n_j [C_3 (\delta_{ij} \delta_{kk} + \delta_{ik} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jk})] \\
 &= C_1 + 8C_2 + 5C_3;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{iikk} &= C_1 n_i n_i n_k n_k + C_2 (n_i n_i \delta_{kk} + n_i n_k \delta_{ik} + n_i n_k \delta_{ik} \\
 &\quad + n_i n_k \delta_{ik} + n_i n_k \delta_{ik} + n_k n_k \delta_{ii}) + C_3 (\delta_{ii} \delta_{kk} + \delta_{ik} \delta_{ik} + \delta_{ik} \delta_{ik}) \\
 &= C_1 + 10C_2 + 15C_3,
 \end{aligned}$$

de onde se obtém o sistema

$$\begin{cases}
 n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} = C_1 + 6C_2 + 3C_3 \\
 n_i n_j C_{ijkk} = C_1 + 8C_2 + 5C_3 \\
 C_{iikk} = C_1 + 10C_2 + 15C_3
 \end{cases},$$

com soluções dadas para  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  na forma:

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \frac{1}{8} (35n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} - 30n_i n_j C_{ijkk} + 3C_{iikk}); \\
 C_2 &= \frac{1}{8} (-5n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} + 6n_i n_j C_{ijkk} - C_{iikk}); \\
 C_3 &= \frac{1}{8} (n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} - 2n_i n_j C_{ijkk} + C_{iikk}).
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Por construção,  $C_1$  não aparece nas constantes elásticas e por isso será descartado. Então, no decorrer do trabalho, sempre que o método pseudomolecular for utilizado,  $C_1$  não será calculado.

Assim, verifica-se que dado um potencial de interação  $g$  entre duas moléculas de cristal líquido nemático, as constantes elásticas são obtidas por meio das derivadas  $q_i$  e  $q_{ij}$ , calculadas quando existe perfeita ordem nemática, isto é, quando  $\vec{n}' = \vec{n}$ . Ao substituir estas derivadas nos componentes dos tensores **A**, **B** e **C**, utilizando as regras de simetria, encontram-se  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  e  $C_3$ , elementos que compõem as constantes elásticas.

Antes de aplicar o método para potenciais de interação já conhecidos, é interessante entender um pouco mais sobre  $A_1$ ,  $A_2$ , ...,  $C_3$ .

Considere o elemento  $n_i n_k n_l A_{ikl}$  de  $A_1$  e  $A_2$ . Utilizando a integral em (3.4a), verifica-se que

$$\begin{aligned}
 n_i n_k n_l A_{ikl} &= n_i n_k n_l \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_k u_l r^2 d\tau' \\
 &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) (n_i u_i) (n_k u_k) (n_l u_l) r^2 d\tau' \\
 &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) \cos^3(\theta) r^2 d\tau',
 \end{aligned}$$

utilizando  $n_a u_a = \cos(\theta) \forall a$ . Analogamente, as outras integrais ficam

$$\begin{aligned} n_i A_{ikk} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_1(\vec{n} \cdot \vec{u}) \cos(\theta) r^2 d\tau'; \\ n_k n_l B_{kl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_2(\vec{n} \cdot \vec{u}) \cos^2(\theta) r^2 d\tau'; \\ B_{kk} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_2(\vec{n} \cdot \vec{u}) r^2 d\tau'; \\ n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_3(\vec{n} \cdot \vec{u}) \cos^4(\theta) r^2 d\tau'; \\ n_i n_j C_{ijkk} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_3(\vec{n} \cdot \vec{u}) \cos^2(\theta) r^2 d\tau'; \\ C_{iikk} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_3(\vec{n} \cdot \vec{u}) r^2 d\tau'. \end{aligned}$$

Nestas representações, além de  $n_a u_a = \cos(\theta) \forall a$ , também foi utilizado que  $u_a u_a = 1 \forall a$ .

Os polinômios  $F_i(\vec{n} \cdot \vec{u})$  são da forma

$$\begin{aligned} F_i(\vec{n} \cdot \vec{u}) &= \tilde{f}_0(r) + \tilde{f}_1(r)(\vec{n} \cdot \vec{u}) + \tilde{f}_2(r)(\vec{n} \cdot \vec{u})^2 + \dots \\ &= \tilde{f}_0(r) + \tilde{f}_1(r) \cos(\theta) + \tilde{f}_2(r) \cos^2(\theta) + \dots \end{aligned}$$

com  $\tilde{f}_n(r)$  sendo uma função que depende de  $r$  e de outros parâmetros que constituem o potencial.

Ao substituir  $F_i$  nas integrais anteriores, é possível escrever as constantes elásticas em termos de integrais do tipo

$$J_n^{(a)} = \int_{\tau'} \tilde{f}_i(r) \cos^n(\theta) r^2 d\tau', \quad (3.13)$$

que ainda podem ser reescritas de acordo com a simetria adotada. A maneira mais conveniente de trabalhar nos problemas estudados é resolver  $J_n^{(a)}$  pelo sistema de coordenadas esféricas. Assim

$$d\tau' = r^2 \sin(\theta) d\theta dr d\varphi,$$

cujos domínios de cada uma das variáveis são dados da seguinte maneira:  $(0 \leq \varphi \leq 2\pi)$ ,  $(R_0 \leq r \leq R_N)$  e  $(0 \leq \theta \leq \pi)$ . Levando em conta a simetria azimutal do problema, (3.13) é tal que

$$J_n^{(a)} = 2\pi \int_{R_0}^{R_N} \int_0^\pi \tilde{f}_i(r) r^4 \cos^n(\theta) \sin(\theta) d\theta dr.$$

O sobrescrito ( $a$ ) em (3.13) está ligado à função  $\tilde{f}(r)$  e será explicado a seguir, ao resolver a integral em  $r$ . Para isso, é preciso conhecer  $\tilde{f}(r)$ . Como as constantes elásticas, e consequentemente as integrais as quais se obtém estas constantes, devem ser convergentes, e como no decorrer do trabalho serão usadas apenas funções deste tipo para  $r$ , define-se o caso mais geral para  $\tilde{f}(r) = \tilde{f}(r; m, a)$  da seguinte maneira:

$$\tilde{f}(r; m, a) = \frac{e^{-ar/\lambda}}{r^m}. \quad (3.14)$$

Um primeiro caso é pensar em  $a = 0$  e assim  $\tilde{f}(r; m, 0) = 1/r^m$ . Pensando na convergência das integrais, a primeira afirmação a ser feita em relação a  $\tilde{f}$  é adotar  $m > 5$ . Desta forma, a integral na variável  $r$  é tal que

$$\begin{aligned} \int_{R_0}^{R_N} \tilde{f}(r; m, 0) r^4 dr &= \int_{R_0}^{R_N} \frac{r^4}{r^m} dr = \int_{R_0}^{R_N} r^{4-m} dr \\ &= \left. \frac{r^{5-m}}{5-m} \right|_{R_0}^{R_N} \\ &= \frac{1}{(5-m)} \left( \frac{1}{(R_N)^{-(5-m)}} - \frac{1}{(R_0)^{-(5-m)}} \right). \end{aligned}$$

Fazendo  $m - 5 = k$  e substituindo os valores de  $R_0$  e  $R_N$  dados em (2.19) e (2.20), a integral anterior fica

$$\int_{R_0}^{R_N} \tilde{f}(r; m, 0) r^4 dr = \frac{1}{k} \left[ \frac{1}{(a_0)^k} - \frac{1}{(a_N)^k} \right] \left[ \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)} \right]^k,$$

onde a parte que depende apenas de  $a_0$  e  $a_N$  será chamada de

$$\xi_k = \frac{1}{k} \left[ \frac{1}{(a_0)^k} - \frac{1}{(a_N)^k} \right]. \quad (3.15)$$

Com isso, a integral (3.13) para o caso  $\tilde{f}(r; m, 0)$ , que será escrita como  $J_n^{(0)}$  é

$$\begin{aligned} J_n^{(0)} &= 2\pi \xi_k \int_0^\pi \cos^n(\theta) \sin(\theta) \left[ \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)} \right]^k d\theta \\ &= 2\pi \xi_k I_n(e, k). \end{aligned} \quad (3.16)$$

A integral anterior, agora chamada  $I_n(e, k)$  é proporcional à função hipergeométrica (A.2), definida em [11], e dada por

$$I_n(e, k) = \frac{1 + (-1)^n}{1 + n} {}_2F_1 \left[ -\frac{k}{2}, \frac{1+n}{2}, \frac{3+n}{2}, e \right].$$

A expressão (3.15) é utilizada para deixar a expressão da integral mais compacta. Ao analisar esta igualdade, verifica-se que o limite externo do volume de interação não afeta os resultados de maneira significativa. Tomando  $a_N \rightarrow \infty$  verifica-se que  $\xi_k$  depende de

uma maneira simples de  $a_0$ . A notação  $\xi_k$  será utilizada em todos os problemas a seguir, a não ser quando se queira fazer uma análise mais detalhada do volume de interação.

Dando continuidade e agora tomando  $a = 1$ , a função (3.14) fica

$$\tilde{f}(r; m, 1) = \frac{e^{-r/\lambda}}{r^m},$$

e a integral em  $r$  é

$$\begin{aligned} \int_{R_0}^{R_N} \tilde{f}(r; m, 1) r^4 dr &= \int_{R_0}^{R_N} e^{-r/\lambda} r^{4-m} dr \\ &= \lambda^{5-m} [\Gamma(5-m, (R_0/\lambda)) - \Gamma(5-m, (R_N/\lambda))], \end{aligned}$$

com  $\Gamma$  sendo a função gama incompleta, cujas propriedades estão no Apêndice A, igualdade (A.3). Ao substituir  $R_0(\theta)$  e  $R_N(\theta)$  dados em (2.19) e (2.20), respectivamente, a integral anterior, agora chamada de  $\Theta_\lambda$ , é tal que

$$\begin{aligned} \Theta_\lambda(e, m, \theta) &= \lambda^{5-m} \left[ \Gamma \left( 5-m, \frac{a_N}{\lambda \sqrt{1-e \cos^2(\theta)}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \Gamma \left( 5-m, \frac{a_0}{\lambda \sqrt{1-e \cos^2(\theta)}} \right) \right]. \end{aligned}$$

Com isso, escreve-se (3.13) da seguinte maneira:

$$J_n^{(1)} = 2\pi \int_0^\pi \cos^n(\theta) \sin(\theta) \Theta_\lambda(e, m, \theta) d\theta,$$

ou ainda

$$J_n^{(1)} = 2\pi \lambda^{5-m} E_n(e, m, \lambda). \quad (3.17)$$

As integrais (3.16) e (3.17) serão resolvidas no decorrer do trabalho, para casos mais simples e que envolvam os parâmetros presentes nos potenciais de interação.

Com o auxílio desta discussão, o capítulo seguinte será dedicado à aplicação do método pseudomolecular para calcular as constantes elásticas de potenciais mais específicos.

# Capítulo 4

## Aplicações do método pseudomolecular

Alguns exemplos importantes serão mostrados aqui para se ter uma ideia da aplicação do método. Dentre os exemplos escolhidos estão o potencial de Maier-Saupe; o potencial de Nehring-Saupe [5]; um potencial “híbrido” que mistura os dois potenciais e inclui outra grandeza, chamada de *comprimento de blindagem* [8, 9, 10]. O primeiro potencial, conhecido como potencial de Maier-Saupe, vem logo a seguir.

### 4.1 Potencial de Maier-Saupe

Seja  $g$  o potencial de interação de Maier-Saupe, definido como

$$g_{\text{MS}}(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = -\frac{C_{\text{MS}}}{r^6} (\vec{n} \cdot \vec{n}')^2, \quad (4.1)$$

com  $C_{\text{MS}} > 0$ . Considerando  $\tilde{f}(r; 6, 0) = \tilde{f}_{\text{MS}}(r) = -(C_{\text{MS}}/r^6)$ , verifica-se que

$$q_i = \tilde{f}_{\text{MS}}(r)n_i; \quad q_{ij} = \tilde{f}_{\text{MS}}(r)n_in_j.$$

Como  $q_i$  e  $q_{ij}$  aparecem apenas em termos de  $n_i$  e  $n_j$ , os elementos  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $C_2$  e  $C_3$  são nulos, pois estes, por construção, são definidos em termos de  $u_i$  e  $u_j$ , como se vê em (3.4a) e (3.4b). Desta forma, as constantes elásticas serão escritas apenas em termos de  $B_1$  e  $B_2$ :

$$\begin{aligned} K_{11} &= -2B_2; \\ K_{22} &= -2B_2; \\ K_{33} &= 2(-B_1 - B_2); \\ K_{13} &= 0; \\ K_{22} + K_{24} &= -B_2. \end{aligned}$$

As integrais que compõem  $B_1$  e  $B_2$  são

$$n_k n_l B_{kl} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{MS}}(r) \cos^2(\theta) r^2 d\tau' = \frac{1}{4} J_2^{(0)}$$

e também

$$B_{kk} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{MS}}(r) r^2 d\tau' = \frac{1}{4} J_0^{(0)}.$$

Com isso,  $B_1$  e  $B_2$  ficam

$$B_1 = \frac{1}{8} \left( 3J_2^{(0)} - J_0^{(0)} \right) \quad \text{e} \quad B_2 = \frac{1}{8} \left( J_0^{(0)} - J_2^{(0)} \right),$$

o que leva a

$$\begin{aligned} K_{11} = K_{22} = 2(K_{22} + K_{24}) &= \frac{1}{4} \left( J_2^{(0)} - J_0^{(0)} \right), \\ K_{33} &= -\frac{1}{2} J_2^{(0)}, \end{aligned} \tag{4.2}$$

e ainda  $K_{13} = 0$ .

Para este caso, as integrais serão dadas de acordo com (3.16) com  $k = 1$ . Para  $J_2^{(0)}$ ,

$$\begin{aligned} J_2^{(0)} &= 2\pi\xi_1 I_2(e, 1) \\ &= -2\pi\xi_1 C_{\text{MS}} \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)} d\theta; \end{aligned} \tag{4.3}$$

para  $J_0^{(0)}$

$$\begin{aligned} J_0 &= 2\pi\xi_1 I_0(e, 1) \\ &= -2\pi\xi_1 C_{\text{MS}} \int_0^\pi \sin(\theta) \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)} d\theta. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Na aproximação esférica, isto é, quando  $e = 0$ , as integrais se reduzem a  $I_n = I_n(0, 1) = 2/(n + 1)$  e com isso

$$I_0(0, 1) = 2; \quad I_2(0, 1) = \frac{2}{3}.$$

Substituindo nas constantes elásticas, verifica-se que

$$K_{11} = K_{22} = K_{33} = 2(K_{22} + K_{24}) = \frac{2}{3} \pi \xi_1 C_{\text{MS}}$$

e  $K_{13} = 0$ , o que está de acordo com [5].

O passo seguinte é analisar a aproximação elipsoidal. Neste caso, o volume de integração está limitado por dois elipsóides concêntricos, com equações paramétricas dadas

por (2.19) e (2.20), respectivamente. Pelas relações (4.2) é necessário calcular  $J_2$  e  $J_0$  para  $k = 1$  e  $e \neq 0$ . Assim

$$J_2^{(0)} = -2\pi\xi_1 C_{MS} I_2(e, 1); \quad J_0^{(0)} = -2\pi\xi_1 C_{MS} I_0(e, 1).$$

Com isso, as constantes elásticas na aproximação elipsoidal ficam

$$K_{11} = K_{22} = 2(K_{22} + K_{24}) = \frac{1}{2}\pi\xi_1 C_{MS} [I_0(e, 1) - I_2(e, 1)];$$

$$K_{33} = \pi\xi_1 C_{MS} I_2(e, 1),$$

além de  $K_{13} = 0$ .

Para ilustrar o comportamento das constantes elásticas com relação à excentricidade do elipsóide que define o volume de interação, convém analisar a figura a seguir.

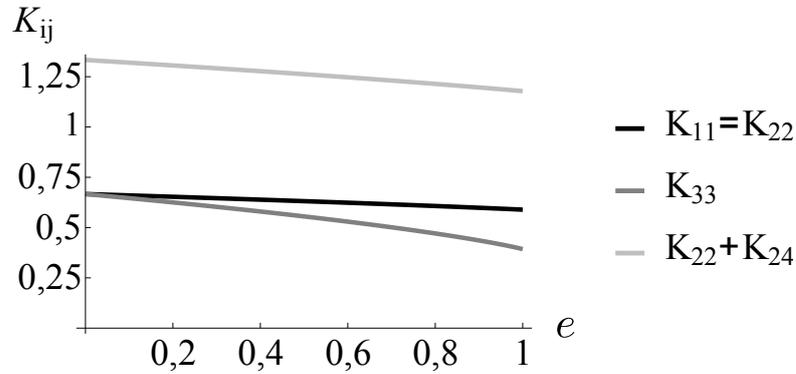


Figura 4.1: Gráfico das constantes elásticas,  $K_{ij}$  em função da excentricidade  $e$ .

Para o gráfico anterior, a constante de proporcionalidade  $\pi\xi_1 C_{MS} = 1$ , por simplicidade. Como a finalidade do gráfico é apenas analisar como as constantes se comportam ao variar a excentricidade do volume de interação, é mais conveniente desconsiderar estas constantes. Os valores de  $\xi_1$  e  $C_{MS}$  são importantes no caso de uma análise dimensional das constantes, ou nas tentativas de avaliá-las quantitativamente.

Na Fig. 4.1, nota-se que imediatamente ao sair do regime da aproximação esférica,  $K_{11} = K_{22} \neq K_{33}$ . É interessante também notar que ao aumentar a excentricidade do volume de interação, o valor das constantes elásticas diminui, com uma queda um pouco mais acentuada de  $K_{33}$ .

A seguir será apresentada uma discussão semelhante a fim de encontrar as constantes elásticas para um potencial do tipo Nehring-Saupe, que é um pouco mais geral que o potencial tratado agora.

## 4.2 Potencial de Nehring-Saupe

O potencial de Nehring-Saupe é definido da seguinte maneira

$$g_{\text{NS}} = -\frac{C_{\text{NS}}}{r^6} [(\vec{n} \cdot \vec{n}') - 3(\vec{n} \cdot \vec{u})(\vec{n}' \cdot \vec{u})]^2, \quad (4.5)$$

com  $C_{\text{NS}} > 0$ . Para este potencial  $\tilde{f}(r; 6, 0) = \tilde{f}_{\text{NS}}(r) = -(C_{\text{NS}}/r^6)$ . As grandezas  $q_i$  e  $q_{ij}$ , definidas em (2.19) e (2.20), respectivamente, são dadas por

$$q_i = 2\tilde{f}_{\text{NS}}(r) \{u_i [9(\vec{n} \cdot \vec{u})^3 - 3(\vec{n} \cdot \vec{u})] + n_i [1 - 3(\vec{n} \cdot \vec{u})^2]\};$$

$$q_{ij} = 2\tilde{f}_{\text{NS}}(r) [u_i u_j 9(\vec{n} \cdot \vec{u})^2 - u_i n_j 3(\vec{n} \cdot \vec{u}) - n_i u_j 3(\vec{n} \cdot \vec{u}) + n_i n_j].$$

As componentes dos tensores **A**, **B** e **C** são dadas, a partir de  $q_i$  e  $q_{ij}$ , da seguinte maneira:

$$A_{ikl} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} 2\tilde{f}_{\text{NS}}(r) [9(\vec{n} \cdot \vec{u})^3 - 3(\vec{n} \cdot \vec{u})] u_i u_k u_l r^2 d\tau' \quad (4.6a)$$

$$B_{ik} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} 2\tilde{f}_{\text{NS}}(r) [1 - 3(\vec{n} \cdot \vec{u})^2] u_k u_l r^2 d\tau' \quad (4.6b)$$

$$C_{ijkl} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} 2\tilde{f}_{\text{NS}}(r) [9(\vec{n} \cdot \vec{u})^2] u_i u_j u_k u_l r^2 d\tau' \quad (4.6c)$$

De (4.6a) obtém-se

$$\begin{aligned} n_i n_k n_l A_{ikl} &= \frac{1}{2} \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{NS}}(r) [9(\vec{n} \cdot \vec{u})^3 - 3(\vec{n} \cdot \vec{u})] (n_i u_i) (n_k u_k) (n_l u_l) r^2 d\tau' \\ &= \frac{1}{2} \left[ 9 \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{NS}}(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^6 r^2 d\tau' - 3 \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{NS}}(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^4 r^2 d\tau' \right], \end{aligned}$$

usando o fato de que  $(n_a u_a) = (\vec{n} \cdot \vec{u})$ ; agora, sabendo que  $(\vec{n} \cdot \vec{u}) = \cos(\theta)$  e recordando da definição (3.13), verifica-se que

$$n_i n_k n_l A_{ikl} = \frac{9}{2} J_6^{(0)} - \frac{3}{2} J_4^{(0)}.$$

Com um procedimento análogo ao usando anteriormente, e ainda utilizando  $u_a u_a = 1$ , obtém-se

$$\begin{aligned} n_i A_{ikk} &= \frac{1}{2} \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{NS}}(r) [9(\vec{n} \cdot \vec{u})^3 - 3(\vec{n} \cdot \vec{u})] (n_i u_i) u_k u_k r^2 d\tau' \\ &= \frac{1}{2} \left[ 9 \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{NS}}(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^4 r^2 d\tau' - 3 \int_{\tau'} \tilde{f}_{\text{NS}}(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 r^2 d\tau' \right], \end{aligned}$$

o que implica

$$n_i A_{ikk} = \frac{9}{2} J_4^{(0)} - \frac{3}{2} J_2^{(0)}.$$

Substituindo em (3.10), chega-se a

$$A_1 = \frac{3}{4} \left( 3J_2^{(0)} - 14J_4^{(0)} + 15J_6^{(0)} \right); \quad A_2 = \frac{3}{4} \left( -J_2^{(0)} + 4J_4^{(0)} - 3J_6^{(0)} \right). \quad (4.7)$$

Para (4.6b), obtém-se

$$\begin{aligned} n_i n_k B_{ik} &= \frac{1}{2} J_2^{(0)} - \frac{3}{2} J_4^{(0)}; \\ B_{kk} &= \frac{1}{2} J_0^{(0)} - \frac{3}{2} J_2^{(0)}, \end{aligned}$$

o que resulta em

$$B_1 = \frac{1}{4} \left( -J_0^{(0)} + 6J_2^{(0)} - 9J_4^{(0)} \right); \quad B_2 = \frac{1}{4} \left( J_0^{(0)} - 4J_2^{(0)} + 3J_4^{(0)} \right), \quad (4.8)$$

de (3.11). Finalmente, para (4.6c),

$$\begin{aligned} n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} &= \frac{9}{2} J_6^{(0)}; \\ n_i n_j C_{ijkk} &= \frac{9}{2} J_4^{(0)}; \\ C_{iikk} &= \frac{9}{2} J_2^{(0)}, \end{aligned}$$

que resulta às seguintes expressões para (3.12):

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{9}{16} \left( -J_2^{(0)} + 6J_4^{(0)} - 5J_6^{(0)} \right); \\ C_3 &= \frac{9}{16} \left( J_2^{(0)} - 2J_4^{(0)} + J_6^{(0)} \right). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Substituindo (4.7), (4.8) e (4.9) nas expressões das constantes elásticas, dadas em (3.9), tem-se

$$\begin{aligned} K_{11} &= \frac{1}{8} \left( -4J_0^{(0)} + 79J_2^{(0)} - 210J_4^{(0)} + 135J_6^{(0)} \right); \\ K_{22} &= \frac{1}{8} \left( -4J_0^{(0)} + 37J_2^{(0)} - 78J_4^{(0)} + 45J_6^{(0)} \right); \\ K_{33} &= \frac{1}{8} \left( -32J_2^{(0)} + 180J_4^{(0)} - 180J_6^{(0)} \right); \\ K_{13} &= \frac{1}{8} \left( -12J_2^{(0)} + 48J_4^{(0)} - 36J_6^{(0)} \right); \\ K_{22} + K_{24} &= \frac{1}{8} \left( -2J_0^{(0)} + 23J_2^{(0)} - 48J_4^{(0)} + 27J_6^{(0)} \right). \end{aligned} \quad (4.10)$$

De (3.16), usando  $f_{\text{NS}}(r) = -(C_{\text{NS}}/r^6)$ , as integrais podem ser reescritas

$$J_n^{(0)} = -2\pi\xi_1 C_{\text{NS}} I_n(e), \quad (4.11)$$

o que leva, de (4.10), a

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= \frac{\pi}{4} \xi_1 C_{\text{NS}} [4I_0(e) - 79I_2(e) + 210I_4(e) - 135I_6(e)]; \\
 K_{22} &= \frac{\pi}{4} \xi_1 C_{\text{NS}} [4I_0(e) - 37I_2(e) + 78I_4(e) - 45I_6(e)]; \\
 K_{33} &= \frac{\pi}{4} \xi_1 C_{\text{NS}} [32I_2(e) - 180I_4(e) + 180I_6(e)]; \\
 K_{13} &= \frac{\pi}{4} \xi_1 C_{\text{NS}} [12I_2(e) - 48I_4(e) + 36I_6(e)]; \\
 K_{22} + K_{24} &= \frac{\pi}{4} \xi_1 C_{\text{NS}} [2I_0(e) - 23I_2(e) + 48I_4(e) - 27I_6(e)].
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

Por meio de (4.12), é possível encontrar as constantes elásticas para os casos esférico e elipsoidal. No caso esférico,  $e = 0$ , as integrais  $I_n(0) = 2/(n+1)$ . Substituindo em (4.12), verifica-se que

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= \frac{4\pi}{21} \xi_1 C_{\text{NS}}; \\
 K_{22} &= \frac{44\pi}{105} \xi_1 C_{\text{NS}}; \\
 K_{33} &= \frac{4\pi}{21} \xi_1 C_{\text{NS}};
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

$$K_{13} = -\frac{8\pi}{35} \xi_1 C_{\text{NS}};$$

$$K_{22} + K_{24} = \frac{4\pi}{105} \xi_1 C_{\text{NS}}.$$

O fato de  $K_{11} = K_{33} < K_{22}$  e  $K_{13} < 0$  são resultados bem conhecidos para este potencial na aproximação esférica e foram obtidos no trabalho de Nehring e Saupe em 1972 [12].

No caso elipsoidal, considerando  $0 < e < 1$ , os resultados são os dados por (4.12) e podem ser vistos graficamente a seguir.

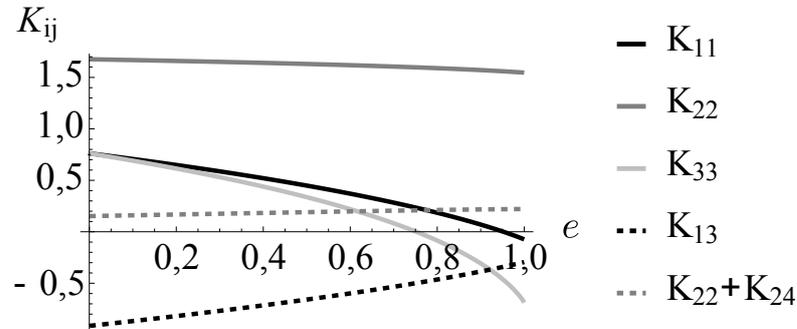


Figura 4.2: Gráfico de  $K_{ij}$  em função da excentricidade  $e$  para o potencial de Nehring-Saupe.

Novamente, como o intuito é de analisar como as constantes elásticas variam ao variar a excentricidade do volume de interação, a constante de proporcionalidade  $(\pi\xi_1 C_{\text{NS}})/4 = 1$ .

Como pode ser visto, dentro do intervalo da excentricidade analisado, a constante  $K_{22}$  é a maior de todas. Como no caso do potencial de Maier-Saupe, assim que o regime elipsoidal é válido, isto é, para  $e > 0$ ,  $K_{11} \neq K_{33}$  e curiosamente ambas ficam negativas após um certo valor de excentricidade. Para as constantes de superfície, verifica-se que o valor de  $K_{22} + K_{24}$  é pouco alterado ao variar a excentricidade do volume de interação e  $K_{13}$  é negativa dentro do regime.

Com isso, conclui-se a aplicação do método pseudomolecular ao potencial de Nehring-Saupe. O próximo passo será considerar um potencial mais geral, que contém os dois potenciais já estudados, além de outro termo para assegurar a convergência das integrais utilizadas para escrever as constantes elásticas.

### 4.3 Potencial híbrido e comprimento de blindagem

Considere o seguinte potencial de interação molecular

$$g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = -\frac{C}{r^6} e^{-r/\lambda} [(\vec{n} \cdot \vec{n}') - 3\varrho (\vec{n} \cdot \vec{u})(\vec{n}' \cdot \vec{u})]^2, \quad (4.14)$$

definido em [5].

O parâmetro  $\varrho$  dá o caráter híbrido ao potencial. Para o caso de  $\varrho = 0$ ,  $g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r})$  é o potencial do tipo Maier-Saupe (4.1); considerando  $\varrho = 1$ , o potencial do tipo Nehring-Saupe (4.5). A diferença aqui é que ainda existe o termo  $e^{-r/\lambda}$ , usado para garantir a convergência das integrais usadas para escrever as constantes elásticas [9]. O termo  $\lambda$  é conhecido como *comprimento de blindagem* e é usado para se obter uma interação de curto alcance. No caso de  $\lambda \rightarrow \infty$ , este resultado recai, dependendo de  $\varrho$ , nos potenciais já apresentados.

Os parâmetros  $q_i$  e  $q_{ij}$  para este potencial são tais que

$$q_i = 2\tilde{f}_\lambda(r) \left\{ u_i [-3\varrho (\vec{n} \cdot \vec{u}) + 9\varrho^2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^3] + n_i [1 - 3\varrho (\vec{n} \cdot \vec{u})^2] \right\}; \quad (4.15a)$$

$$q_{ij} = 2\tilde{f}_\lambda(r) \left[ u_i u_j 9\varrho^2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 - u_i n_j 3\varrho (\vec{n} \cdot \vec{u}) + u_j n_i 3\varrho (\vec{n} \cdot \vec{u}) + n_i n_j \right], \quad (4.15b)$$

com  $\tilde{f}_\lambda(r) = -(C e^{-r/\lambda})/r^6$ .

De (4.15a), obtém-se  $A_{ikl}$  e  $B_{jk}$ ; de (4.15b),  $C_{ijkl}$ , dos quais é possível escrever os parâmetros  $A_1, A_2, \dots, C_3$ , que compõem as constantes elásticas. De  $A_{ikl}$  dada por

$$\begin{aligned} A_{ikl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} 2\tilde{f}_\lambda(r) [-3\varrho(\vec{n} \cdot \vec{u}) + 9\varrho^2(\vec{n} \cdot \vec{u})^3] u_i u_k u_l r^2 d\tau' \\ &= -\frac{3}{2}\varrho \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_k u_l r^2 d\tau' + \frac{9}{2}\varrho^2 \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^3 u_i u_k u_l r^2 d\tau' \end{aligned}$$

obtém-se

$$\begin{aligned} n_i n_k n_l A_{ikl} &= -\frac{3}{2}\varrho \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^4 r^2 d\tau' + \frac{9}{2}\varrho^2 \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^6 r^2 d\tau' \\ &= -\frac{3}{2}\varrho J_4^{(1)} + \frac{9}{2}\varrho^2 J_6^{(1)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_i A_{ikk} &= -\frac{3}{2}\varrho \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 r^2 d\tau' + \frac{9}{2}\varrho^2 \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^4 r^2 d\tau' \\ &= -\frac{3}{2}\varrho J_2^{(1)} + \frac{9}{2}\varrho^2 J_4^{(1)}, \end{aligned}$$

com as integrais  $J_n^{(1)}$  relacionadas com  $\tilde{f}_\lambda(r)$ . Da igualdade (3.10),  $A_1$  e  $A_2$  são encontrados e representados da seguinte forma:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{3}{4} \left[ \left( -9J_4^{(1)} + 15J_6^{(1)} \right) \varrho^2 + \left( 3J_2^{(1)} - 5J_4^{(1)} \right) \varrho \right]; \\ A_2 &= \frac{3}{4} \left[ \left( 3J_4^{(1)} - 3J_6^{(1)} \right) \varrho^2 + \left( -J_2^{(1)} + J_4^{(1)} \right) \varrho \right]. \end{aligned} \tag{4.16}$$

Utilizando  $B_{kl}$ , dado por

$$B_{jk} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} 2\tilde{f}_\lambda(r) [1 - 3\varrho(\vec{n} \cdot \vec{u})^2] u_j u_k r^2 d\tau'$$

encontram-se os elementos

$$\begin{aligned} n_k n_l B_{kl} &= \frac{1}{2} \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 r^2 d\tau' - \frac{3}{2}\varrho \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^4 r^2 d\tau' \\ &= \frac{1}{2} J_2^{(1)} - \frac{3}{2}\varrho J_4^{(1)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_{kk} &= \frac{1}{2} \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) r^2 d\tau' - \frac{3}{2}\varrho \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 r^2 d\tau' \\ &= \frac{1}{2} J_0^{(1)} - \frac{3}{2}\varrho J_2^{(1)}, \end{aligned}$$

que, quando substituídos em (3.11), permitem obter:

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{1}{4} \left[ 3J_2^{(1)} - J_0^{(1)} + \varrho \left( -9J_4^{(1)} + 3J_2^{(1)} \right) \right]; \\ B_2 &= \frac{1}{4} \left[ -J_2^{(1)} + J_0^{(1)} + \varrho \left( 3J_4^{(1)} - 3J_2^{(1)} \right) \right]. \end{aligned} \tag{4.17}$$

Finalmente, para obter os elementos  $C_2$  e  $C_3$  de  $C_{ijkl}$ , dado por

$$C_{ijkl} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} 2\tilde{f}_\lambda(r) 9\varrho^2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 u_i u_j u_k u_l r^2 d\tau',$$

é necessário obter

$$n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} = \frac{9}{2} \varrho^2 \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^6 r^2 d\tau' = \frac{9}{2} \varrho^2 J_6^{(1)};$$

$$n_i n_j C_{ijkk} = \frac{9}{2} \varrho^2 \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^4 r^2 d\tau' = \frac{9}{2} \varrho^2 J_4^{(1)};$$

$$C_{iikk} = \frac{9}{2} \varrho^2 \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 r^2 d\tau' = \frac{9}{2} \varrho^2 J_2^{(1)},$$

dos quais se escrevem, com o auxílio de (3.12),

$$C_2 = \frac{9}{16} \varrho^2 \left[ -5J_6^{(1)} + 6J_4^{(1)} - J_2^{(1)} \right]; \quad (4.18)$$

$$C_3 = \frac{9}{16} \varrho^2 \left[ J_6^{(1)} - 2J_4^{(1)} + J_2^{(1)} \right].$$

Substituindo (4.16), (4.17) e (4.18) em (3.9), obtém-se as constantes elásticas para o caso do potencial (4.14). A saber,

$$\begin{aligned} K_{11} &= \frac{27}{8} \left( 5J_6^{(1)} - 6J_4^{(1)} + J_2^{(1)} \right) \varrho^2 \\ &\quad + 6 \left( -J_4^{(1)} + J_2^{(1)} \right) \varrho + \frac{1}{8} \left( 4J_2^{(1)} - 4J_0^{(1)} \right); \\ K_{22} &= \frac{9}{8} \left( 5J_6^{(1)} - 6J_4^{(1)} + J_2^{(1)} \right) \varrho^2 \\ &\quad + 3 \left( -J_4^{(1)} + J_2^{(1)} \right) \varrho + \frac{1}{8} \left( 4J_2^{(1)} - 4J_0^{(1)} \right); \\ K_{33} &= \left( -\frac{45}{2} J_6^{(1)} + \frac{27}{2} J_4^{(1)} \right) \varrho^2 + \left( 9J_4^{(1)} - 3J_2^{(1)} \right) \varrho - J_2^{(1)}; \\ K_{13} &= \frac{3}{2} \left( -3J_6^{(1)} + 3J_4^{(1)} \right) \varrho^2 + \frac{3}{2} \left( J_4^{(1)} - J_2^{(1)} \right) \varrho; \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} K_{22} + K_{24} &= \frac{9}{8} \left( 3J_6^{(1)} - 4J_4^{(1)} + J_2^{(1)} \right) \varrho^2 \\ &\quad + \frac{3}{2} \left( -J_4^{(1)} + J_2^{(1)} \right) \varrho + \frac{1}{8} \left( 2J_2^{(1)} - 2J_0^{(1)} \right). \end{aligned}$$

Note que as constantes elásticas agora dependem do parâmetro  $\varrho$  e do comprimento de blindagem presente em  $J_n^{(1)}$ , além da excentricidade dos elipsóides que definem o volume de interação.

As integrais  $J_n^{(1)}$  são dadas por

$$\begin{aligned}
J_n^{(1)} &= \int_{\tau'} \tilde{f}_\lambda(r) (\vec{n} \cdot \vec{u})^n r^2 d\tau' \\
&= -C \int_{\tau'} \frac{e^{-r/\lambda}}{r^6} (\vec{n} \cdot \vec{u})^n d\tau' \\
&= -2\pi C \int_0^\pi \int_{R_0}^{R_N} \frac{e^{-r/\lambda}}{r^6} \cos^n(\theta) \sin(\theta) r^4 dr d\theta \\
&= -2\pi C \int_0^\pi \left[ \int_{R_0}^{R_N} \frac{e^{-r/\lambda}}{r^2} dr \right] \cos^n(\theta) \sin(\theta) d\theta.
\end{aligned}$$

Para o caso mais geral, a integral entre colchetes cai na função gama incompleta, como visto anteriormente. Porém, para o caso deste potencial, com  $m = 6$  (ou  $k = 1$ ), a integral

$$\int_{R_0}^{R_N} \frac{e^{-r/\lambda}}{r^2} dr = \left( \frac{e^{-R_0/\lambda}}{R_0} - \frac{e^{-R_N/\lambda}}{R_N} \right) + \frac{1}{\lambda} [\text{Ei}(R_0/\lambda) - \text{Ei}(R_N/\lambda)],$$

com  $\text{Ei}(x)$  sendo a função exponencial integral, definida no Apêndice A na equação (A.4).

Ao substituir  $R_0$  e  $R_N$  dados em (2.19) e (2.20), e chamando  $\Theta_\lambda(e, 6, \theta) = \Theta_\lambda(e, \theta)$

$$\begin{aligned}
\Theta_\lambda(e, \theta) &= \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)} \left( \frac{e^{-a_0/\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}}}{a_0} - \frac{e^{-a_N/\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}}}{a_N} \right) \\
&+ \frac{1}{\lambda} \left[ \text{Ei} \left( \frac{a_0}{\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}} \right) - \text{Ei} \left( \frac{a_N}{\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}} \right) \right],
\end{aligned}$$

e então

$$\begin{aligned}
J_n^{(1)} &= -2\pi C \int_0^\pi \Theta_\lambda(e, \theta) \cos^n(\theta) \sin(\theta) d\theta \\
&= -2\pi C E_n(e, \lambda),
\end{aligned} \tag{4.20}$$

com as  $J_n^{(1)}$  sendo substituídas nas constantes (4.19).

O primeiro caso de interesse a ser estudado será a transição do potencial de Maier-Saupe (4.1) para o potencial de Nehring-Saupe (4.5), que acontece no limite  $\lambda \rightarrow \infty$ , e variando  $\varrho$  de 0 até 1. Note que neste regime

$$\Theta_\lambda(e, \theta)|_{\lambda \rightarrow \infty} = \left( \frac{1}{a_0} - \frac{1}{a_N} \right) \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)},$$

e daí  $E_n(e, \lambda)$  de (3.17) se reduz a  $\xi_1 I_n(e)$ .

Como frisado anteriormente, quando  $e = 0$ , as integrais  $I_n(0) = 2/(n+1)$ . Para o caso elipsoidal,  $0 < e < 1$ , as integrais  $I_n(e)$  recaem em termos proporcionais às funções hipergeométricas  ${}_2F_1$ , citadas anteriormente e no Apêndice A na igualdade (A.2).

Para o caso esférico, as constantes elásticas são dadas por:

$$\begin{aligned} K_{11} = K_{33} &= 2\pi\xi_1 C \left( \frac{36}{35}\varrho^2 - \frac{8}{5}\varrho + \frac{2}{3} \right); \\ K_{22} &= 2\pi\xi_1 C \left( \frac{12}{35}\varrho^2 - \frac{4}{5}\varrho + \frac{2}{3} \right); \\ K_{13} &= 2\pi\xi_1 C \left( -\frac{18}{35}\varrho^2 + \frac{2}{5}\varrho \right); \\ K_{22} + K_{24} &= 2\pi\xi_1 C \left( \frac{3}{35}\varrho^2 - \frac{2}{5}\varrho + \frac{1}{3} \right). \end{aligned}$$

A figura a seguir ilustra o comportamento das constantes elásticas conforme  $\varrho$  varia. Como nos casos anteriores, o fator  $2\pi\xi_1 C = 1$ , por simplicidade. Note que o valor das constantes do potencial de Maier-Saupe é menor que as constantes no potencial de Nehring-Saupe. É interessante notar também que para toda a “transição” de um potencial ao outro,  $K_{11} = K_{33} < K_{22}$ . Outro fato interessante é que quando  $\varrho > (7/9)$ , a constante  $K_{13} < 0$ .

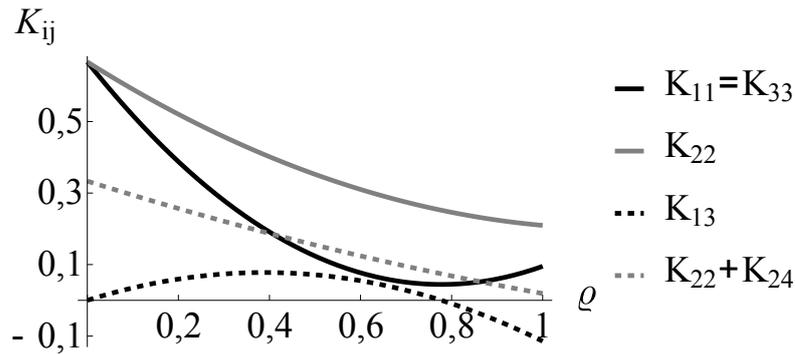


Figura 4.3: Gráfico de  $K_{ij}$  versus  $\varrho$ .

Para o caso elipsoidal, é possível verificar o comportamento das constantes elásticas ao mudar do potencial (4.1) para (4.5), para diferentes valores da excentricidade  $e$ , na figura a seguir (Fig. 4.4).

Assim como no caso esférico, todas as constantes elásticas são menores no potencial de Nehring-Saupe. Conforme a excentricidade varia, os valores das constantes de volume,  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ , que eram iguais, começam a variar no potencial de Maier-Saupe. Em todos os casos,  $K_{11} = K_{22} = K_{33}$  no potencial de Maier-Saupe, mas ao sair deste regime as três constantes de volume passam a ser diferentes, valendo a relação de ordem  $K_{33} < K_{11} < K_{22}$ . As constantes de superfície têm comportamentos semelhantes para todas as excentricidades:  $K_{22} + K_{24}$  decresce quase linearmente e  $K_{13}$  tem um máximo e decresce até se tornar negativa perto do regime ditado pelo potencial de Nehring-Saupe.

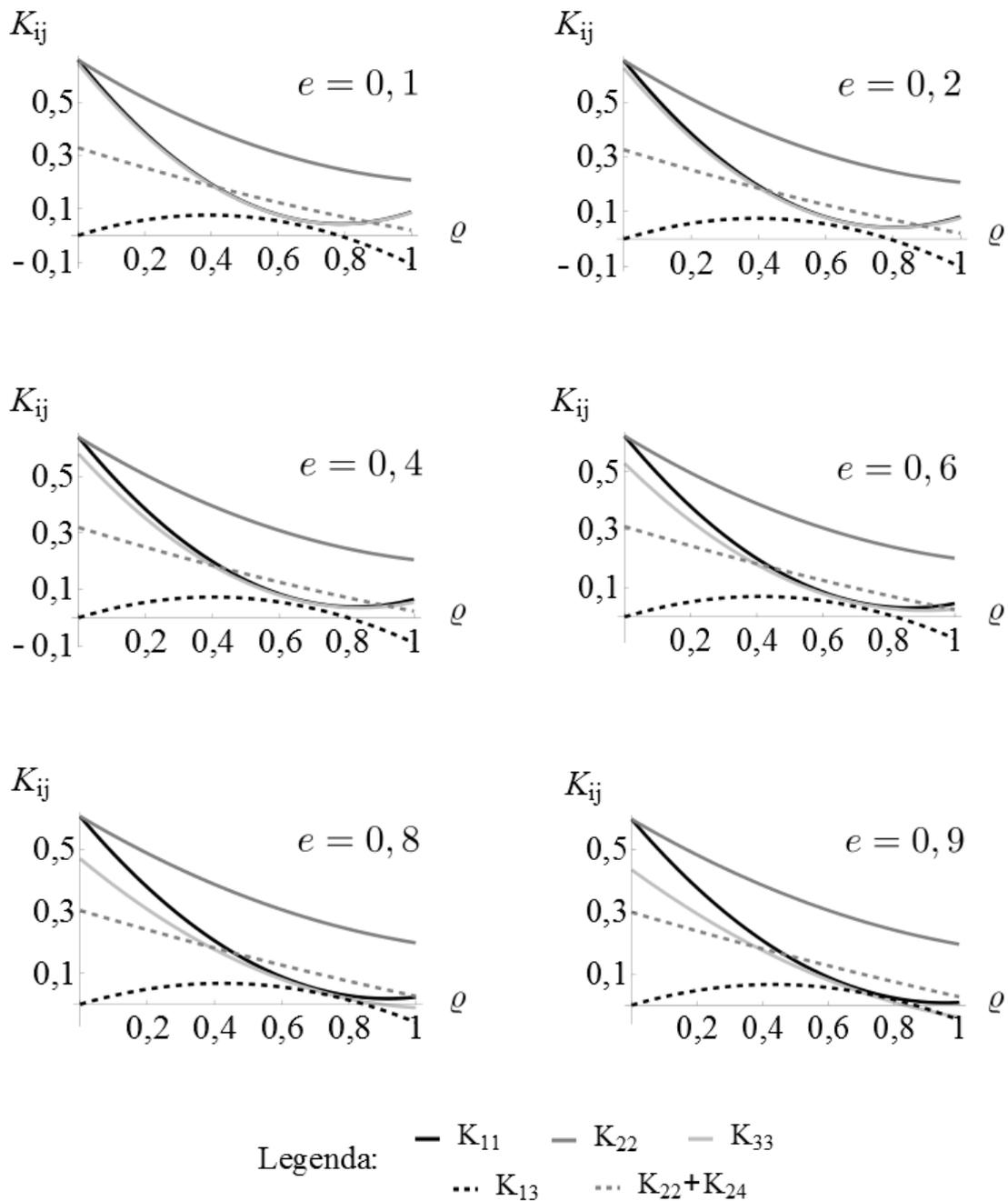


Figura 4.4: Gráficos de  $K_{ij}$  vs.  $\rho$  para diferentes excentricidades.

Convém agora analisar os potenciais de Maier- e Nehring-Saupe com o termo que contém o comprimento de blindagem  $\lambda$ . Considere as igualdades (4.19). Ao substituir (4.20), obtém-se as seguintes expressões para as constantes elásticas para o potencial

(4.14):

$$\begin{aligned}
K_{11} &= 2\pi C \left\{ \frac{27}{8} [-5E_6(e, \lambda) + 6E_4(e, \lambda) - E_2(e, \lambda)] \varrho^2 \right. \\
&\quad + 6 [E_4(e, \lambda) - E_2(e, \lambda)] \varrho \\
&\quad \left. + \frac{1}{8} [-4E_2(e, \lambda) + 4E_0(e, \lambda)] \right\}; \\
K_{22} &= 2\pi C \left\{ \frac{9}{8} [-5E_6(e, \lambda) + 6E_4(e, \lambda) - E_2(e, \lambda)] \varrho^2 \right. \\
&\quad + 3 [E_4(e, \lambda) - E_2(e, \lambda)] \varrho \\
&\quad \left. + \frac{1}{8} [-4E_2(e, \lambda) + 4E_0(e, \lambda)] \right\}; \\
K_{33} &= 2\pi C \left\{ \frac{1}{2} [45E_6(e, \lambda) - 27E_4(e, \lambda)] \varrho^2 \right. \\
&\quad \left. + [-9E_4(e, \lambda) + 3E_2(e, \lambda)] \varrho + E_2(e, \lambda) \right\}; \tag{4.21} \\
K_{13} &= 2\pi C \left\{ \frac{3}{2} [3E_6(e, \lambda) - 3E_4(e, \lambda)] \varrho^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{2} [-E_4(e, \lambda) + E_2(e, \lambda)] \varrho \right\}; \\
K_{22} + K_{24} &= 2\pi C \left\{ \frac{9}{8} [-3E_6(e, \lambda) + 4E_4(e, \lambda) - E_2(e, \lambda)] \varrho^2 \right. \\
&\quad + \frac{3}{2} [E_4(e, \lambda) - E_2(e, \lambda)] \varrho \\
&\quad \left. + \frac{1}{8} [-2E_2(e, \lambda) + 2E_0(e, \lambda)] \right\}.
\end{aligned}$$

Fazendo  $\varrho = 0$  em (4.21), as constantes elásticas para o potencial de Maier-Saupe são escritas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
K_{11} &= K_{22} = 2(K_{22} + K_{24}) = \pi C [-E_2(e, \lambda) + E_0(e, \lambda)]; \\
K_{33} &= 2\pi C E_2(e, \lambda),
\end{aligned}$$

além de  $K_{13} = 0$ .

Agora, tomando  $\varrho = 1$ , encontram-se os seguintes resultados para as constantes elásticas devido ao potencial de Nehring-Saupe:

$$\begin{aligned}
K_{11} &= \frac{\pi C}{4} [4E_0(e, \lambda) - 79E_2(e, \lambda) + 210E_4(e, \lambda) - 135E_6(e, \lambda)]; \\
K_{22} &= \frac{\pi C}{4} [4E_0(e, \lambda) - 37E_2(e, \lambda) + 78E_4(e, \lambda) - 45E_6(e, \lambda)]; \\
K_{33} &= \frac{\pi C}{4} [32E_2(e, \lambda) - 180E_4(e, \lambda) + 180E_6(e, \lambda)]; \\
K_{13} &= \frac{\pi C}{4} [12E_2(e, \lambda) - 48E_4(e, \lambda) + 36E_6(e, \lambda)]; \\
K_{22} + K_{24} &= \frac{\pi C}{4} [E_0(e, \lambda) - 23E_2(e, \lambda) + 48E_4(e, \lambda) - 27E_6(e, \lambda)].
\end{aligned}$$

Com as constantes elásticas encontradas em termos de  $\lambda$ , convém analisar os casos esférico e elipsoidal separadamente. Antes disso, é interessante notar que para o caso esférico, as integrais  $E_n(0, \lambda)$  são simplificadas. No começo do capítulo, definiu-se

$$E_n(e, \lambda) = \int_0^\pi \cos^n(\theta) \sin(\theta) \Theta_\lambda(e, \theta) d\theta,$$

e, neste caso,

$$\begin{aligned} \Theta_\lambda(e, \theta) = & \frac{1}{\lambda} \left[ \text{Ei} \left( \frac{a_0}{\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}} \right) - \text{Ei} \left( \frac{a_N}{\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}} \right) \right] \\ & + \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)} \left[ \frac{e^{-a_0/\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}}}{a_0} - \frac{e^{-a_N/\lambda \sqrt{1 - e \cos^2(\theta)}}}{a_N} \right]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Observe que tomando  $e = 0$  em (4.22),  $\Theta_\lambda(0, \theta) = \Theta(\lambda)$  é tal que

$$\Theta(\lambda) = \frac{e^{-a_0/\lambda}}{a_0} - \frac{e^{-a_N/\lambda}}{a_N} + \frac{1}{\lambda} \left[ \text{Ei} \left( \frac{a_0}{\lambda} \right) - \text{Ei} \left( \frac{a_N}{\lambda} \right) \right] \quad (4.23)$$

e não depende do parâmetro  $\theta$ . Desta forma,

$$E_n(0, \lambda) = \Theta(\lambda) \int_0^\pi \cos^n(\theta) \sin(\theta) d\theta = \Theta(\lambda) I_n(0) = \frac{2\Theta(\lambda)}{n+1}. \quad (4.24)$$

Com o resultado anterior, as constantes elásticas considerando o comprimento de blindagem  $\lambda$ , tornam-se

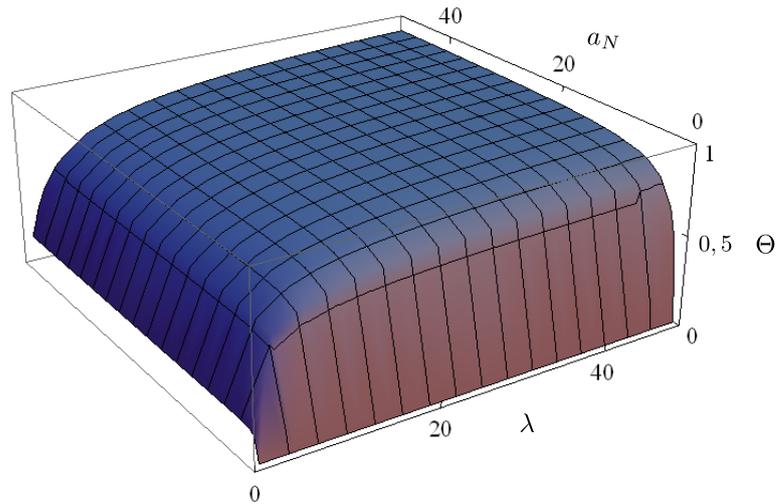
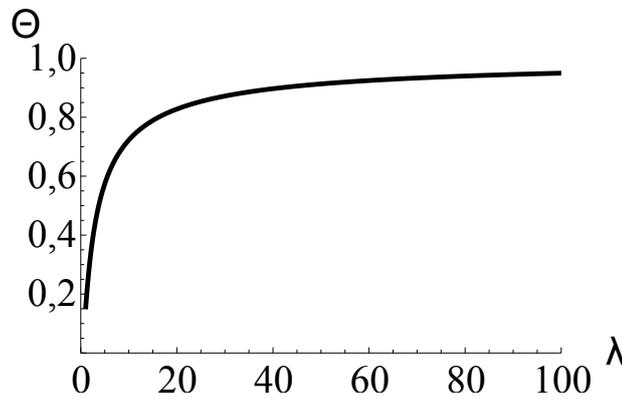
$$K_{11} = K_{22} = K_{33} = 2(K_{22} + K_{24}) = \frac{4\pi C}{3} \Theta(\lambda),$$

além de  $K_{13} = 0$ . Então, estudar o comportamento das constantes elásticas para o potencial de Maier-Saupe em relação a  $\lambda$  depende apenas da função  $\Theta(\lambda)$  definida anteriormente. Note que além do comprimento de blindagem, a função (4.23) depende do volume de interação molecular, ou seja, dos parâmetros  $a_0$  e  $a_N$ .

Pela ilustração a seguir (Fig. 4.5), verifica-se o comportamento de  $\Theta$  e, conseqüentemente, das constantes elásticas ao variar simultaneamente  $a_N$  e  $\lambda$ . Para o caso, tomou-se  $a_N$  e  $\lambda$  proporcionais a  $a_0$ , que ainda foi normalizado à unidade. Verifica-se que a convergência de  $\Theta$  é muito rápida e acontece após variar  $a_N$  e  $\lambda$  em algumas vezes  $a_0$ .

Uma situação particular bastante comum é tomar  $a_N \rightarrow \infty$  e analisar o comportamento das constantes elásticas – aqui por meio da função  $\Theta$  – em termos de outro parâmetro de interesse, que neste caso é o comprimento de blindagem. A Figura 4.6 a seguir ilustra esta situação.

Como era de se esperar, a convergência de  $\Theta$  ao variar  $\lambda$  acontece rapidamente. Vale lembrar que o comportamento das constantes elásticas, na aproximação esférica, para o potencial de Maier-Saupe, é semelhante ao comportamento da Fig. 4.6.


 Figura 4.5: Função  $\Theta$  versus  $a_N$  e  $\lambda$ .

 Figura 4.6: Gráfico de  $\Theta$  versus  $\lambda$  no regime  $a_N \rightarrow \infty$ .

As constantes elásticas do potencial de Nehring-Saupe na aproximação esférica, de acordo com (4.24) são dadas a seguir:

$$K_{11} = \frac{4\pi C}{21}\Theta(\lambda);$$

$$K_{22} = \frac{44\pi C}{105}\Theta(\lambda);$$

$$K_{33} = \frac{4\pi C}{21}\Theta(\lambda);$$

$$K_{13} = -\frac{8\pi C}{105}\Theta(\lambda);$$

$$K_{22} + K_{24} = \frac{4\pi C}{105}\Theta(\lambda).$$

Sem perda de generalidade, ao admitir novamente o regime  $a_N \rightarrow \infty$ , um gráfico

das constantes elásticas anteriormente listadas ao variar o termo de blindagem é dado a seguir. Como já discutido neste capítulo, a constante de proporcionalidade  $\pi C = 1$ , por simplicidade.

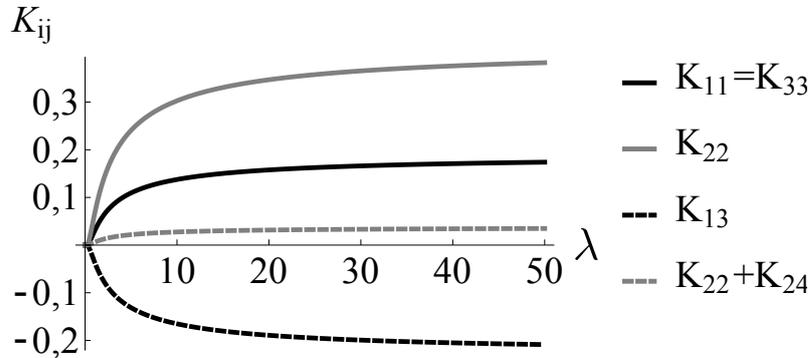


Figura 4.7: Constantes elásticas  $K_{ij}$  versus  $\lambda$  no regime  $a_N \rightarrow \infty$  para o potencial de Nehring-Saupe.

Após pouca variação em  $\lambda$ , as constantes elásticas já convergem para um valor finito. Como no caso do potencial de Nehring-Saupe sem o comprimento de blindagem,  $K_{11} = K_{33} < K_{22}$  e  $K_{13} < 0$ .

Agora, para a aproximação elipsoidal, deve-se considerar a igualdade (4.22) para calcular  $E_n(e, \lambda)$ . Como já discutido para os casos anteriores, convém trabalhar no limite  $a_N \rightarrow \infty$  e analisar os outros parâmetros de interesse que, neste caso, são o comprimento de blindagem  $\lambda$  e a excentricidade  $e$ .

A figura a seguir (Fig. 4.8) mostra o comportamento dos potenciais de Maier-Saupe ao o comprimento de blindagem para diferentes excentricidades. Como já mencionado para os outros casos, o fator comum entre as constantes elásticas que tem caráter dimensional considerado igual à unidade.

Note que, como nos casos anteriores, assim que a excentricidade é incluída,  $K_{22}$  deixa de ser igual a  $K_{11} = K_{33}$  e o valor se aproxima cada vez mais de  $K_{22} + K_{24}$ . Como era de se esperar, a convergência das constantes elásticas ao variar  $\lambda$  acontece muito rapidamente.

Analogamente, para o potencial de Nehring-Suape, a Figura 4.9 ilustra o comportamento das constantes elásticas, para diferentes valores da excentricidade  $e$ , ao variar o comprimento de blindagem  $\lambda$ .

Como já observado, as constantes elásticas convergem para um valor fixo rapidamente. Também é interessante notar o comportamento de  $K_{11}$  e  $K_{33}$ , que ficam negativas quando a excentricidade aumenta.

Como a convergência é rápida e, mesmo tomando valores pequenos para  $\lambda$ , as constantes pouco variam para ambos os potenciais, seria interessante tomar o valor de  $\lambda = 10a_0$ ,

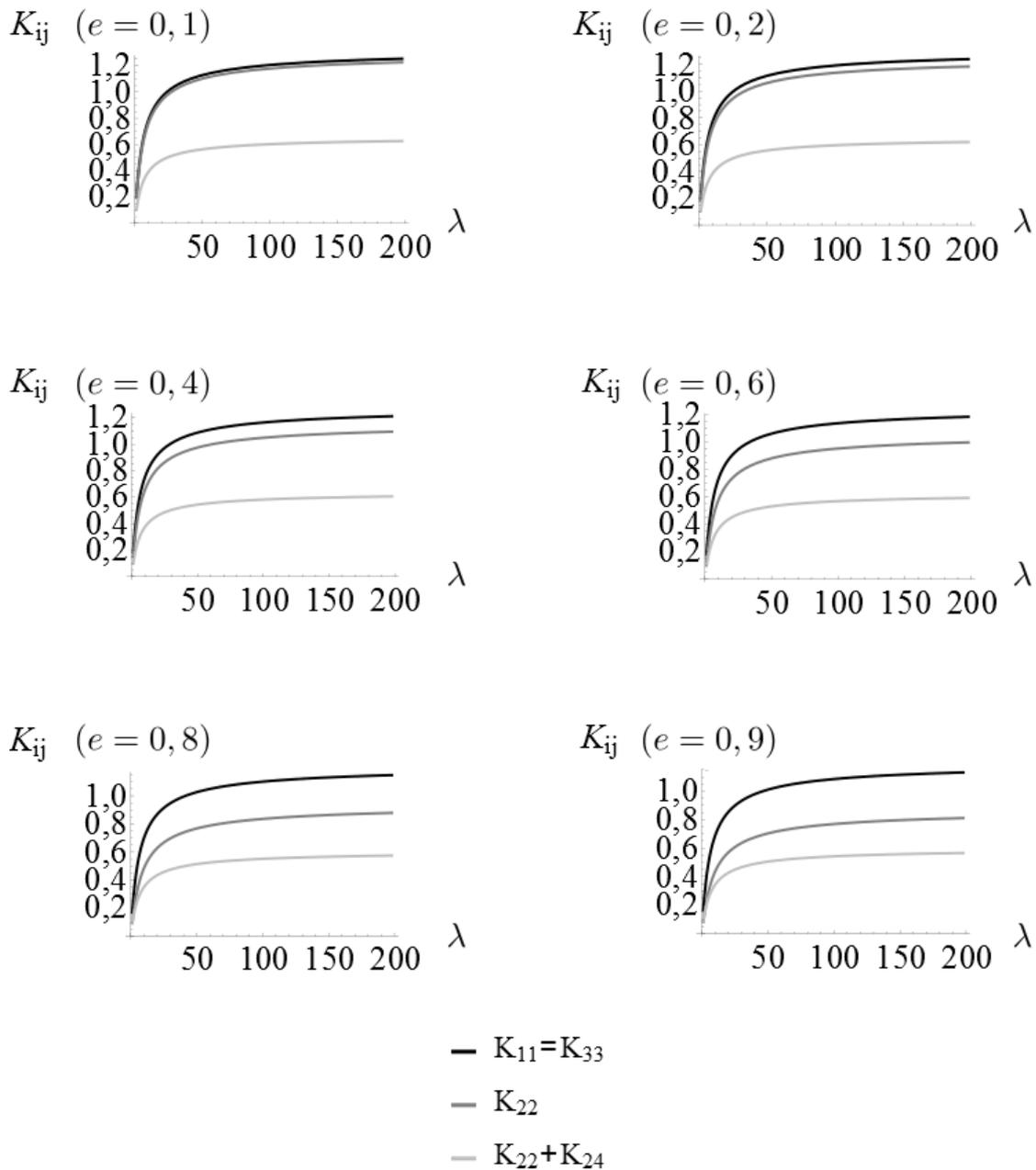


Figura 4.8: Constantes elásticas  $K_{ij}$  versus  $\lambda$  para diferentes excentricidades para o potencial de Maier-Saupe.

para o qual  $K_{11}$  e  $K_{33}$  no potencial do tipo Nehring-Saupe são negativas. As duas figuras a seguir representam a variação das constantes elásticas em relação à excentricidade  $e$ , para o potencial de Maier- e Nehring-Saupe, respectivamente.

Veja que na Fig. 4.10 a constante  $K_{33}$  cai rapidamente conforme a excentricidade vai aumentando e  $K_{22} + K_{24}$  tende a zero para o valor de  $\lambda$  escolhido. Para o potencial de Nehring-Saupe,  $K_{11}$  e  $K_{33}$  tornam-se negativas, ao passo que  $K_{13}$  é menor que zero para todo o intervalo da excentricidade.

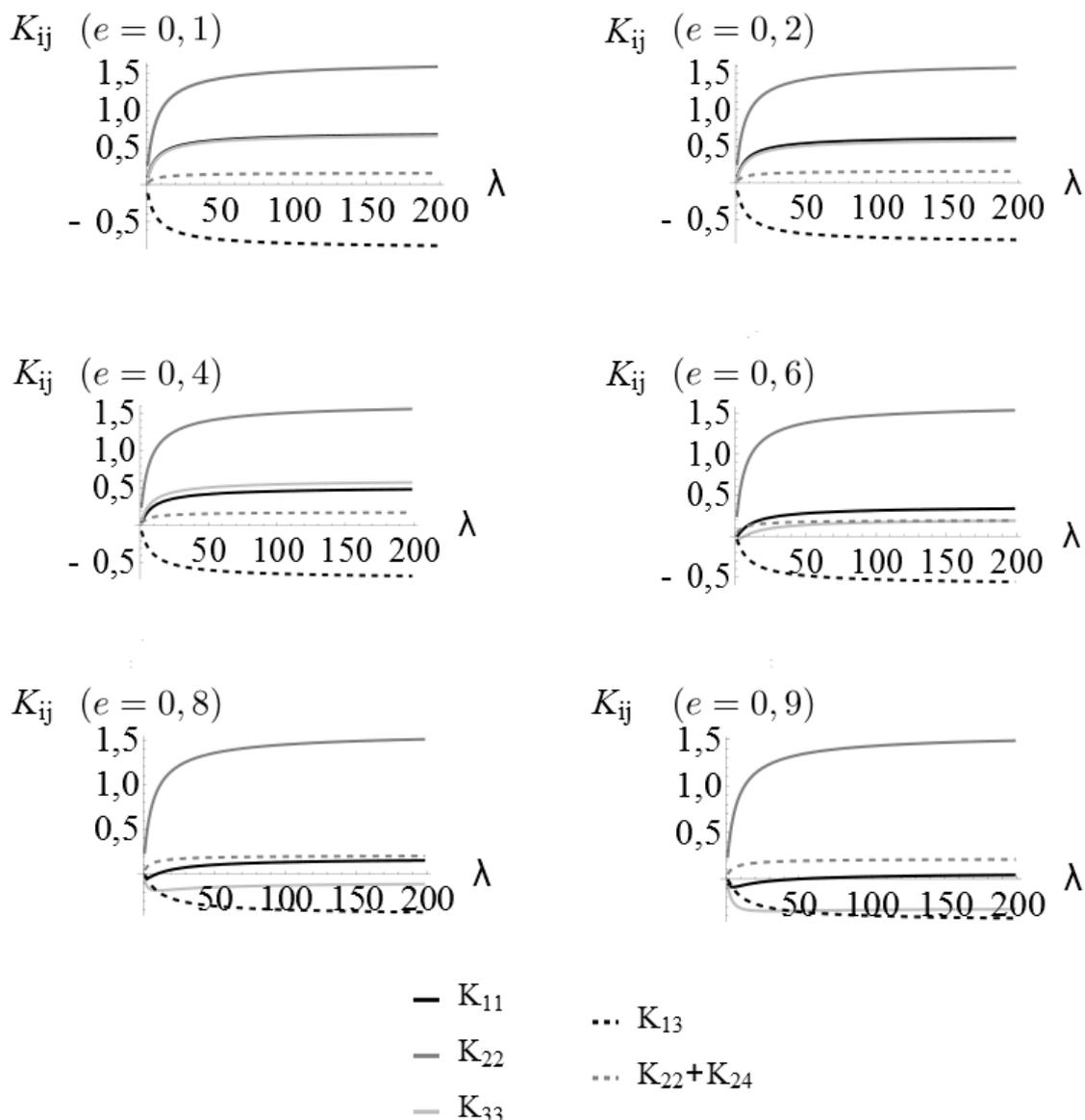


Figura 4.9: Constantes  $K_{ij}$  versus  $\lambda$  para diferentes  $e$  para o potencial de Nehring-Saupe.

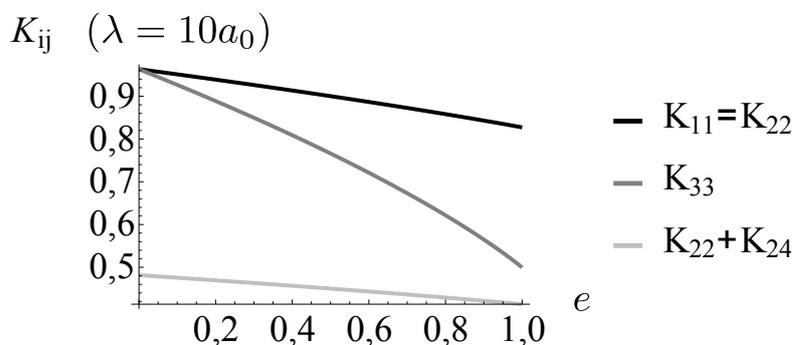


Figura 4.10: Constantes elásticas  $K_{ij}$  versus  $e$  para o potencial de Maier-Saupe.

Finalmente cabe agora estudar o caráter híbrido do potencial (4.14) para o caso elipsoidal, incluindo o termo de blindagem ao potencial. Para que o valor de  $\lambda$  não altere o

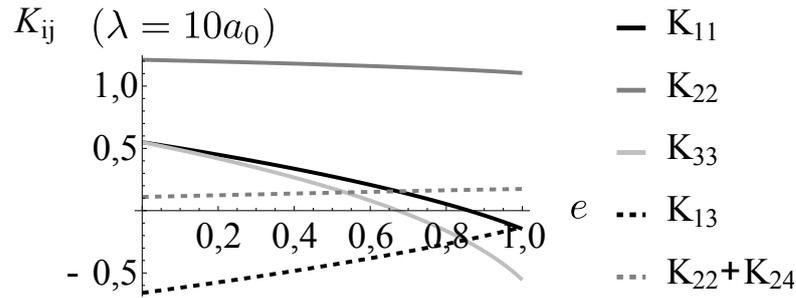


Figura 4.11: Constantes  $K_{ij}$  versus  $e$  para o potencial de Nehring-Saupe.

comportamento das constantes elásticas, o conjunto de figuras a seguir foi feito tomando  $\lambda = 50a_0$ . Neste regime, as constantes elásticas para os dois casos anteriormente estudados pouco variam e é possível, então, analisar somente a variação das constantes dependendo de  $\varrho$ . A figura a seguir ilustra o comportamento para alguns valores da excentricidade.

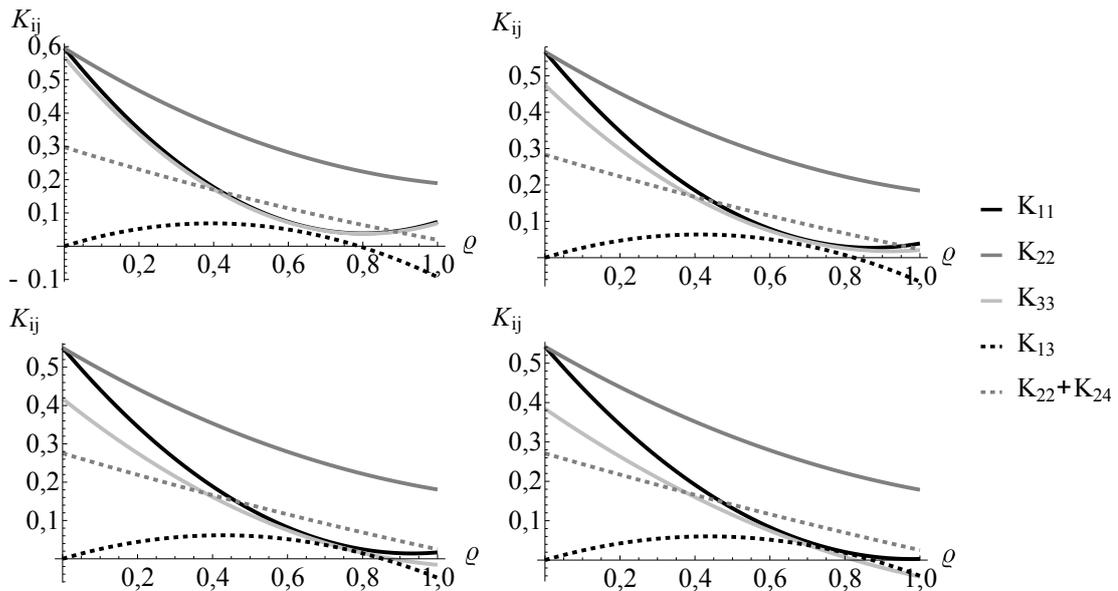


Figura 4.12: Constantes elásticas  $K_{ij}$  versus  $\varrho$  para diferentes excentricidades.

Como nos casos anteriores, as constantes são menores para o potencial de Nehring-Saupe e apenas  $K_{13}$  apresenta um valor máximo em uma posição intermediária entre os dois potenciais. À medida que a excentricidade aumenta,  $K_{33}$  passa a ser negativa. A partir da Fig. 4.12, ao comparar com os outros casos estudados, nota-se que escolher um  $\lambda$  finito pouco modifica o comportamento das constantes elásticas.

Com isso, encerra-se o capítulo de aplicações do método pseudomolecular. Os principais pontos a serem destacados são a independência do volume externo de interação para o valor das constantes elásticas, a implementação e os cálculos para o comprimento de blindagem e a transição entre os dois potenciais por meio do parâmetro  $\varrho$ .

A construção do método para um potencial de interação genérico foi de fato satisfatória para os casos estudados até aqui. Em essência, o método é semelhante ao já apresentado em [5, 13], porém apresentado de uma maneira menos geral do que nestes casos. De qualquer forma, separar os termos que aparecem na construção das constantes elásticas em integrais do tipo  $J_n^{(a)}$  e calculá-las separadamente mostrou-se satisfatório e todos os resultados apresentados foram semelhantes aos encontrados na literatura, utilizando o procedimento citado nas referências anteriores.

Verificou-se também que o regime  $a_N \rightarrow \infty$  é válido e não altera a convergência dos valores das constantes elásticas para nenhum dos potenciais. O volume de interação interno é importante e somente os parâmetros  $a_0$  e  $e$  do volume de interação são necessários para determinar as constantes elásticas.

Introduzir o comprimento de blindagem  $\lambda$ , apesar de apresentar dificuldades ao resolver as integrais que compõem as constantes elásticas, teve um resultado satisfatório. Notou-se que no limite  $\lambda \rightarrow \infty$  os casos recaem para os já estudados sem o comprimento e também que a convergência das constantes ao variar  $\lambda$  é bastante rápida, precisando apenas de algumas vezes o valor de  $a_0$  para convergir.

A transição entre os dois potenciais também foi verificada com o parâmetro  $\rho$ . Por meio da variação deste parâmetro, verifica-se que as constantes elásticas para o potencial de Maier-Saupe são maiores que as constantes do potencial de Nehring-Saupe. Com este parâmetro também foi possível entender o comportamento de  $K_{13}$ , que, é nulo para o potencial de Maier-Saupe, e negativo para o de Nehring-Saupe. Verificou-se onde  $K_{13}$  torna-se negativo e que existe uma região intermediária que a constante é positiva.

Após a implementação e o estudo do método pseudomolecular, o próximo passo é aplicá-lo na determinação de constantes elásticas para um potencial de interação novo, que até então não tinha sido estudado neste ponto de vista. Além da excentricidade, este potencial também depende de um parâmetro ligado à anisotropia do sistema. Todos os detalhes envolvendo os cálculos das constantes elásticas serão apresentados no próximo capítulo.

# Capítulo 5

## Potencial de modelo de rede

Após entender o método pseudomolecular por meio dos exemplos do Capítulo 4, é hora de aplicá-lo a um potencial diferente, que contém outros parâmetros a serem considerados, e analisar como estes parâmetros afetam o comportamento das constantes elásticas. Antes disso, será feita uma discussão breve sobre o potencial de interação, derivado de estudos de modelos de rede e simulações computacionais.

### 5.1 Potencial HLR e o modelo de rede

A determinação das propriedades elásticas dos cristais líquidos nemáticos é de fato muito importante e foi deste estudo que aconteceram os avanços tecnológicos vistos nos dias de hoje. Apenas casos muito específicos podem ser feitos analiticamente, como a determinação das constantes elásticas dos potenciais estudados no capítulo anterior. Grande parte dos estudos dedicados à orientação molecular da fase nemática vêm de soluções numéricas e/ou simulações computacionais, muito comuns hoje em dia, graças à grande difusão de métodos e a popularização e grande desempenho dos computadores.

Pensando pelo viés computacional, em 1981 Humphries, Luckhurst e Romano em [14] introduziram o seguinte potencial

$$g_{jk} = \gamma\varepsilon \left[ 1 - \frac{3}{2}(a_j)^2 - \frac{3}{2}(a_k)^2 \right] + \frac{3}{2}\gamma^2\varepsilon [(a_j)^2 + (a_k)^2] + \frac{3}{2}\gamma^2\varepsilon [-9(a_k)^2(a_k)^2 + 6(a_j)(a_k)(b_{jk}) - (b_{jk})^2], \quad (5.1)$$

que, como os próprios autores definem, é um potencial irrealista criado na tentativa de descrever computacionalmente alguns componentes da fase nemática. Na equação anterior,  $\gamma$  é a anisotropia relativa da polarizabilidade, dado por

$$\gamma = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}, \quad (5.2)$$

com  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$  sendo as componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade, e a quantidade  $\varepsilon$  é a componente escalar da relação de dispersão, usada como fator de escala [15]. Na notação adotada, os parâmetros  $a_j$ ,  $a_k$  e  $b_{jk}$  são  $(\vec{n} \cdot \vec{u})$ ,  $(\vec{n}' \cdot \vec{u})$  e  $(\vec{n} \cdot \vec{n}')$ , respectivamente<sup>1</sup>.

Note que o potencial não apresenta termos que dependem de  $r$ , como nos casos anteriores. Isto se deve simplesmente à forma de como o potencial de interação foi implementado. Neste caso, o problema não trata das moléculas individualmente, mas sim do vetor diretor de um conjunto de moléculas. As posições desses diretores são fixas e formam uma rede bem definida. As moléculas estão posicionadas em uma rede cúbica com as posições do centro de massa bem definidas e as moléculas estão livres apenas para variar a posição dos vetores que as definem. Essa aproximação descreve a fase nemática sob outros aspectos, mesmo não cumprindo a proposição (ii) de [3], citada no Capítulo 1, que diz que as moléculas não têm uma posição fixa em relação aos respectivos centros de massa, já que essa “liberdade” garante o caráter viscoso dos cristais líquidos. Porém, para o método computacional, é necessário definir as moléculas (ou um conjunto delas) posicionadas em modelo de rede.

Outro fato importante a ser citado é que para as simulações, as moléculas de cristal líquido nemático foram definidas como pequenos cilindros de dimensões moleculares. Como foi empregado um modelo de rede, o limite de interação das moléculas é somente com os próximos vizinhos e o volume de interação não precisa ser considerado.

O método computacional, via simulações de Monte Carlo com condições de contorno periódicas<sup>2</sup>, para um *ensemble* de 1000 partículas conseguiu resultados satisfatórios para o que se já conhecia sobre os cristais líquidos nemáticos. Para o potencial (5.1), o método calculou a energia interna  $\bar{U}^*$ , a capacidade térmica a volume constante  $C_V^*$  e o parâmetro de ordem orientacional  $\bar{P}_2$ , além de mostrar que a temperatura reduzida, na qual a fase nemática ocorre, é dada por  $T^* = (k_B T)/(\gamma^2 \varepsilon) \approx 2,2$ , e depende de  $\gamma$  [14].

Em 1999, Luckhurst e Romano citam novamente o potencial (5.1) [16]. Neste outro trabalho, os autores utilizam uma variação do potencial de interação molecular para modelo de rede e fazem um trabalho semelhante ao mencionado anteriormente. O potencial contém termos que dependem dos elementos  $a_j$  a  $a_k$  e  $b_{jk}$  e estes termos estão ligados a parâmetros bem definidos para ter uma relação direta com as constantes de volume  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ . Os autores citam o potencial (5.1)(reescrito de uma maneira diferente)

<sup>1</sup>No artigo de 1981 de Humphries, Luckhurst e Romano a notação era diferente desta. Neste trabalho foi adotado que  $\vec{n}$  é equivalente a  $\hat{\mathbf{z}}_1$ ,  $\vec{n}'$  é equivalente a  $\hat{\mathbf{z}}_2$  e  $\vec{u}$  a  $\hat{\mathbf{f}}_{12}$ . A notação usada em (5.1) é de um artigo mais recente, de 1999, de Luckhurst e Romano [16].

<sup>2</sup>As condições de contorno periódicas são usadas para eliminar problemas de borda, afirmando que a interação do último elemento de uma rede vai interagir com o primeiro elemento, que interage com o segundo, e assim por diante.

como um caso utilizado para simulações de cristais líquidos nemáticos. Neste novo caso, o potencial que também depende de  $r$  e é dado da seguinte maneira:

$$g_{jk} = \frac{\varepsilon}{r^6} \left\{ (\gamma^2 - \gamma) [P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \gamma^2 [9a_j a_k b_{jk} - 1] + \gamma^2 [-P_2(b_{jk}) - 6P_2(a_j)P_2(b_k)] \right\}, \quad (5.3)$$

com  $P_2(x)$  sendo o polinômio de Legendre de ordem 2, mostrado em (A.1). Mesmo com a convergência dos termos usados para calcular as constantes elásticas garantidas pelo termo  $1/r^6$  via método pseudomolecular, não houve trabalhos enfatizando a determinação de constantes elásticas. Esse foi o objetivo inicial de utilizar o potencial (5.3) neste trabalho. Outro fato importante que também foi levado em consideração é que para as simulações computacionais, o potencial (5.3) – escrito na forma (5.1) – forneceu resultados bastante satisfatórios para os cristais líquidos nemáticos. O trabalho de Bates de 2001 [17] mencionou o potencial (5.1) como sendo o potencial HLR, em referência a Humphries, Luckhurst e Romano [14]. Como em essência o potencial (5.3) é o mesmo, este também será tratado como potencial HLR no decorrer do trabalho.

Antes de aplicar o método pseudomolecular para determinar as constantes elásticas para o potencial HLR, convém utilizar a notação já usada no trabalho e simplificar a expressão para  $g$  por meio da definição polinômio de Legendre de ordem 2

$$P_2(x) = \frac{3}{2} (x^2 - 1)$$

dada em (A.1) e utilizar a mesma notação já empregada aqui para o produto entre os vetores que descrevem a fase nemática. A saber

$$a_j = (\vec{n} \cdot \vec{u}); \quad a_k = (\vec{n}' \cdot \vec{u}); \quad b_{jk} = (\vec{n} \cdot \vec{n}').$$

Utilizando os argumentos anteriores, as constantes elásticas serão calculadas a seguir.

## 5.2 Potencial HLR e as constantes elásticas

Utilizando os meios discutidos anteriormente, o potencial HLR é escrito da seguinte maneira:

$$g(\vec{n}, \vec{n}'; \vec{r}) = \tilde{f}(r) \left[ g_1 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 + g_1 (\vec{n}' \cdot \vec{u})^2 + g_2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2 (\vec{n}' \cdot \vec{u})^2 + g_3 (\vec{n} \cdot \vec{n}')^2 + g_4 (\vec{n} \cdot \vec{u}) (\vec{n}' \cdot \vec{u}) (\vec{n} \cdot \vec{n}') + \sigma \right], \quad (5.4)$$

com  $\tilde{f}(r, 6, 0) = \tilde{f}(r) = \left( \frac{\varepsilon}{r^6} \right)$  e  $g_1, g_2, g_3, g_4$  e  $\sigma$  dados por

$$g_1 = 6\gamma^2 - \frac{3}{2}\gamma; \quad g_2 = -\frac{27}{2}\gamma^2; \quad (5.5)$$

$$g_3 = -\frac{3}{2}\gamma^2; \quad g_4 = 9\gamma^2; \quad \sigma = -3\gamma^2 + \gamma.$$

Lembrando que os parâmetros  $\gamma$  e  $\varepsilon$  já foram discutidos e estão relacionados com a anisotropia da polarizabilidade, definida em (5.2), e o componente escalar da relação de dispersão, respectivamente.

O próximo passo é calcular os parâmetros  $q_i$  e  $q_{ij}$ , definidos no Capítulo 2 e dados por (2.11) e (2.12), respectivamente. As grandezas para o potencial (5.4) são tais que

$$\begin{aligned} q_i &= n_i \tilde{f}(r) [2g_3 + g_4 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2] \\ &\quad + u_i \tilde{f}(r) [2g_1 + g_4 + 2g_2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2] (\vec{n} \cdot \vec{u}); \\ q_{ij} &= u_i u_j \tilde{f}(r) [2g_1 + 2g_2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2] + u_i n_j \tilde{f}(r) [g_4 (\vec{n} \cdot \vec{u})] \\ &\quad + n_i u_j \tilde{f}(r) [g_4 (\vec{n} \cdot \vec{u})] + n_i n_j \tilde{f}(r) (2g_3). \end{aligned} \tag{5.6}$$

Das expressões (5.6) é possível identificar quais são os termos  $F_i(\vec{n} \cdot \vec{u})$ ,  $i = 1, 2, \dots, 6$ , como em (3.2) e (3.3) e descartar os termos que não entrarão no decorrer dos cálculos, a saber  $F_4$ ,  $F_5$  e  $F_6$ .

Com os termos remanescentes, escrevem-se as componentes  $A_{ikl}$ ,  $B_{kl}$  e  $C_{ijkl}$  da seguinte forma

$$\begin{aligned} A_{ikl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_1 (\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_k u_l r^2 d\tau'; \\ B_{kl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_2 (\vec{n} \cdot \vec{u}) u_k u_l r^2 d\tau'; \\ C_{ijkl} &= \frac{1}{4} \int_{\tau'} F_3 (\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_j u_k u_l r^2 d\tau', \end{aligned}$$

dos tensores  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{C}$ , usados na densidade de energia (3.5), dada por  $\Delta f = n_{i,kl} A_{ikl} + n_i n_{i,kl} B_{kl} + n_{i,k} n_{j,l} C_{ijkl}$ , assim

$$A_{ikl} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} \tilde{f}(r) [2g_1 + g_4 + 2g_2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2] (\vec{n} \cdot \vec{u}) u_i u_k u_l r^2 d\tau'; \tag{5.7a}$$

$$B_{kl} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} \tilde{f}(r) [2g_3 + g_4 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2] u_k u_l r^2 d\tau'; \tag{5.7b}$$

$$C_{ijkl} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} \tilde{f}(r) [2g_1 + 2g_2 (\vec{n} \cdot \vec{u})^2] u_i u_j u_k u_l r^2 d\tau'. \tag{5.7c}$$

Utilizando (5.7a), é possível encontrar os elementos  $A_1$  e  $A_2$  que compõem as constantes elásticas, dadas pela igualdade (3.9). Para isso, considere

$$\begin{aligned} n_i n_k n_l A_{ikl} &= (2g_1 + g_4) J_4^{(0)} + (2g_2) J_6^{(0)}; \\ n_i A_{ikk} &= (2g_1 + g_4) J_2^{(0)} + (2g_2) J_4^{(0)}, \end{aligned}$$

para  $J_n^{(0)}$  já discutido no Capítulo 3, mas que, adiante, será reapresentado. Ao substituí-los nas igualdades (3.10), obtém-se:

$$A_1 = (-6g_1 - 3g_4) J_2^{(0)} + (10g_1 - 6g_2 + 5g_4) J_4^{(0)} + (10g_2) J_6^{(0)}; \quad (5.8)$$

$$A_2 = (2g_1 + g_4) J_2^{(0)} + (-2g_1 + 2g_2 - g_4) J_4^{(0)} + (-2g_2) J_6^{(0)}.$$

Para determinar  $B_1$  e  $B_2$ , utiliza-se (5.7b), ou seja:

$$\begin{aligned} n_k n_l B_{kl} &= (2g_3) J_2^{(0)} + (g_4) J_4^{(0)}; \\ B_{kk} &= (2g_3) J_0^{(0)} + (g_4) J_2^{(0)}. \end{aligned}$$

Ao substituí-los em (3.11), encontram-se, finalmente,

$$B_1 = (-2g_3) J_0^{(0)} + (-g_4 + 6g_3) J_2^{(0)} + (3g_4) J_4^{(0)}; \quad (5.9)$$

$$B_2 = (2g_3) J_0^{(0)} + (g_4 - 2g_3) J_2^{(0)} + (-g_4) J_4^{(0)}.$$

Os elementos que compõem  $C_2$  e  $C_3$  são obtidos com o auxílio de (5.7c):

$$\begin{aligned} n_i n_j n_k n_l C_{ijkl} &= (2g_1) J_4^{(0)} + (2g_2) J_6^{(0)}; \\ n_i n_j C_{ijkk} &= (2g_1) J_2^{(0)} + (2g_2) J_4^{(0)}; \\ C_{iikk} &= (2g_1) J_0^{(0)} + (2g_2) J_2^{(0)}, \end{aligned}$$

de onde se obtém, ao substituir em (3.12),

$$\begin{aligned} C_2 &= (-g_1) J_0^{(0)} + (6g_1 - g_2) J_2^{(0)} \\ &\quad + (-5g_1 + 6g_2) J_4^{(0)} + (-5g_2) J_6^{(0)}; \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} C_3 &= (g_1) J_0^{(0)} + (-2g_1 + g_2) J_2^{(0)} \\ &\quad + (g_1 - 2g_2) J_4^{(0)} + (g_2) J_6^{(0)}, \end{aligned}$$

lembrando novamente que  $C_1$  não contribui para escrever as constantes elásticas e, portanto, não será calculado.

Semelhantemente ao que foi discutido no começo do Capítulo 3, que resultou na igualdade (3.16), mostra-se para o caso do potencial HLR, que  $J_n^{(0)} = 2\pi\xi_1\varepsilon I_n(e)$ , utilizando também a expressão  $\tilde{f}(r) = (\varepsilon/r^6)$ . Como foi discutido no capítulo anterior, a escolha de  $a_N \rightarrow \infty$  não traz mudanças significativas aos resultados. Com isso, por simplicidade, as integrais  $J_n^{(0)}$  serão representadas da seguinte maneira:

$$J_n^{(0)} = 2\pi \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) I_n(e),$$

ao invés de explicitar  $\xi_1$ .

Assim, utilizando o resultado anterior e os valores de  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  e  $g_4$  dados em (5.2), encontram-se as constantes elásticas para o potencial (5.4). As constantes de volume são dadas por

$$K_{11} = \frac{3\pi}{8} \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) [(16I_0(e) - 151I_2(e) + 270I_4(e) - 135I_6(e))\gamma^2 + (-3I_0(e) + 18I_2(e) - 15I_4(e))\gamma];$$

$$K_{22} = \frac{3\pi}{8} \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) [(8I_0(e) - 61I_2(e) + 98I_4(e) - 45I_6(e))\gamma^2 + (-I_0(e) + 6I_2(e) - 5I_4(e))\gamma];$$

$$K_{33} = \frac{3\pi}{8} \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) [20(4I_2(e) - 13I_4(e) + 9I_6(e))\gamma^2 + 4(-3I_2(e) + 5I_4(e))\gamma],$$

e as constantes de superfície se tornam

$$K_{13} = \frac{3\pi}{8} \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) [4(7I_2(e) - 16I_4(e) + 9I_6(e))\gamma^2 + 4(-I_2(e) + I_4(e))\gamma];$$

$$K_{22} + K_{24} = \frac{3\pi}{8} \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) [3(2I_0(e) - 13I_2(e) + 20I_4(e) - 9I_6(e))\gamma^2 + (-I_0(e) + 4I_2(e) - 3I_4(e))\gamma].$$

Como as constantes elásticas para o potencial HLR foram determinadas, a próxima seção será dedicada a analisar o comportamento das constantes elásticas com relação à excentricidade e com o parâmetro  $\gamma$ .

### 5.3 Análise dos resultados

Antes de iniciar a análise das constantes elásticas, é interessante analisar o comportamento da anisotropia da polarizabilidade (5.2) dada por

$$\gamma = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}.$$

No trabalho de Luckhurst e Romano [16],  $\gamma \leq 1$ . Quando  $\gamma = 1$  ( $\alpha_{\perp} = 0$ ), a polarização acontece somente na direção do eixo de simetria das moléculas. Porém, pode-se pensar no

extremo oposto, tomando  $\alpha_{\parallel} = 0$  e então  $\gamma = -(1/2)$ . Neste caso, ocorre o efeito chamado de *ancoramento com alinhamento homeotrópico* [15]. Com isso, a análise das constantes elásticas será feita variando a anisotropia no intervalo  $-(1/2) \leq \gamma \leq 1$ , que compreende os dois casos extremos e todas as fases intermediárias do alinhamento molecular.

Na prática, de acordo com os resultados apresentados em [14], o único parâmetro desconhecido é o termo linear de  $\gamma$ , já que o termo quadrático está ligado com a temperatura por meio de  $T^* = (k_B T / \varepsilon \gamma^2)$ . De acordo com o raciocínio usado em [18],  $T^* \approx 2$  e  $\gamma \sim 1$ , o que resulta em  $\varepsilon \sim 10^{-20} \text{J}$ ; considerando também que  $a_0 \sim 10^{-9} \text{m}$  (tamanho molecular), resulta em  $K_{ij} \sim 10^{-11} \text{N}$ , que está de acordo com a ordem de grandeza de resultados já conhecidos.

Com essa discussão inicial, considere as constantes elásticas encontradas no final da seção anterior. No caso esférico, como já discutido,  $I_n(0) = 2/(n+1)$  e com isso as constantes elásticas de volume se reduzem a

$$K_{11} = K_{33} = \frac{2\pi}{7} \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) \gamma^2 \quad \text{e} \quad K_{22} = \frac{22\pi}{35} \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) \gamma^2,$$

e as constantes elásticas de superfície se tornam

$$K_{13} = \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) \left( \frac{44\pi}{35} \gamma^2 - \frac{2\pi}{5} \gamma \right) \quad \text{e} \quad K_{22} + K_{24} = \left( \frac{\varepsilon}{a_0} \right) \left( \frac{6\pi}{7} \gamma^2 - \frac{\pi}{5} \gamma \right).$$

O comportamento das constantes elásticas ao variar  $\gamma$  é evidenciado na figura a seguir.

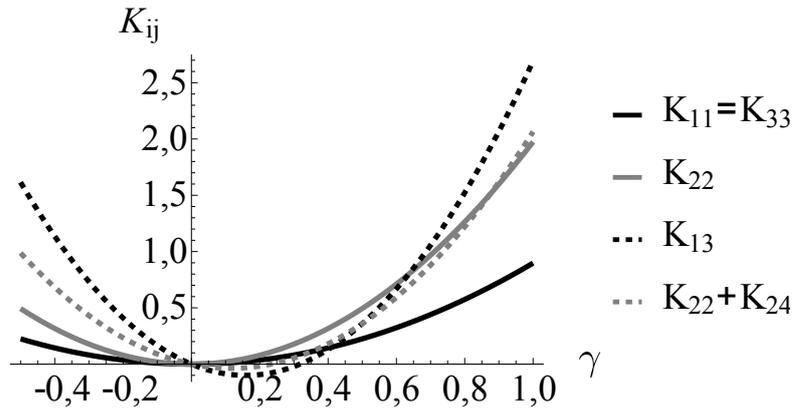


Figura 5.1: Constantes elásticas  $K_{ij}$  versus  $\gamma$  para o potencial HLR.

Note que, o fato de as constantes de superfície dependerem do termo linear de  $\gamma$  faz com que estas tenham valores negativos dentro do intervalo  $0 < \gamma < (7/22)$ . Para as constantes de volume, vale também a relação  $K_{11} = K_{33} < K_{22}$  já vista em casos anteriores.

Para o caso elipsoidal, a figura a seguir mostrará o comportamento das constantes elásticas do potencial HLR para alguns valores da excentricidade.

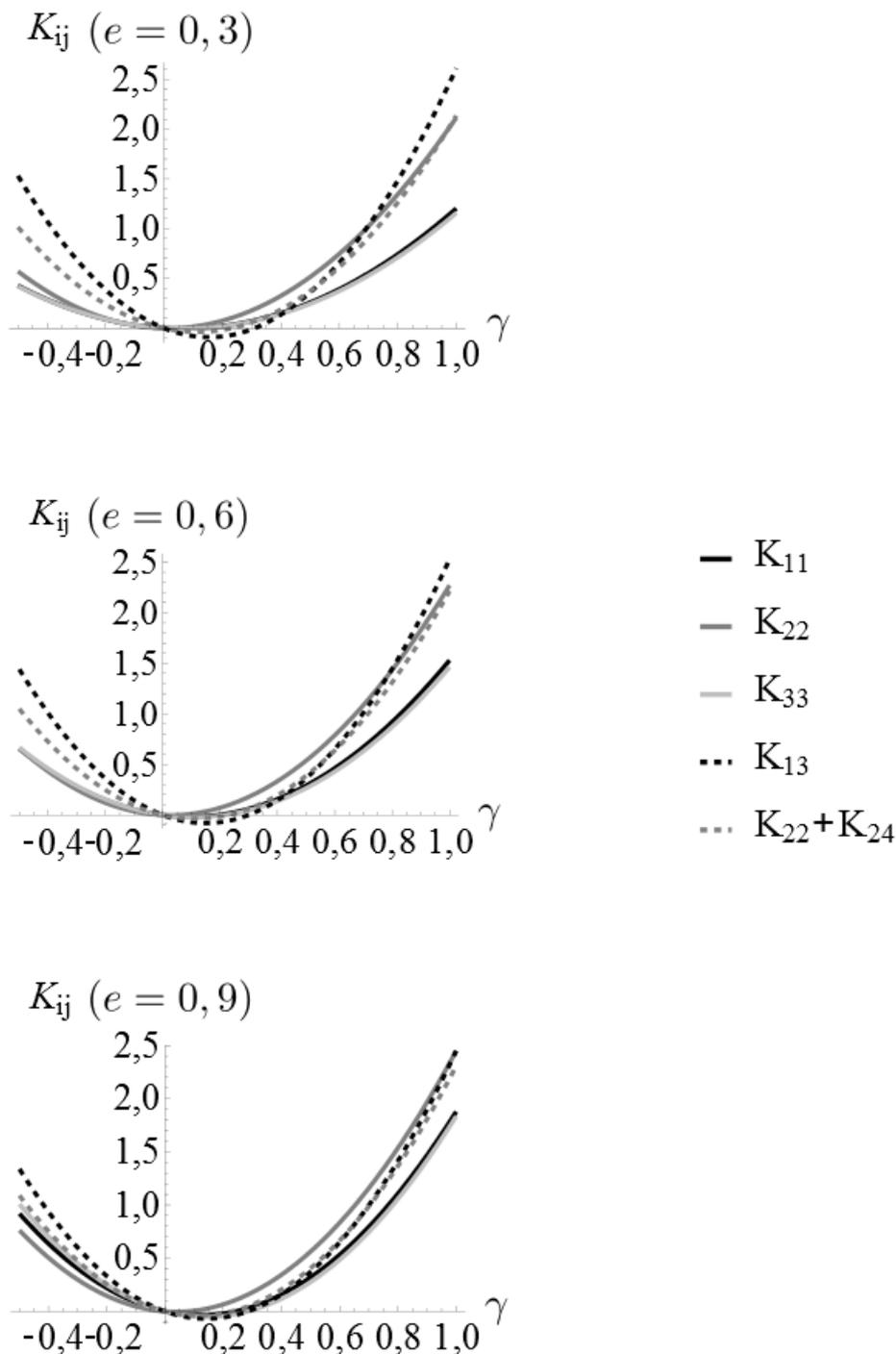


Figura 5.2: Constantes elásticas  $K_{ij}$  versus  $\gamma$  para o potencial HLR à diferentes excentricidades.

Como os casos já estudados, a igualdade  $K_{11} = K_{33}$  deixa de existir ao introduzir a excentricidade no volume de interação. Novamente, as constantes de superfície têm valores negativos para alguns valores da excentricidade  $e$ . O comportamento interessante entre as constantes de volume é que quando  $e = 0.6$  e  $\gamma < 0$ ,  $K_{11} \approx K_{22} \approx K_{33}$ . Todas as constantes convergem para um valor comum quando a excentricidade se aproxima de 1.

O comportamento das constantes elásticas de volume, ao variar  $\gamma$  e  $e$ , simultaneamente, pode ser visto no gráfico da Fig 5.3:

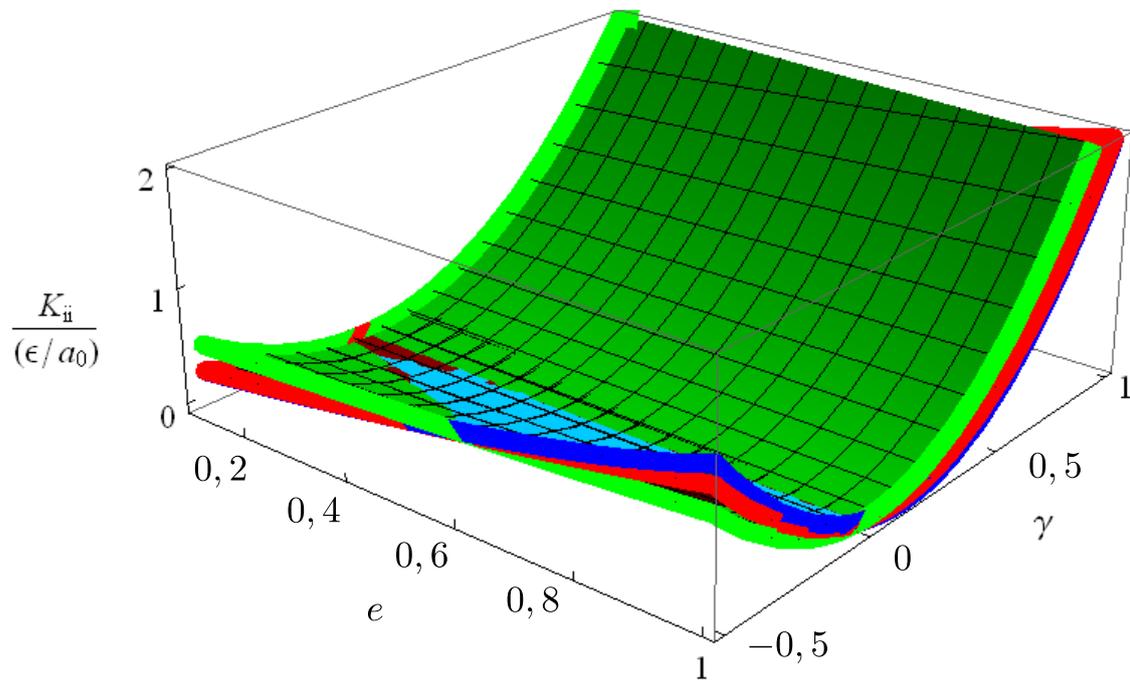


Figura 5.3: Constantes elásticas de volume  $K_{ij}$  versus  $\gamma$  e  $e$ .

Para as constantes de superfície, a ilustração a seguir mostra como elas variam com relação a  $\gamma$  e  $e$ .

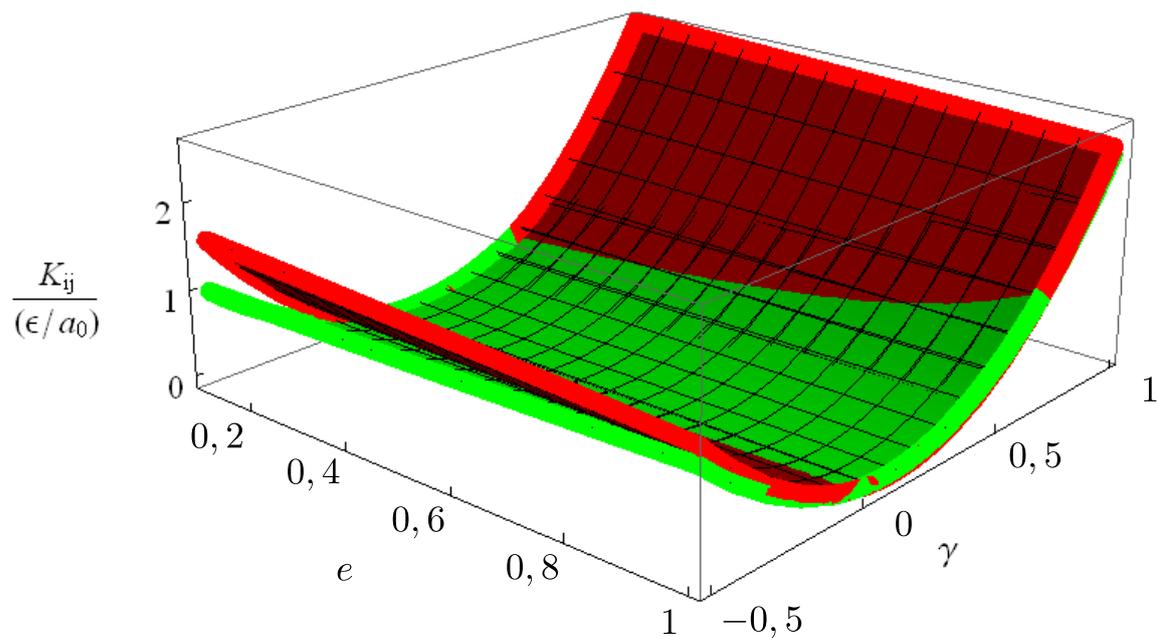


Figura 5.4: Constantes elásticas de superfície  $K_{ij}$  versus  $\gamma$  e  $e$ .

Com a determinação das constantes elásticas para o potencial HLR via método pseudomolecular, encerra-se a discussão deste capítulo. É interessante notar que não houve grandes dificuldades em aplicar o método para este potencial. Ainda é possível acrescentar o termo comprimento de blindagem  $\lambda$ , tal como foi usado na discussão final do Capítulo 3. Pelas discussões e análises do potencial com o comprimento de blindagem, é possível afirmar que o potencial HLR apresenta comportamento semelhante ao encontrado até aqui. A adição do comprimento de blindagem no potencial HLR para o cálculo das constantes elásticas pode ser um outro passo a ser seguido em trabalhos futuros.

Em resumo, o potencial HLR apresenta todos os ingredientes necessários para o qualificar como um bom candidato a descrever a organização molecular na fase nemática, do ponto de vista da teoria elástica [18].

# Capítulo 6

## Conclusões

Após os resultados do capítulo anterior pode-se afirmar que, de fato, o método pseudomolecular pode ser utilizado para determinar as constantes elásticas para o potencial de interação HLR. É interessante notar que para um potencial de interação utilizado para simulações computacionais e determinação de outros parâmetros, foi possível encontrar soluções analíticas para as constantes elásticas.

Do ponto de vista operacional, ao tratar dos potenciais que, radialmente, só dependem do parâmetro  $1/r^6$ , os resultados foram muito mais rápidos e diretos, com soluções analíticas para as integrais utilizadas na expressão analítica das constantes elásticas. Ao introduzir o termo de blindagem  $e^{-r/\lambda}$ , para os valores das integrais  $E_n(\lambda, e)$ , com  $e \neq 0$ , foi necessário recorrer a integrações numéricas. Estes resultados concordaram com os resultados puramente analíticos.

O fato do potencial HLR depender do parâmetro  $1/r^6$  também garantiu que os resultados obtidos não dependessem da forma ou tamanho do limite externo do volume de interação e assim pode-se tomar o limite  $a_N \rightarrow \infty$  sem grandes alterações nos resultados. O único volume de interesse é o volume molecular e as constantes elásticas dependem somente do parâmetro  $a_0$ .

Do ponto de vista experimental, um problema a ser destacado a respeito do método pseudomolecular é o fato da constante  $K_{22}$  ser maior que as outras constantes. Experimentalmente, verifica-se que entre as constantes de volume,  $K_{22}$  é a menor [3], o que não aconteceu nos casos estudados, exceto para um pequeno intervalo. O desacordo entre a teoria e o experimento está ligado com uma falha no método ou como a construção do potencial foi feita, e investigações a respeito deste problema podem vir a ser discutidos em trabalhos futuros.

Outras motivações futuras seriam comparar o método pseudomolecular com outros métodos existentes; utilizar diferentes simetrias para o volume de interação molecular e diferentes simetrias para o volume de interação interno e externo no mesmo problema; a in-

investigação de outros potenciais de interação; estudar com mais detalhes o comportamento do parâmetro  $\gamma$ ; inserir o parâmetro  $\lambda$  em outros potenciais; investigar o comportamento das constantes elásticas com a inserção de ferrofluido na amostra, entre outros.

# Apêndice A

## Funções especiais

Este primeiro apêndice é devotado a definir e mostrar algumas propriedades e relações de recorrência das funções especiais utilizadas no trabalho. A primeira função apresentada será o polinômio de Legendre  $P_n(x)$ , que no trabalho aparecerá apenas quando  $n = 2$ ; depois haverá uma breve discussão a respeito da função hipergeométrica, solução das integrais que foram utilizadas para escrever as constantes elásticas no caso esférico; por fim, uma breve introdução à função gama incompleta e a ligação com a função exponencial integral, também definida a seguir.

### A.1 Polinômios de Legendre

A equação diferencial de Legendre

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + l(l+1)y = 0,$$

tem como solução um polinômio dado por

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-2k)! (l-k)!} x^{l-2k},$$

com o símbolo  $\lfloor l/2 \rfloor$  se referindo ao maior inteiro contido em  $l/2$ , ou seja,

$$\lfloor l/2 \rfloor = \begin{cases} l/2, & \text{se } l \text{ é par;} \\ (l-1)/2, & \text{se } l \text{ é ímpar.} \end{cases}$$

Tal polinômio é conhecido como polinômio de Legendre.

Uma maneira para se escrever os polinômios de Legendre é a fórmula de Rodrigues:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

As definições e outras aplicações da equação de Legendre, bem como propriedades gerais dos polinômios de Legendre podem ser encontrados na referência [4].

Por meio de substituição direta na fórmula de Rodrigues, determina-se

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad (\text{A.1})$$

utilizada no decorrer do trabalho.

## A.2 Função hipergeométrica

Como já mencionado no trabalho, a integral  $I_n(e, k)$ , da Eq. (3.16), é proporcional à função hipergeométrica  ${}_2F_1$ . Esta função é definida de seguinte maneira [11]:

$${}_2F_1(a, b; c, z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{z^n}{n!}, \quad (\text{A.2})$$

com  $\Gamma(x)$  sendo a função gama, definida em [4].

A função (A.2), via método de Frobenius, é solução da equação hipergeométrica, dada por

$$x(1-x)\frac{d^2y}{dx^2} + [c - (a+b+1)x]\frac{dy}{dx} - (ab)x = 0.$$

Verifica-se que ao tomar o limite  $z \rightarrow 0$ ,  ${}_2F_1(a, b; c, z \rightarrow 0) = 1$ . Com isso, as integrais  $I_n(e, k)$  quando  $e \rightarrow 0$  são dadas por

$$I_n(e \rightarrow 0, k) = \frac{2}{n+1}. \quad (\text{A.3})$$

Isso facilita na hora de obter as constantes elásticas para o caso esférico.

## A.3 Função gama incompleta e exponencial integral

A função gama incompleta vem da seguinte proposição [11]

$$\int_a^b t^{s-1} e^{-t} dt = \Gamma(s, b) - \Gamma(s, a). \quad (\text{A.4})$$

e está ligada à função exponencial integral, definida por

$$\text{Ei}(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (\text{A.5})$$

por meio da relação de recorrência

$$\Gamma(-n, x) = \frac{(-1)^n}{n!} \left[ \text{Ei}(x) - e^{-x} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-1)^j j!}{x^{j+1}} \right] \quad (\text{A.6})$$

Todas as definições e relações desta parte estão na referência [11].

# Apêndice B

## Identidades vetoriais e tensoriais

Durante o trabalho, a utilização de definições e propriedades vetoriais e tensoriais foi bastante recorrente. Por isso, é conveniente defini-las e demonstrá-las, quando necessário. Antes de começar com essas manipulações, convém definir duas grandezas que serão muito úteis para as manipulações usadas no trabalho. Tais grandezas são a *delta de Kroenecker* e o *símbolo de Levi-Civita*.

### B.1 Definições e propriedades

A delta de Kroenecker com índices  $a$  e  $b$ , dada por  $\delta_{ab}$ , é definida como

$$\delta_{ab} = \begin{cases} 0, & a \neq b; \\ 1, & a = b, \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

para  $a$  e  $b$  quaisquer.

O símbolo de Levi-Civita de  $a$ ,  $b$  e  $c$ , dado por  $\varepsilon_{abc}$ , é definido da seguinte maneira [19]

$$\varepsilon_{abc} = \begin{cases} 1, & \text{se } abc \text{ é uma permutação par de } 123.; \\ -1, & \text{se } abc \text{ é uma permutação ímpar de } 123; \\ 0, & \text{quando há índices repetidos;} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

para  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  e  $f$  quaisquer. Permutações pares de  $(123)$  são  $(123)$ ,  $(231)$  e  $(312)$ ; permutações ímpares de  $(123)$  são  $(132)$ ,  $(321)$  e  $(213)$  [4].

Existe uma relação que liga a delta de Kroenecker e o símbolo de Levi-Civita. Tal relação é dada a seguir:

$$\varepsilon_{abc}\varepsilon_{def} = \delta_{ae}\delta_{bf} - \delta_{af}\delta_{be}, \quad (\text{B.3})$$

para  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  quaisquer. Uma demonstração simples para esta relação é dada em [4].

Outro ponto importante de salientar, é a convenção de Einstein para os índices repetidos: sempre que aparecerem índices repetidos, haverá uma somatória de todas as

componentes repetidas do tensor. Por exemplo, tome o tensor  $\delta_{aa}$ . Isto significa, no espaço  $\mathbb{R}^3$ , que

$$\delta_{aa} = \sum_{a=1}^3 \delta_{aa} = \delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz} = 3, \quad \forall a.$$

Utilizando a delta de Kroenecker, é possível definir o *produto escalar* entre dois vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$ :

$$(\vec{a} \cdot \vec{b}) = a_i b_j \delta_{ij}.$$

Note que pela definição da delta de Kroenecker, os termos não nulos serão tais que  $i = j$  e, com isso, é possível também escrever de uma maneira mais direta o produto escalar:  $(\vec{a} \cdot \vec{b}) = a_i b_i$ , para  $i$  qualquer.

Semelhantemente, utiliza-se o símbolo de Levi-Civita para definir o *produto vetorial* entre dois vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$ :

$$(\vec{a} \times \vec{b}) = \varepsilon_{ijk} a_j b_k.$$

Apesar de haver três índices, que no espaço  $\mathbb{R}^3$  representam as direções dos eixos cartesianos, o produto  $\varepsilon_{ijk} a_j b_k$ , neste caso, está na direção do índice  $i$ . Isto ocorre porque há uma *contração* de índices: sempre que existem índices repetidos, a ordem do tensor (ou mesmo o índice) é a do remanescente.

Com base nos resultados anteriores, é possível definir a *divergência* e o *rotacional* de um vetor qualquer  $a$ . Para isso, considere que

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

tal qual foi feito para o vetor diretor no Capítulo 2: a derivada da  $i$ -ésima componente do vetor  $a$  em relação ao  $j$ -ésimo eixo cartesiano. Com isso, pode-se afirmar que

$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{a}) = a_{i,i}, \quad (\text{B.4a})$$

$$(\vec{\nabla} \times \vec{a})_i = \varepsilon_{ijk} a_{k,j}, \quad (\text{B.4b})$$

com o subscrito  $i$  indicando a  $i$ -ésima componente do rotacional.

O principal objeto de estudo do trabalho é o vetor diretor  $\vec{n}$ . De maneira direta, estendem-se as igualdades obtidas anteriormente para  $\vec{n}$ . Porém, antes de começar, é interessante mostrar outras propriedades também muito usadas no trabalho. Por definição, os vetores  $\vec{n}$  e  $\vec{u}$  são unitários. Com isso, vale lembrar que os produtos  $n_a n_a = u_a u_a = 1$ ,  $\forall a$ . Do fato de ambos serem unitários, também afirma-se que  $(\vec{n} \cdot \vec{u}) = n_a u_a = \cos(\theta)$ , com  $\theta$  sendo o ângulo formado entre os vetores e  $a$  qualquer.

Além disso, outra proposição bastante utilizada no trabalho é o fato de  $n_a n_{a,b} = 0$ . Para a demonstração: suponha que deseja-se calcular a derivada do produto  $n_a n_a$  em relação a  $b$ . Pela regra do produto das derivadas, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial x_b}(n_a n_a) = n_a n_{a,b} + n_{a,b} n_a = 2n_a n_{a,b}.$$

O lado esquerdo da igualdade é nulo (derivada de uma constante), com isso,

$$n_a n_{a,b} = 0, \quad \forall a \neq b, \quad (\text{B.5})$$

e demonstra-se a proposição.

No decorrer do trabalho, a primeira identidade tensorial que surge é dada em (2.6), e tem a ver com a quantidade  $n_k \varepsilon_{ijk} n_{i,j}$ . Conhecendo-se (B.4b) e da definição do símbolo de Levi-Civita, segue que  $\varepsilon_{ijk} n_{i,j} = -(\vec{\nabla} \times \vec{n})_k$ . Pelo que já foi discutido, há uma contração e o termo  $\varepsilon_{ijk} n_{j,k}$  pode ser representado por um tensor genérico de índice  $k$ , por exemplo  $a_k$ . Ao substituir, observa-se que  $n_a a_k$  nada mais é que o produto escalar entre dois vetores, ou seja  $n_k a_k = \vec{n} \cdot \vec{a}$ . Retomando o valor que foi adotado para  $a_k$ , verifica-se que

$$n_k \varepsilon_{ijk} n_{j,k} = -\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}), \quad (\text{B.6})$$

o que demonstra o desejado.

Considere agora a densidade de energia de Frank dada pela igualdade (2.7) do texto. O termo que acompanha a constante  $K_{11}$  é dado por  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2$ . É possível escrevê-lo na notação tensorial utilizada no trabalho e definida anteriormente. Note que

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \\ &= (n_{a,a})(n_{b,b}), \quad \text{utilizando (B.4a)} \\ \Rightarrow (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 &= n_{a,a} n_{b,b} \quad \forall a, b. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

O termo que acompanha  $K_{22}$  na densidade de energia de Frank é  $(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2$ . Considere somente o termo  $(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})$ . Pela definição dada do rotacional,  $\vec{\nabla} \times \vec{n} = \varepsilon_{abc} n_{c,b}$ . Suponha que o vetor gerado por este rotacional é  $\vec{m}$ . Com isso, escrever  $(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})$  é escrever  $\vec{n} \cdot \vec{m} = n_a m_a$ . Desta maneira, é possível afirmar que

$$\begin{aligned} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 &= (n_a m_a)(n_d m_d) \\ &= (n_a \varepsilon_{abc} n_{c,b})(n_d \varepsilon_{def} n_{f,e}), \quad \text{fazendo } a = d, \\ &= \varepsilon_{abc} \varepsilon_{aef} n_{c,b} n_{f,e} \\ &= (\delta_{be} \delta_{cf} - \delta_{bf} \delta_{ce}) n_{c,b} n_{f,e}, \quad \text{de acordo com (B.3),} \\ (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 &= n_{c,b} n_{c,b} - n_{c,b} n_{b,c}. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

O termo  $(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2$  está relacionado com a constante  $K_{33}$  da densidade de energia de Frank. Como já foi discutido, seja  $\vec{m} = \vec{\nabla} \times \vec{n}$ , ou ainda,  $m_c = \varepsilon_{cde} n_{e,d}$ . Ao calcular o produto  $\vec{n} \times \vec{m}$ , implica em

$$\begin{aligned}
 (\vec{n} \times \vec{m})_a &= \varepsilon_{abc} n_b m_c \\
 &= (\varepsilon_{abc} \varepsilon_{cde}) n_b n_{e,d}, \quad \text{de acordo com (B.3),} \\
 &= (\delta_{ad} \delta_{be} - \delta_{ae} \delta_{bd}) n_b n_{e,d} \\
 &= n_b n_{b,a} - n_b n_{a,b}, \quad \text{como } n_b n_{b,a} = 0, \\
 (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})_a &= -n_b n_{a,b}.
 \end{aligned}$$

Com isso,

$$(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 = n_b n_{a,b} n_c n_{a,c}.$$

Ou ainda, considere o seguinte produto  $n_c n_a n_b n_{a,c} = 0$  e derive-o em relação ao índice  $b$ . Com isso, tem-se

$$\begin{aligned}
 (n_c n_a n_b n_{a,c})_{,b} &= n_{c,b} n_a n_b n_{a,c} + n_c n_{a,b} n_b n_{a,c} \\
 &\quad + n_c n_a n_{b,b} n_{a,c} + n_c n_a n_b n_{a,bc} \\
 \Rightarrow 0 &= n_b n_{a,b} n_c n_{a,c} + n_a n_b n_c n_{a,bc},
 \end{aligned}$$

e isto leva a

$$(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 = n_b n_{a,b} n_c n_{a,c} = -n_a n_b n_c n_{a,bc}. \quad (\text{B.9})$$

Considere agora o termo relacionado com a constante elástica de superfície  $K_{22} + K_{24}$ . Este termo é dado por

$$\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})] = \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] + \vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}).$$

Convém trabalhar com cada um dos termos separadamente. Por isso, considere  $\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})]$  e suponha que a divergência entre parênteses seja dada por  $n_{a,a}$ . Com isso, o termo entre colchetes é  $n_b n_{a,a}$ . Calculando a divergência deste termo, ou seja,  $(n_b n_{a,a})_{,b}$  resulta em

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] &= (n_b n_{a,a})_{,b} \\
 &= n_{b,b} n_{a,a} + n_b n_{a,ab}.
 \end{aligned}$$

Considere agora o segundo termo  $\vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})$ . Do caso anterior, mostrou-se que  $(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) = -n_b n_{a,b}$ . A divergência deste termo é tal que

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) = (-n_b n_{a,b})_{,a} = -n_{b,a} n_{a,b} - n_b n_{a,ab}.$$

Reagrupando os dois termos, verifica-se que

$$\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})] = n_{b,b}n_{a,a} - n_{b,a}n_{a,b}. \quad (\text{B.10})$$

Por fim, o termo que acompanha  $K_{13}$ , oriundo da expressão da densidade de energia de Nehring-Saupe, é dado por  $\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})]$ . Este é o primeiro termo da expansão do coeficiente que está relacionado com  $K_{22} + K_{24}$ . O resultado já foi encontrado anteriormente e é dado por

$$\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] = n_{b,b}n_{a,a} + n_b n_{a,ab}. \quad (\text{B.11})$$

## B.2 Utilizando as identidades para construir a densidade de energia de Frank

No Capítulo 2, a densidade de energia elástica, via aproximação harmônica, é dada pela igualdade (2.3). Utilizando os elementos de simetria do tensor  $K_{ijkl}$  na construção da energia de Frank, aparece a expressão

$$\frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,k}n_{j,l} = \frac{1}{2}[K_5n_jn_l n_{i,j}n_{i,l} + K_6n_{j,j}n_{l,l} + K_7n_{k,j}n_{k,j} + K_8n_{k,l}n_{l,k}].$$

É possível identificar (B.7), (B.8), ..., (B.11), nos termos do desenvolvimento anterior. A identificação desses termos permite escrever a expressão anterior da seguinte forma:

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

ou ainda,

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

Tomando

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

obtém-se a expressão conhecida como densidade de energia de Frank:

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \vec{n}],$$

obtida em 1958 por Frank.

### B.3 Determinação dos parâmetros para encontrar as constantes elásticas da expressão (3.9)

Considere os termos (B.7)–(B.11). Como foi feito anteriormente, é possível identificar estes termos nas expressões das componentes dos tensores **A**, **B** e **C** dadas em (3.6), (3.7) e (3.8), do Capítulo 3, respectivamente.

A expressão (3.6) é tal que

$$A_{ikl}n_{i,kl} = A_1n_kn_ln_in_{i,kl} + A_2n_in_{i,kk} + 2A_2n_kn_{l,kl}.$$

Note que primeiro termo da expressão pode ser identificado como (B.9); já para o segundo termo, é preciso fazer mais uma manipulação para identificá-lo. Considere o termo  $n_in_{i,k} = 0$  e derive-o em relação a  $k$ . Obtém-se que  $(n_in_{i,k})_{,k} = n_{i,k}n_{i,k} + n_in_{i,kk}$ . Como a igualdade anterior é nula, verifica-se que  $n_in_{i,kk} = -n_{i,k}n_{i,k}$ , que pode ser escrito como uma combinação dos termos (B.7)–(B.10); o último termo é reconhecido como sendo o resultado de (B.11) menos o resultado obtido em (B.7). Daí, é possível escrever (3.6) da seguinte maneira:

$$A_{ikl}n_{i,kl} = A_1(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + 2A_2 \left\{ \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] - (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \right\} + A_2 \left\{ -(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 - (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})] \right\},$$

que ainda pode ser reescrito na forma:

$$\begin{aligned} n_{i,kl}A_{ikl} &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 (-3A_2) + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-A_2) \\ &+ (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-A_1 - A_2) \\ &+ \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] (A_2) \\ &+ \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] (2A_2). \end{aligned} \tag{B.12}$$

Considere agora a expressão (3.7) do Capítulo 3:

$$n_in_{i,kl}B_{kl} = B_1n_kn_ln_in_{i,kl} + B_2n_in_{i,kk}.$$

Pelas identidades apresentadas no começo do Apêndice, é possível identificar o termo que acompanha  $B_1$  como sendo a identidade (B.9) e o termo que acompanha  $B_2$  como a combinação entre as identidades vetoriais, como a obtida anteriormente. Com isso, escreve-se

$$\begin{aligned}
 B_{kl}n_{k,l} &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 (-B_2) + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-B_2) \\
 &+ (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (-B_1 - B_2) \\
 &+ \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] (B_2).
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

Finalmente, a expressão (3.8), dada por

$$n_{i,k}n_{j,l}C_{ijkl} = C_2n_kn_{i,k}n_ln_{i,l} + C_3n_{i,k}n_{i,k} + C_3n_{k,k}n_{l,l} + C_3n_{l,k}n_{k,l},$$

com o auxílio das identidades mostradas anteriormente, pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}
 C_{ijkl}n_{i,k}n_{j,l} &= (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 (3C_3) + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (C_3) \\
 &+ (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 (C_2 + C_3) \\
 &+ \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] (-2C_3).
 \end{aligned} \tag{B.14}$$

Por meio de (B.12), (B.13) e (B.14) é possível escrever as constantes elásticas ao comparar a expressão gerada por estes termos com a densidade de energia de Nehring-Saupe.

# Referências Bibliográficas

- [1] Sluckin, T. *Fluidos fora da lei - A história dos cristais líquidos: de curiosidades a tecnologia*. IST Press (2006).
- [2] Collings, P. J. *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter*. IOP Publishing (1990).
- [3] Vertogen, G., de Jeu, W. H. *Thermotropic liquid crystals, fundamentals*. Springer series in Chemical physics 45, Springer-Verlag (1988).
- [4] Butkov, E. *Física matemática*, LTC Editora (1988).
- [5] Barbero, G., Evangelista, L. R. *An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals*. World Scientific Publishing (2001).
- [6] Barbero, G., Evangelista, L. R. *Pseudomolecular models for nematic liquid crystals* Phys. Rev. E **56**, 6189 (1997).
- [7] Barbero, G., Figueiredo Neto, A. M., Madhusudana, N. V. *Elastic properties of magnetic suspensions in lyotropic nematic liquid crystals*. Phys. Lett. A **233**, 105 (1997).
- [8] Evangelista, L. R., Hibler, I., Mukai, H. *Elastic constants in a pseudomolecular approach for a mixed Maier-Saupe and Nehring-Saupe interaction law*. Physical Review E **58**, 3245 (1998).
- [9] Ponti, S., Freire, F. C. M., Dias, J. C., Evangelista, L. R. *Elastic constants of a nematic liquid crystal: Quadrupole-quadrupole interaction in the ellipsoidal approximation*. Physics Letters A **372**, 6521 (2008).
- [10] Barbero, G., Evangelista, L. R., Ponti, S. *Quadrupolar interaction in nematic liquid crystals* Phys. Rev. E **54** , 4442 (1996).
- [11] Abramowitz, M., Stegun, I. A. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and tables* (Dover, New York, 1968).

- [12] Nehring, J., Saupe, A. *Calculation of the elastic constants of nematic liquid crystals*. The Journal of Chemical Physics **56**, 5527 (1972).
- [13] Vertogen, G. *Elastic constants and the continuum theory of liquid crystals*. Physica A **117**, 227 (1983).
- [14] Humphries, R. L., Luckhurst, G. R., Romano, S. *Computer simulation studies of anisotropic systems V. Nematics formed by cylindrically symmetric particles interacting via dispersion forces*. Molecular physics **42**, 1205 (1981).
- [15] Romano, S. *Computer simulation study of two-dimensional nematogenic lattice models based on dispersion interactions* Physica A **322**, 432 (2003).
- [16] Luckhurst, G. R., Romano, S. *Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on elastic energy mapping of the pair potential*. Liquid crystals **26**, 871 (1999).
- [17] Bates, M. A. *Phase behaviour and free interfaces of a lattice-gas nematic-liquid-crystal model*. Physical Review E **65**, 41706 (2002).
- [18] Simonário, P. S., Freire, F. C. M., Evangelista, L. R., Teixeira-Souza, R. T. *Pseudo-molecular approach for the elastic constants of nematic liquid crystals interacting via anisotropic dispersion forces*. Physics Letters A **378**, 453 (2014).
- [19] Synge, J. L., Schild, A. *Tensor calculus*. Dover (1969).