
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Josiane Cristina Dias

Cálculo de constantes elásticas e efeitos de
reorientação molecular em cristais líquidos
nemáticos

Maringá
30 de Março de 2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Josiane Cristina Dias

**Cálculo de constantes elásticas e efeitos de
reorientação molecular em cristais líquidos
nemáticos**

*Tese de Doutorado sub-
metida ao Departamento de
Física da Universidade Es-
tadual de Maringá.*

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá
2009

Agradecimentos

Em especial, ao professor e orientador Luiz Roberto Evangelista, pela orientação de meu trabalho.

Ao professor Renio dos Santos Mendes, pela colaboração.

A minha família, pelo amor e pela constante preocupação com o meu bem-estar.

Ao meu amigo Cesar Augusto Refosco Yednak, por algumas figuras deste trabalho. Ao Fernando Carlos Messias Freire, por alguns esclarecimentos do capítulo 4. Também ao Rodolfo Teixeira de Souza pela ajuda prestada em muitas partes deste trabalho.

Aos meus amigos e amigas: Bruna, Elizandra, Francielle, Franciele Falavigna, Manoel, Otavio, Patricia, Roseli, etc. Agradeço pela sincera amizade que desenvolvemos ao longo desses anos.

A Akiko, que sempre me ajudou quando precisei.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Na primeira parte deste trabalho, as constantes elásticas de um cristal líquido nemático são calculadas por meio do método pseudomolecular, que permite conectar as propriedades macroscópicas com a interação intermolecular. Admitimos que a interação responsável pelo surgimento da fase é do tipo quadrupolar, com um comprimento de blindagem governando o alcance das forças. A análise revela que as constantes elásticas podem ser negativas, dando origem a instabilidades na ordenação molecular. Na segunda parte, o efeito de reorientação do diretor nemático induzido por um campo elétrico externo é considerado no cálculo da corrente elétrica que flui pelo circuito equivalente. A variação no tempo da capacitância efetiva da célula é equivalente a uma resistência pura, e é responsável por um pico de corrente quando a voltagem aplicada supera a voltagem crítica para a transição de Fréedericksz.

Na parte final, a caracterização dielétrica de um cristal líquido por meio da medida da corrente elétrica fluindo no circuito é discutida. Alguns circuitos elétricos equivalentes são analisados focando atenção no papel da resistência externa sobre a qual a queda do potencial é medida, mostrando que o modelo adotado funciona bem quando a voltagem máxima aplicada está abaixo da crítica para a transição de Fréedericksz. Nossos resultados podem ser aplicados a todos os materiais lineares aos quais forem possíveis definir uma constante dielétrica e uma condutividade independentes do campo elétrico.

Abstract

In the first part of this work, the elastic constants of a nematic liquid crystal are calculated by means of the pseudo-molecular method, that allows to connect the macroscopic properties with the intermolecular interaction. We consider that the interaction responsible for the phase is the quadrupolar one, with a screening length governing the ranges of the forces. The analysis shows that the elastic constants can be negative, giving rise to instabilities in the molecular order. In the second part, we take into account the effect of induced reorientation of the nematic director for an external electric field in the calculation of the electric current flowing through the equivalent circuit. The variation in the time of the effective capacitance is equivalent to a pure resistance, and is responsible for a current peak when the applied voltage overcomes the threshold voltage for the Fréedericksz's transition.

In the last part, the dielectric characterization of a liquid crystal by means of the measure of the electric current flowing through the circuit is considered. Some equivalent electrical circuits are analyzed, by focusing on the role of the resistance over which the potential drop is measured. The analysis shows that our approach works well when the maximum applied voltage is below the threshold voltage for the Fréedericksz's transition. Our results can be applied to all linear materials for which is possible to define a dielectric constant and a conductivity independent of the electric field.

Sumário

Resumo	2
Abstract	3
1 Introdução	6
2 Características fundamentais dos cristais líquidos	11
2.1 Descrição geral das fases	11
2.2 Classes dos cristais líquidos	13
2.2.1 Classe liotrópica	13
2.2.2 Classe termotrópica	15
2.3 Fases líquido-cristalinas (termotrópico)	15
2.3.1 Nemático	15
2.3.2 Colestérico	17
2.3.3 Esmético	17
2.4 Ordem orientacional em meios nemáticos	19
2.4.1 Parâmetro de ordem escalar	19
2.4.2 Parâmetro de ordem macroscópico	20
3 Teoria elástica dos cristais líquidos	23
3.1 Teoria elástica de Frank	23
3.2 O modelo de Nehring-Saupe	28
3.3 Transição de Fréedericksz	30
3.3.1 Ancoramento forte	32
3.3.2 Ancoramento fraco	36
3.4 Medida das constantes elásticas	39
4 Modelo molecular	43
4.1 O método pseudomolecular	43
4.1.1 Limites do método pseudomolecular	45

4.1.2	Interação quadrupolo-quadrupolo em aproximação elipsoidal	46
4.1.3	Cálculo das constantes elásticas	46
4.1.4	Comportamento das constantes elásticas	52
4.1.5	Aproximação esférica	53
4.1.6	Potencial de interação de longo alcance, $\lambda \rightarrow \infty$	55
4.1.7	Potencial de interação de curto alcance, $a \leq \lambda < \infty$	56
5	Efeito de reorientação molecular sobre a corrente de uma célula nemática	60
5.1	Considerações gerais: caso ideal	60
5.2	Célula nemática	63
5.3	Circuito Elétrico	66
6	Medida de corrente e caracterização dielétrica de um nemático	73
6.1	Noções gerais	73
6.2	Circuitos elétricos equivalentes simples	75
6.3	Circuito elétrico equivalente efetivo	77
6.4	Papel da resistência externa na medida da corrente	79
6.5	Comparação com dados experimentais	85
7	Conclusões	89

Capítulo 1

Introdução

A descoberta dos cristais líquidos ocorreu há cerca de cento e cinquenta anos; no entanto, sua importância foi compreendida somente uns cem anos mais tarde. Por volta de 1850, o químico Heintz, que estava estudando gorduras naturais, observou que quando aquecia *estearina* esta ficava nebulosa a uma temperatura de 52°C , e completamente opaca em 58°C , e tornava-se clara em $62,5^{\circ}\text{C}$ [1]. Aquelas observações são similares às outras realizadas quarenta anos mais tarde, conduzindo à descoberta dos cristais líquidos.

Em 1854, os cientistas europeus Rudolf Virchow, Mettenheimer e Valentin observaram que as fibras nervosas que estavam estudando, as quais formavam uma substância fluida quando deixadas em água, exibiam um comportamento estranho quando vistas utilizando luz polarizada [1]. Naquele tempo, eles acreditavam que líquidos não poderiam exibir tal comportamento na presença de luz polarizada, e ainda a substância claramente não era um sólido. Eles não pensaram que estavam diante de um estado diferente da matéria; no entanto, foram atribuídas a eles as primeiras observações de cristais líquidos.

Em 1877, o físico alemão Lehmann [Fig. 1.1 (esquerda)], um especialista em cristais, desenvolveu um microscópio de luz polarizada equipado com um sistema de aquecimento para investigar as transições de fase de várias substâncias [2]. Ele encontrou que algumas substâncias (principalmente as orgânicas) mudavam o seu aspecto de um líquido claro para um nebuloso antes da cristalização. Lehmann verificou que na fase em que o líquido era turvo a substância era um líquido homogêneo, mas que o seu comportamento na presença de uma luz polarizada era igual ao comportamento de um cristal. No entanto, não pensou que o líquido nebuloso era na realidade um novo estado da matéria, mas pensou que estava observando uma transição de fase imperfeita do líquido para o sólido.

A despeito desses resultados apresentados, a descoberta dos cristais líqui-

dos é comumente atribuída ao químico austríaco Reinitzer [Fig. 1.1 (direita)]. Em 1888, F. Reinitzer notou que o benzoato de colesterila a $145,5^{\circ}\text{C}$ não apresentava um ponto nítido de fusão, mas tornava-se um fluido turvo, passando para um fluido transparente apenas a $178,5^{\circ}\text{C}$. Reinitzer chamou essa fase intermediária de mesofase. Reinitzer, ciente dos trabalhos de Lehmann e reconhecendo algumas conexões com o seu trabalho, enviou-lhe algumas amostras e pediu que fizesse maiores investigações. Lehmann convenceu-se de que o líquido nebuloso tinha um tipo original de ordem e eventualmente ele pensou que fosse um novo estado da matéria o qual ele chamou cristal líquido.

Nos anos seguintes, dois químicos alemães, Gattermann e Ritschker [3], que produziram o primeiro cristal líquido sintético, p-axoxyanisole (PAA), supriram Lehmann com uma série de substâncias líquido-cristalinas para analisar e este observou que alguns cristais líquidos comportavam-se diferentemente de outros (aquelas fases distintas são conhecidas atualmente como nemática e esmética). Lehmann também notou que um cristal líquido em contato com uma superfície sólida reorienta-se para uma certa direção. Esta observação foi de grande importância quando a primeira aplicação de cristais líquidos em *display* foi realizada.



Figura 1.1: Otto Lehmann (1855-1922) (esquerda) e Friedrich Richard Kornelius Reinitzer (1857-1927) (direita), pioneiros no estudo de cristais líquidos.

Na década de 1920, com a ajuda de um microscópio simples, G. Friedel conseguiu compreender o arranjo espacial de moléculas que ele não pôde distinguir (elas têm de 20 a 40 Å de comprimento). A partir da observação de algumas linhas com alguns décimos de milímetros de comprimento, G. Friedel deduziu a estrutura dos esméticos. Novamente isso se passa na escala de alguns angstroms. Em 1922, G. Friedel publicou um trabalho em que

descreve as diferentes fases de um cristal líquido. As linhas observadas no cristal líquido por meio do microscópio são defeitos na estrutura, os quais representam mudanças drásticas na direção da orientação. Também concluiu que os esméticos têm uma estrutura em camadas. Sugeriu ainda que os cristais líquidos podem ser orientados por um campo elétrico, o que é ainda hoje um tópico de grande interesse.

A partir de 1922, uma base matemática para o estudo de cristais líquidos foi desenvolvida por Oseen [4], que estudou as propriedades elásticas dos cristais líquidos, Zöcher [5, 6], na Alemanha, que produziu um modelo contínuo, e Frank [7], na Inglaterra, que produziu a teoria contínua dos cristais líquidos.

O interesse em cristais líquidos diminuiu muito depois da segunda guerra mundial por várias razões. Uma razão importante é que naquele tempo os escritores dos livros textos de física não mencionavam a fase líquido-cristalina; por isso muitos cientistas não estavam nem mesmo conscientes da existência desses materiais. Outra razão é que muitas pessoas pensavam que todos os problemas importantes sobre cristais líquidos tinham sido resolvidos. No entanto, Ferguson, um pioneiro no desenvolvimento de *display* de cristais líquidos, sugeriu que a principal razão para a falta de interesse em cristais líquidos era a sua aparente falta de aplicação [1].

A situação começa a mudar em 1957 quando Brown, um químico americano, publicou um artigo revisando a fase líquido-cristalina [8], junto com o trabalho de Chistakoff, na União Soviética, e Gray, na Inglaterra. A partir daí, estava o interesse em cristais líquido renascido. Esses desenvolvimentos foram seguidos por uma formulação de uma teoria microscópica do cristal líquido por Maier [9] e Saupe [10].

Em 1968, os cientistas do RCA (*Radio Corporation of America*) mostraram que uma camada fina de cristal líquido é capaz de mudar de nebuloso para claro quando um campo elétrico é aplicado. Este foi o primeiro *display* de cristal líquido [1]. Alguns anos mais tarde os *displays* de cristal líquido foram usados em equipamentos operados com bateria, como por exemplo, relógios e calculadoras.

Hoje, os cristais líquidos aparecem em muitas aplicações; no entanto, a mais comum é ainda o *display* de cristal líquido na presença e ausência de um campo elétrico. Os *displays* de cristal líquido são usados em muitos aparelhos de uso diário, incluindo TVs e telas de computador, telefone celular, câmeras, relógios, calculadoras e muitos outros aparelhos. Outra importante aplicação dos cristais líquidos é em termômetros. Alguns cristais líquidos alteram a sua cor quando variamos a temperatura; conseqüentemente, pela mistura de diferentes componentes um instrumento pra medir temperatura num certo intervalo pode ser construído. Tirando vantagem desta propriedade, aplicações

importantes e práticas têm sido desenvolvidas em diversas áreas, tais como medicina e eletrônica. Por exemplo, instrumentos de cristal líquido podem ser fixados à pele para mostrar um mapa da temperatura. Isso pode ser útil por causa de frequentes problemas de saúde, como o câncer, que tem uma diferença de temperatura ao redor do tecido. Além dessas duas principais aplicações, cristais líquidos têm uma variedade enorme de outros usos [11].

Nesses materiais líquido-cristalinos, moléculas ou agregados de moléculas podem apresentar arranjos estruturais com ordem translacional, orientacional ou ambas. Neste sentido, a denominação de cristais líquidos para essas mesofases advém do fato de elas possuírem propriedades de um líquido, como fluidez, e de cristais, como ordenamento molecular.

Os cristais líquidos apresentam anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes à de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. São classificados em mesofases essencialmente pela sua simetria e grau de ordenamento. Essas mesofases líquidos-cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas de cristais líquidos apresentam, por meio das simetria de translação e rotação. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas, aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade [12].

Os materiais que apresentam mesofases líquido-cristalinas se dividem em duas categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes na transição de fase: os termotrópicos e os liotrópicos. Essas características dos cristais líquidos serão apresentadas no capítulo 2, o qual trata da descrição geral das fases e também da ordem orientacional em meios nemáticos.

O objetivo do capítulo 3 é o de construir uma teoria que dê conta de como é descrita a orientação molecular de um cristal líquido nemático. Por essa razão, a construção da energia elástica dos nemáticos é feita com um certo detalhe e um exemplo de como as constantes elásticas podem ser medidas também é apresentado. Além disso, faremos também um breve comentário sobre a constante elástica K_{13} . Esta constante está ausente na teoria elástica de Frank; sendo assim, torna-se necessário o uso de outra teoria, que também será lembrada aqui, a teoria de Nehring-Saupe, no âmbito da qual surge tal constante.

No capítulo 4, introduziremos o método pseudomolecular; esse modelo molecular permite estabelecer uma conexão entre as constantes elásticas (propriedade macroscópica) e a interação intermolecular responsável pela fase nemática do cristal líquido (de natureza microscópica). Fazemos inicialmente uma introdução ao método, com uma ressalva sobre as suas limitações. Em seguida, aplicamos o método a uma interação do tipo quadrupolar em aproximação elipsoidal para o volume molecular e para o chamado "volume de

interação" obtendo o comportamento das constantes elásticas.

Estabelecidas, então, as condições para a orientação, os efeitos do campo elétrico sobre a orientação molecular são analisados. Inicialmente, o efeito da reorientação molecular sobre o sinal da corrente em uma célula nemática é investigado na situação de ancoramento forte (capítulo 5). Ali, a célula nemática é tratada como um circuito elétrico simples, formado por um resistor R em paralelo com uma capacitância C . A corrente fluindo por esse circuito é calculada na presença de uma tensão aplicada que varia linearmente com o tempo. Demonstra-se, então, a existência de um pico na corrente. Esse pico ocorre quando o valor da tensão aplicado supera o chamado valor crítico para a transição de Fréedericksz.

No capítulo 6, circuitos elétricos equivalentes mais sofisticados são usados para se determinar a corrente elétrica na amostra líquido-cristalina. Particular destaque é dado ao papel da resistência externa no sinal da corrente. Este tipo de circuito e a sua análise são usados para se determinarem propriedades dielétricas de filmes poliméricos que recobrem os eletrodos que limitam a célula nemática.

O último capítulo é dedicado a algumas conclusões e a discussão de perspectivas para a continuidade da análise desenvolvida neste trabalho.

Capítulo 2

Características fundamentais dos cristais líquidos

Apresentaremos, neste capítulo, as principais características dos cristais líquidos. Serão mostradas as duas classes de cristais líquidos: termotrópicos e liotrópicos. Atribuiremos uma maior atenção aos cristais líquidos termotrópicos, em especial aos nemáticos.

2.1 Descrição geral das fases

Em geral, no ensino fundamental e médio, aprendemos que a matéria existe em três estados: sólido, líquido e gasoso.

Na fase sólida, os átomos ou moléculas estão arranjados rigidamente em torno de uma posição fixa, isto é, os átomos estão próximos uns dos outros e formam um conjunto rígido. Os sólidos são frequentemente "anisotrópicos": suas propriedades variam conforme a direção segundo a qual as medimos. Por exemplo, a velocidade do som é diferente segundo a direção de propagação. Nos cristais (uma forma "ideal" de sólido), os átomos estão dispostos regularmente. A anisotropia do cristal vem do empilhamento ordenado dos átomos. Neste estado, as moléculas não possuem energia térmica suficiente para vencer as forças de atração presentes no interior do material. Consequentemente, os sólidos possuem forma bem definida e são difíceis de deformar.

Ao aumentar a temperatura do sólido, fazemos sua energia cinética aumentar; sendo assim, as moléculas conseguem vencer as forças de atração intermoleculares, de intensidade alta, presentes na fase sólida e, com isso,

as moléculas, que antes ocupavam posições fixas, agora podem vagar entre as demais moléculas do sistema: obtemos então a fase líquida. Devido a essa mobilidade das moléculas, os líquidos são facilmente deformáveis e possuem a tendência de adquirir a forma do recipiente que os contém. Podemos deformá-los facilmente com forças muito menores das que necessitaríamos para a fase sólida, porém a densidade deles é muito próxima da correspondente fase sólida. Eles são "isotrópicos": suas propriedades não variam, qualquer que seja a direção da medida. Nos líquidos as moléculas não estão fixas, mas em constante movimento (decorrente da agitação térmica). Os líquidos são "desordenados".

Finalmente, na fase gasosa, as posições das moléculas não têm nenhuma correlação entre si: a energia térmica é alta comparada com a energia potencial que existe entre elas e, por esse motivo, o gás ocupa todo o volume que o contém. Os gases também são "desordenados", e suas moléculas estão muito mais afastadas umas das outras do que as dos líquidos. A densidade dos gases é tipicamente da ordem de mil vezes menor do que a dos líquidos. As forças intermoleculares são muito fracas. As únicas forças importantes são as que ocorrem durante um choque entre as moléculas.

Esta classificação é demasiado resumida, sendo que somente as propriedades mecânicas da matéria são levadas em conta. Com o avanço da ciência, novos compostos e/ou novas fases são relatados com frequência na literatura [13, 14, 15]. Dessa forma, atualmente, emprega-se uma definição mais rigorosa que leva em conta a disposição das moléculas no sistema. Nesta nova definição, um líquido é um sistema em que não há ordem molecular de longo alcance de espécie nenhuma e por cristal entende-se um sistema em que os constituintes estejam dispostos periodicamente nas três direções do espaço.

Em particular, certos materiais orgânicos não mostram uma transição direta do sólido para o líquido, mas sim uma cascata de transições envolvendo o aparecimento de novas fases; estes estados intermediários da matéria recebem a denominação de cristais líquidos. O termo cristal líquido significa um estado de agregação, o qual é intermediário entre o sólido cristalino e o líquido amorfo. Como uma regra, uma substância nesse estado é fortemente anisotrópica em algumas de suas propriedades (comportamento típico de um sólido) e ainda exibe um certo grau de fluidez (comportamento típico de um líquido), que em alguns casos pode ser comparado àquele de um líquido ordinário. Uma das primeiras observações de comportamento líquido-cristalino ou mesomórfico foi feita por Reinitzer [16] e Lehmann [17]. Hoje em dia conhecemos vários milhares de componentes que apresentam a fase líquido-cristalina. Uma necessidade essencial para ocorrer o mesomorfismo é que as moléculas possuam forma anisotrópica, tal como um bastão ou um disco.

Dependendo da estrutura molecular, o sistema pode passar por uma ou mais fases intermediárias antes de passar para a fase do líquido isotrópico [18]. Na figura (2.1), temos uma ilustração da passagem da fase sólida para a líquida; entre elas temos a fase líquido-cristalina.

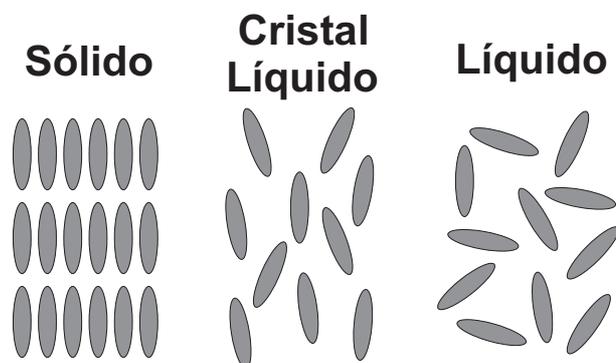


Figura 2.1: Ordenamento das fases.

Transições para aqueles estados intermediários podem ser obtidos por processos térmicos (cristal líquido termotrópico) ou por influência do solvente (cristal líquido liotrópico) [18]. Na sequência veremos esses dois processos, bem como suas principais fases [19].

2.2 Classes dos cristais líquidos

Em geral, os cristais líquidos são subdivididos em dois tipos bem conhecidos: a classe dos liotrópicos e a dos termotrópicos. A seguir, expressaremos como ocorre a transição de fase em cada classe, suas características, sua composição química, sua concentração e quais suas principais fases.

2.2.1 Classe liotrópica

Nessa classe de cristal líquido, a maneira de induzir a transição de fase é tanto por meio da "variação da temperatura" quanto pela variação da "concentração do composto". Os cristais líquidos liotrópicos são compostos de dois ou mais componentes. Geralmente, são sistemas constituídos por uma mistura de solvente com moléculas anfifílicas (grupo de átomos que têm afinidade elétrica com o solvente). Essas moléculas possuem cabeça

hidrofílica (que é atraída pela água) e possuem uma cadeia carbônica hidrofóbica (que é repelida pela água). Um exemplo familiar de tais sistemas é o sabão em água. Na Fig. 2.2, mostramos uma representação esquemática de tal fase, mas temos outras formas de arranjo [18].

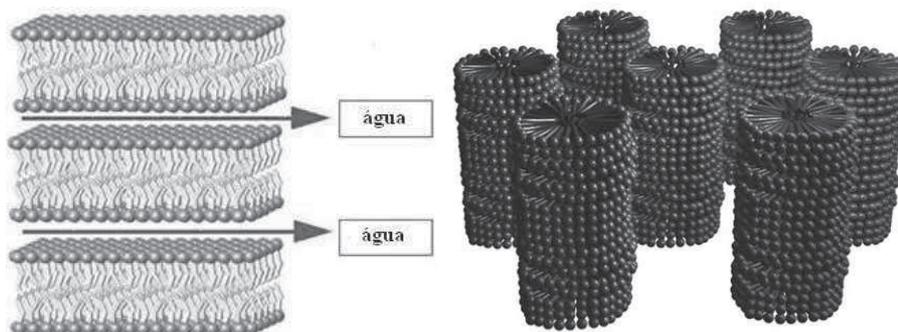


Figura 2.2: Fase lamelar e hexagonal do sabão.

Na fase lamelar, a água é ensanduichada entre a cabeça polar das camadas adjacentes, enquanto a cauda, formada por ligações de carbono, é apolar [18].

Os cristais líquidos liotrópicos apresentam as seguintes mesofases: *nemática cilíndrica* (exibe uma ordem orientacional das moléculas em forma de cilindros, onde estas tendem a ser paralelas ao eixo diretor \mathbf{n}), *fase nemática discótica* (exibe uma ordem orientacional das moléculas em forma de disco, onde estas tendem a ser paralelas ao eixo diretor \mathbf{n}). A *fase hexagonal*¹, caracterizada por uma elevada concentração de solução, em que as moléculas anfifílicas, de forma cilíndrica, formam uma estrutura hexagonal (ver Fig. 2.2), *fase cúbica* caracterizada por uma menor concentração de solução que a "hexagonal", em que as moléculas formam uma estrutura cúbica² (ver Fig. 2.3). Nessa fase as camadas são dobradas de maneira que formem unidades esféricas, a cabeça polar ficando sobre a superfície da esfera e a cauda no interior. As unidades esféricas formam um arranjo cúbico de face centrada, a água preenche os espaços entre as esferas. E a *lamelar*³, caracterizada por uma baixa concentração de solução, na qual as moléculas formam uma bicamada preenchida por solvente (ver Fig. 2.2).

¹http://barrett-group.mcgill.ca/teaching/liquid_crystal/LC05.htm

²<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/3/3f/MICELLARCUBIC1.JPG>

³<http://atom.physics.calpoly.edu/%7Ejfernsler/Research/Biophysics-/BiophysResearch.html>

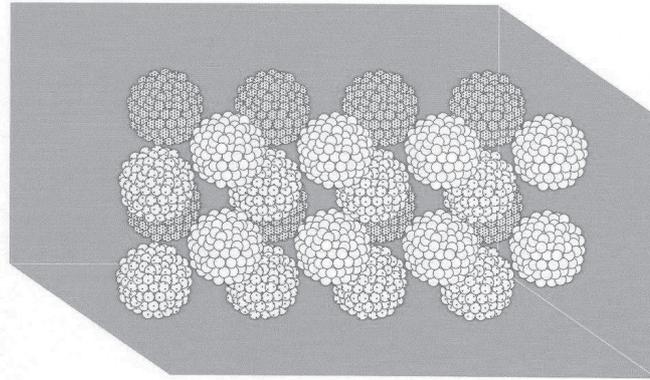


Figura 2.3: Fase cúbica de corpo centrado.

2.2.2 Classe termotrópica

Um cristal líquido pertence a esta classe quando a maneira de induzir uma transição de fase é por meio da "variação de temperatura". Os cristais líquidos termotrópicos são formados por moléculas orgânicas com estrutura geométrica alongada. Suas aplicações, do ponto de vista tecnológico, são importantes na fabricação de sensores de pressão e temperatura, e também em mostradores digitais eletro-ópticos. Os cristais líquidos termotrópicos apresentam três mesofases: fase *nemática*, fase *colestérica* e fase *esmética*. Maiores detalhes de cada uma dessas fases serão visto na próxima seção.

2.3 Fases líquido-cristalinas (termotrópico)

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

2.3.1 Nemático

Em um líquido isotrópico, as moléculas estão livremente dispostas em todas as direções do espaço, não há ordem posicional. É esta desordem que torna o fluido isotrópico. Por outro lado, em um cristal líquido nemático, as características mais notáveis são:

1) ordem orientacional de longo alcance, isto é, as moléculas tendem a alinhar-se paralelamente umas às outras;

2) ausência de correlação entre as posições dos centros de massa das moléculas, isto é, a fase é fluida.

As moléculas, na fase nemática, estão em média alinhadas com um eixo paralelo, definindo, do ponto de vista macroscópico, uma direção preferencial. A direção local de alinhamento é descrita, em geral, por um vetor unitário $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, conhecido como o diretor da fase. Ele indica, a cada ponto, qual a direção preferencial das moléculas. Nos nemáticos, sempre se constata que \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ (não são moléculas polares) são equivalentes. As moléculas constituintes do nemático precisam ser aquirais, isto é, cada molécula precisa ser idêntica à sua imagem no espelho, ou um sistema racêmico (1:1), onde temos uma mistura de espécies esquerdas e direitas [13]. Na Fig. 2.4, temos um diagrama que representa o cristal líquido nemático. Com um microscópio de luz polarizada podemos observar um padrão característico, ou textura, numa camada líquido-cristalina fina. Tais texturas podem ser usadas para caracterização, porque alguns fatores dependem da simetria (nemáticos, esmétricos) da fase considerada [20]. Temos um exemplo de textura observada em laboratório com uso da técnica de microscopia de luz polarizada⁴ na Fig. 2.4.

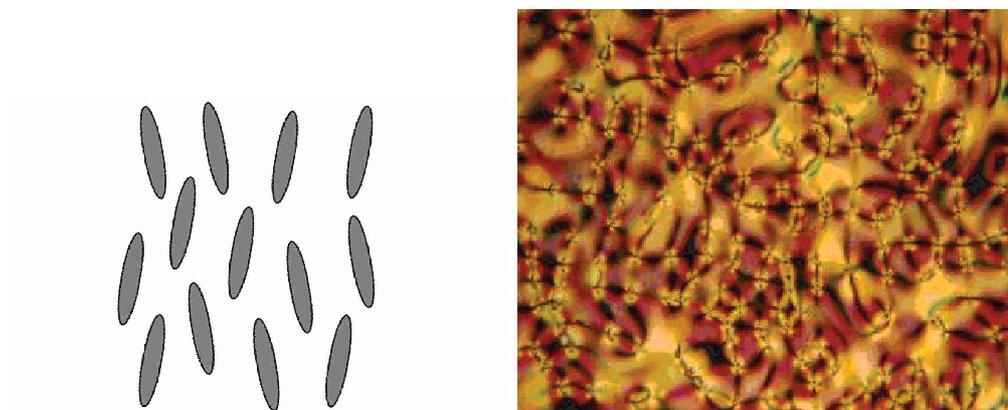


Figura 2.4: Diagrama representando o cristal líquido nemático e sua textura.

⁴<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/mralcant/AboutLC.html>

2.3.2 Colestérico

Apesar de o colesterol não formar cristal líquido, alguns de seus derivados químicos o fazem e recebem essa denominação. As moléculas estão dispostas em camadas e ordenadas em direções ligeiramente diferentes. Este tipo de cristal líquido apresenta cores fortes que podem ser alteradas sob ação de temperatura, pressão, campo elétrico e magnético.

Para obtermos um cristal líquido colestérico, dissolvemos moléculas quirais em um nemático. Localmente, um colestérico é semelhante a um nemático, tem um diretor preferencial \mathbf{n} , mas numa escala mais ampla vemos que o diretor \mathbf{n} segue uma hélice em modo tal que a estrutura do colestérico seja periódica (isto é, espacialmente periódica). Nesse sentido, o nemático seria um colestérico com período zero. Nessa fase, a energia da torção é pequena quando comparada com a energia de alinhamento das moléculas. Na Fig. 2.5 temos exemplo da textura de um colestérico⁵.

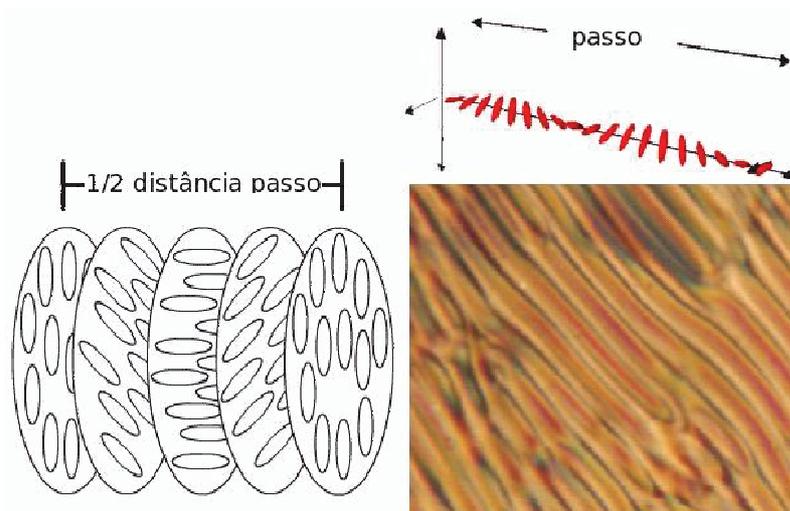


Figura 2.5: Textura de cristal líquido colestérico.

2.3.3 Esmético

Para cristais líquidos esméticos, temos ordem posicional em uma das três dimensões, o sistema pode ser visto como um conjunto bidimensional de camadas líquidas, sobrepondo-se umas às outras com um espaçamento bem

⁵<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/mralcant/AboutLC.html>

definido [13]. Não há nenhuma correlação entre as camadas, podendo uma deslizar sobre a outra. Os sabões possuem essa estrutura, daí o termo "esmétrico", do grego *smēktikos*, sabão.

No interior de uma camada as moléculas estão bastante paralelas entre si e formam um líquido em duas dimensões: as moléculas aí ficam aprisionadas mas guardam a liberdade de se deslocarem sob a influência da agitação térmica. Os centros das moléculas estão distribuídos sem ordem.

Os três principais tipos de esmétricos são: os esmétricos A, os esmétricos C e os esmétricos hexagonais [13]. Consideraremos somente a fase esmétrica A. Nessa fase, há também uma ordem translacional que implica uma estrutura em camadas. Em outras palavras, há um ordenamento posicional de longo alcance em uma dimensão. Os centros das moléculas estão, em média, ordenados em camadas. Em geral, se não considerarmos o fenômeno das fases reentrantes, temos, ao aumentar a temperatura, a seguinte sequência de fases [19]:

Sólido → **Esmétrico** → **Nemático** → **Isotrópico**

Como nos nemáticos, as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes para esmétricos [13]. Na principal família dos esmétricos, os esmétricos A, as moléculas estão perpendiculares aos planos. Os cristais líquidos são anisotrópicos: suas propriedades são diferentes se determinadas paralelamente ou perpendicularmente às camadas. Na Fig. 2.6 temos a textura de um esmétrico⁶.

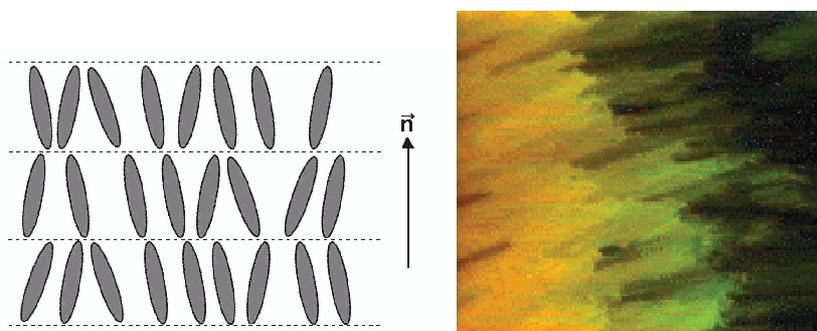


Figura 2.6: Diagrama e textura de um cristal líquido esmétrico.

⁶<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/mralcant/AboutLC.html>

2.4 Ordem orientacional em meios nemáticos

Para que possamos estudar a orientação molecular em meios nemáticos, torna-se indispensável o estabelecimento de um modelo de simetria e de comportamento para essas moléculas. Como vimos, nas seções anteriores, as moléculas de um cristal líquido nemático têm a forma alongada, como se fossem bastões rígidos. Assim, é perfeitamente possível abordar esse caso como possuindo uma simetria cilíndrica, em que os centros de massa das moléculas estão dispostos aleatoriamente, mas mantêm um grau relevante de alinhamento. Abordaremos, nessa seção, o parâmetro de ordem que pode ser definido para descrever o grau de ordenamento nesses cristais líquidos nemáticos, tanto macroscópica quanto microscopicamente.

2.4.1 Parâmetro de ordem escalar

Para estudar a ordem microscópica, vamos tomar as moléculas dos cristais líquidos nemáticos, caracterizando simetria cilíndrica, com o diretor \mathbf{n} coincidindo com o eixo z no sistema cartesiano [28].

Assim sendo, vamos definir f como uma função de distribuição, de modo que $f(\theta, \phi) d\Omega$ nos dê a probabilidade de encontrar moléculas na direção (θ, ϕ) em função de um determinado ângulo sólido. Mas como já foi dito, a fase nemática possui uma simetria cilíndrica e, por isso,

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

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

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

Note que $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$ não está de acordo com a equivalência mencionada. Por esse motivo, não é possível relacionar o parâmetro de ordem da fase em que o sistema se encontra com seu caráter dipolar. Dessa forma, é necessário definir esse parâmetro a partir das características quadrupolares do meio. Nesse sentido,

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

consegue definir a média de alinhamentos das moléculas. S é conhecido como parâmetro de ordem escalar e é empregado na abordagem microscópica

dos problemas de ordenamento em meios nemáticos. O símbolo $\langle \dots \rangle$ representa a média estatística.

Ao analisarmos a ordem orientacional em meios nemáticos, sabemos que para $\theta = 0$, uma única direção será provável, isto é, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, o que usado na Eq. (2.2) implica que o parâmetro de ordem $S = 1$, representando uma orientação perfeita.

Entretanto, o resultado é bem diferente quando analisamos amostras isotrópicas. Nesse caso, as moléculas podem estar orientadas em qualquer direção e, portanto,

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

em que $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ é o elemento do ângulo sólido, ou seja,

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

Com a introdução desse resultado na Eq. (2.2), temos $S = 0$, que representa a completa desordem orientacional, caracterizando a fase isotrópica.

2.4.2 Parâmetro de ordem macroscópico

Como já sabemos, cristais líquidos são substâncias anisotrópicas. Por isso, empregaremos tensores para representar grandezas físicas como índice de refração e susceptibilidade magnética ou dielétrica. Por outro lado, para termos uma quantidade macroscópica que relacione o grau de ordem na orientação molecular, devemos escrever um parâmetro de ordem que se anule na fase isotrópica. Consideremos, então, o tensor

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

em que o tensor susceptibilidade magnética χ_{mn} é definido por

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

com χ_\perp e χ_\parallel referindo-se às direções perpendiculares e paralelas ao eixo de simetria e δ_{mn} é a delta de Kronecker [28].

Visto que

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

podemos obter imediatamente cada termo de Q . Por exemplo

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

em que podemos definir $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = \delta_{\chi}$ como a anisotropia da permissividade dielétrica. Isso se aplica aos demais termos de Q ; logo, temos

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

Temos agora uma nova forma de representar a Eq. (2.3), ou seja, ela pode ser escrita como

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

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

É conveniente também definir um parâmetro de ordem que pode alcançar um valor máximo. Nesse sentido, passamos a escrever Q como

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

sendo \bar{Q} uma constante de normalização, que também é conhecida como o inverso do valor máximo da anisotropia. Podemos escrever, então, o tensor de outra forma

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

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

Podemos ainda relacionar o parâmetro de ordem microscópico (escalar) com o de ordem macroscópico (tensorial). Assim, podemos reescrever o tensor (2.8) como

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

em que n_m representa a m -ésima componente do diretor e δ_{mn} é a delta de Kronecker. Isso é possível porque podemos relacionar a susceptibilidade magnética macroscópica com a susceptibilidade magnética molecular por meio de aproximações adequadas.

Depois de termos visto as características principais dos cristais líquidos e, estabelecido o parâmetro que descreve seu ordenamento, investigaremos as propriedades elásticas dos cristais líquidos. Como a energia elástica tem um papel central nesse estudo, faz-se necessária sua obtenção. Dessa forma, no próximo capítulo, obteremos a energia elástica com ênfase em sua aproximação mais importante, a energia elástica de Frank.

Capítulo 3

Teoria elástica dos cristais líquidos

Na investigação das propriedades elásticas de cristais líquidos, a energia elástica ocupa um papel central. Será mostrada, a seguir, sua aproximação mais importante, a energia elástica de Frank e também um comentário sobre a energia elástica de Nehring-Saupe, por meio da qual obteremos a constante K_{13} . Faremos também uma breve introdução sobre as constantes elásticas com vistas ao aspecto experimental de sua determinação. Este estudo é útil, entre outras coisas, como critério de comparação com o cálculo analítico das constantes elásticas que desenvolveremos no próximo capítulo.

3.1 Teoria elástica de Frank

Como consideração inicial fazemos o parâmetro de ordem escalar ser espacialmente dependente, e assim obtemos uma expressão para a densidade de energia elástica de um cristal líquido nemático em termos da primeira derivada espacial do diretor [21, 22], ou seja, em termos da quantidade

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

Se o diretor for independente da posição, o meio não é distorcido e, neste caso, a densidade de energia elástica é mínima, e será indicada aqui por f_0 . Caso o meio seja distorcido, aparecerá uma densidade de energia elástica indicada por f , com o diretor sendo uma função vetorial não constante $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. No que segue, vamos admitir que a primeira derivada espacial de $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ seja

suficiente para descrever o estado distorcido, ou seja,

$$f = f(n_{i,j}). \quad (3.1)$$

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

$$f(n_{i,j}) = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots \quad (3.2)$$

Em (3.2) introduzimos a convenção de soma sobre índices repetidos e f_0 refere-se à densidade de energia do estado não-deformado (estado de referência). Além disso, usaremos as quantidades

$$\begin{aligned} L_{ij} &= \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0, \\ K_{ijkl} &= \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0, \end{aligned} \quad (3.3)$$

que são chamados de tensores elásticos, o subscrito 0 indica que as derivadas são calculadas em relação ao estado não-distorcido. Reescrevendo a Eq. (3.2), em termos desses tensores, temos

$$\begin{aligned} f(n_{i,j}) &= f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \\ &= f_0 + f_1 + f_2, \end{aligned} \quad (3.4)$$

em que $f_1 = L_{ij} n_{i,j}$ e $f_2 = K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} / 2$.

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

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \varepsilon_{kij}, \quad (3.5)$$

em que L_1 , L_2 e L_3 são constantes desconhecidas. Como se trata de um meio nemático, as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes, f deve ser invariante frente a essa operação de troca de sinal de \mathbf{n} , ou seja, a Eq. (3.2) tem que ser par em \mathbf{n} . Portanto, $L_1 = L_2 = 0$. Assim,

$$L_{ij} = L_3 n_k \varepsilon_{kij} \quad (3.6)$$

e sabendo que $\nabla \times \mathbf{A} = \varepsilon_{kij} \hat{e}_i \nabla_j A_k$, temos

$$L_3 n_k \varepsilon_{kij} \nabla_j n_i = -L_3 n_k (\nabla \times \mathbf{n})_k = -L_3 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}). \quad (3.7)$$

O coeficiente L_3 é diferente de zero para os cristais líquidos colestéricos, pois nessa fase temos uma deformação espontânea no estado fundamental.

Dando continuidade à nossa análise geral de f , vamos decompor o tensor K_{ijkl} :

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) \\ &+ K_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ &+ K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

em que K_1, \dots, K_8 são constantes. Logo, usando (3.2), f_2 será reescrita como

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} n_{i,j} n_{k,l} \{ K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{k,l} + \\ &+ n_k n_l \delta_{i,j}) + K_3 n_i n_k \delta_{j,l} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_l \delta_{j,k} + n_j n_k \delta_{i,l}) + \\ &+ K_5 n_j n_l \delta_{i,k} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} \}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Visto que \mathbf{n} é um vetor unitário, ($n_i n_i = 1$), temos

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{2} n_i n_i \right) = \frac{1}{2} \left(n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} + \frac{\partial n_i}{\partial x_j} n_i \right) = 0$$

e, conseqüentemente,

$$n_i n_{i,j} = 0.$$

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

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2} (K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} + \\ &+ K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l}). \end{aligned} \quad (3.10)$$

A seguir, vamos na direção de escrever (3.10) em notação vetorial. Inicialmente, observamos que

$$\begin{aligned} K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} &= K_5 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_6 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \\ K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_7 n_{k,j} n_{k,j} \\ K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} &= K_8 n_{l,j} n_{j,l}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Portanto, tem-se

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

Além disso, usando as identidades

$$n_{k,j} n_{k,j} = n_{k,j} n_{j,k} + [\mathbf{n} (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2$$

e

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

obtém-se

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

ou, em forma mais compacta,

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2}(K_6 + K_7 + K_8)(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_7[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ &+ \frac{1}{2}(K_5 + K_7)[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ &- (K_7 + K_8)\nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Fazendo agora:

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

e substituindo em (3.12), obtemos a densidade de energia elástica de Frank

$$\begin{aligned} f_{Frank} &= \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ &+ \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ &- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Essa equação é o ponto de partida para o estudo das contribuições elásticas nos cristais líquidos. A Eq. (3.13) é a expressão de Frank para a densidade de energia elástica de um cristal líquido nemático deformado e foi proposta no ano de 1958. K_{11} , K_{22} , K_{33} e K_{24} são conhecidas como constantes elásticas de *splay*, *twist*, *bend* e *saddle-splay*, respectivamente. O último termo na expressão, por meio do teorema de Gauss, nos dá unicamente uma contribuição de superfície. A deformação *splay* (divergência) é o resultado de

um ancoramento planar com duas superfícies que formam um ângulo ϕ entre elas; a deformação *twist* (torção), que resulta de um ancoramento planar entre duas superfícies paralelas, mas que formam um ângulo θ entre seus eixos; deformação *bend* (flexão), que é resultado de um ancoramento homeotrópico com duas superfícies que também formam um certo ângulo ϕ . Essas constantes elásticas são positivas e têm a dimensão de energia por unidade de comprimento e são dependentes da temperatura. Além disso, são análogas às constantes elásticas de Hooke para meios anisotrópicos. Estas constantes elásticas tiveram seus valores medidos experimentalmente em épocas diferentes e também por autores diferentes. Para as duas amostras nematogênicas conhecidas, *MBBA* (*Methoxybenzilidene Butylaniline*) [23, 24, 25] e *PAA* (*p-azoxyanisole*) [26, 27], têm seus valores dados na tabela a seguir.

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

Tabela 3.1: Constantes elásticas para o *MBBA* [28].

Então, a densidade de energia elástica, proporcional ao quadrado da derivada espacial do diretor, depende unicamente das três constantes elásticas, que são positivas. Dessa forma, a densidade de energia elástica é dada por

$$\begin{aligned}
f &= f_0 - L(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})) + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \\
&+ \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \\
&- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})). \quad (3.14)
\end{aligned}$$

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

Tabela 3.2: Constantes elásticas para o PAA [28].

Além disso, na fase nemática, $L = 0$. As distorções de *splay*, *twist* e *bend* são mostradas na Fig. 3.1.

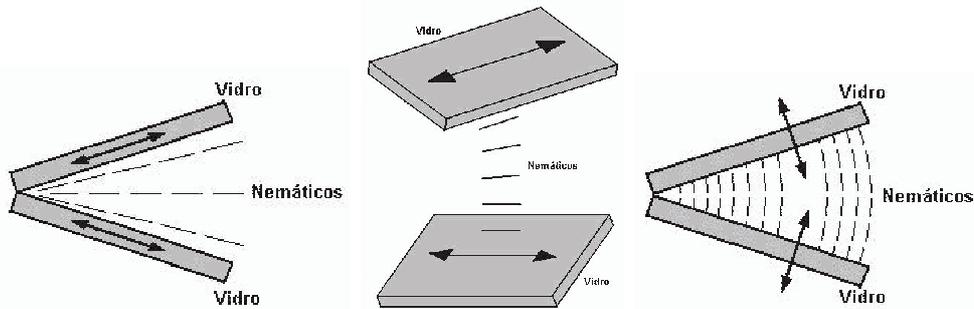


Figura 3.1: Deformações *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente [28].

3.2 O modelo de Nehring-Saupe

Como vimos, as propriedades elásticas dos cristais líquidos são, em geral, discutidas em termos da equação incompleta de Frank [7]. Sendo assim, torna-se necessário rediscutir a derivação dessa teoria; na teoria elástica de Frank não temos o aparecimento da constante K_{13} . O primeiro a derivar uma expressão com essa constante foi Oseen [29]. Mais tarde, Nehring e Saupe [30] propuseram que termos lineares da derivada segunda de \mathbf{n} na expansão da energia livre do nemático podem, em princípio, fazer contribuições da mesma ordem que termos quadráticos da derivada primeira, e propuseram a seguinte

expressão mais geral:

$$F = \frac{1}{2}\{K'_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K'_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + 2K_{13}[\nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}]\}, \quad (3.15)$$

em que $K'_{11} = K_{11} - 2K_{13}$ e $K'_{33} = K_{33} + 2K_{13}$.

As constantes de *splay* e *bend*, K_{11} e K_{33} , precisam ser reescaladas e, este procedimento não produz uma estimativa do valor absoluto de K_{13} . O termo $K_{13}[\nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}]$ também satisfaz à equação de Euler-Lagrange, isto é, não contribui para a configuração de equilíbrio do diretor no volume. Assim, K_{13} não pode ser medido por técnicas usuais. Sua influência sobre a configuração do diretor pode ser detectada unicamente se o ancoramento na superfície é fraco. Contudo, Oldano e Barbero [31] apontaram que há uma dificuldade matemática na estimativa de seu valor. Admitindo que θ , o ângulo diretor, e $d\theta/dz$ são variáveis independentes no contorno, eles mostraram que o problema variacional não tem uma solução correspondente para o termo K_{13} . Isto conduz a uma variação descontínua de θ nos contornos, em contradição aos princípios básicos da teoria contínua. A inclusão de ordem elástica mais alta e termos de superfície podem talvez devolver uma variação contínua de θ [32], mas pouco é conhecido, atualmente, sobre aquela constante adicional. Por outro lado, Hinov [33] argumentou que a solução contínua é possível se θ , $d\theta/dz$ e suas variações são tratadas como funções dependentes.

Uma determinação de K_{13} é de algum interesse, já que esta constante pode tomar lugar em certas situações especiais como, por exemplo, na medida do coeficiente flexoelétrico de um nemático [34]. Tentativas têm sido feitas para estimar K_{13} experimentalmente, usando amostras que são fracamente ancoradas em um ou ambos os contornos. Como uma ilustração do princípio envolvido, um experimento empregando uma célula híbrida alinhada com ancoramento homeotrópico fraco sobre uma das placas de vidro e ancoramento homogêneo forte sobre a outra pode ser usado. Em tal célula, o diretor faz um ângulo θ pequeno em relação à normal num ancoramento de superfície fraco. Um campo magnético \mathbf{H} é então aplicado perpendicularmente às placas para mudar o perfil do diretor. O ângulo θ é medido pelo método óptico como uma função de \mathbf{H} , e o valor de K_{13} extraído da equação de balanceamento de torque de superfície (admitindo que a solução de Euler-Lagrange seja válida na superfície da amostra). O valor encontrado é $(9 \pm 4) \times 10^{-7} \text{ dyn}$ para o *p-cyano-p'-heptyl-phenyl-cyclohexane* em 25°C . Tendo em vista as dificuldades referidas anteriormente, isto pode unicamente ser tomado como um valor efetivo aproximado, o qual pode ter contribuições de outros termos influenciando a configuração do diretor na superfície. A possível existência de um estado de *splay* espontâneo num filme suspenso livre quando K_{13} é

suficientemente grande e a espessura do filme suficientemente pequena foi investigado em [35, 36]. De qualquer modo, a constante K_{13} tem-se revelado um pouco mais problemática do que as demais e ainda é objeto de controvérsia. Nós a mencionamos neste trabalho pois ela será determinada no próximo capítulo, por meio do método pseudomolecular.

3.3 Transição de Fréedericksz

A transição de Fréedericksz nada mais é do que o efeito da mudança da orientação do diretor de um nemático sob a ação de um campo elétrico ou magnético. Foi inicialmente observada por Fréedericksz e Zolina no ano de 1933 [37]. A transição de Fréedericksz está relacionada com as constantes elásticas do material, com a espessura da célula de cristal líquido, com o campo elétrico e com a intensidade da energia de ancoramento da superfície. O método mais simples de medir as constantes elásticas de um cristal líquido nemático é pelo estudo das deformações devidas a um campo magnético externo. A geometria deve ser escolhida de forma que o efeito orientacional do campo conflite com aquele da superfície em contato com o cristal líquido. A seguir mostraremos o desenvolvimento da teoria estática de tais deformações [18].

Primeiramente, temos que a energia livre de Gibbs do sistema é composta por:

(A) Densidade de energia elástica livre do volume: energia elástica de Frank (ver Eq. (3.13))

$$f_{Frank} = \frac{1}{2} \{ K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \}. \quad (3.16)$$

O diretor \mathbf{n} é dado por

$$\mathbf{n} = \cos \theta \mathbf{i} + \sin \theta \mathbf{k},$$

em que $\theta = \theta(z)$ é o ângulo de inclinação do diretor. Realizando os cálculos com esse \mathbf{n} , obtemos para a energia elástica de Frank a seguinte equação (caso de célula unidimensional)

$$f_{Frank} = \frac{1}{2} (K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2. \quad (3.17)$$

Se fizermos $K_{11} = K_{33} = K$ (aproximação de uma única constante elástica), obteremos

$$f_{Frank} = \frac{1}{2} K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2. \quad (3.18)$$

(B) Densidade de volume da energia livre do campo elétrico

$$\begin{aligned} f_{elet} &= -\frac{1}{2} \epsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \\ &= -\frac{1}{2} E^2 \epsilon_a \text{sen}^2 \theta, \end{aligned} \quad (3.19)$$

com $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ sendo a anisotropia do tensor dielétrico [21].

(C) Densidade de superfície da energia livre de ancoramento é

$$\gamma_{anc} = \frac{1}{2} W \text{sen}^2 \theta_s, \quad (3.20)$$

com W sendo a intensidade de ancoramento ou, simplesmente, energia de ancoramento.

A energia elástica total de uma amostra de um dado material é obtida pela integração da densidade de energia elástica sobre todo o volume da amostra, levando em conta as contribuições de superfície. No caso mais simples, em que temos duas placas paralelas com espessura d , a energia total por unidade de área é dada por

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f(\theta, \theta'; z) dz + \gamma(\theta_1) + \gamma(\theta_2), \quad (3.21)$$

sendo que θ caracteriza a deformação, e $\theta' = d\theta/dz$ é equivalente ao tensor de deformação. Na Eq. (3.21), f é a densidade de energia elástica do volume, $\gamma(\theta_1)$ e $\gamma(\theta_2)$ são as densidades de energia de superfície, com $\theta_1 = \theta(-d/2)$ e $\theta_2 = \theta(d/2)$. O estado estável é aquele que minimiza a Eq. (3.21). Para encontrar essa solução que minimiza a Eq. (3.21) usaremos cálculo variacional.

Consideraremos primeiramente o problema padrão, em que θ_1 e θ_2 são fixados nos contornos. Isto corresponde ao caso em que as contribuições de superfície são muito grandes quando comparadas com a contribuição de volume na Eq. (3.21):

$$\gamma \gg \int_{-d/2}^{d/2} f(\theta, \theta'; z) dz. \quad (3.22)$$

O caso mais geral em que as duas contribuições são da mesma ordem também será analisado. Este representa o caso de ancoramento fraco, em que os valores de θ_1 e θ_2 dependem da distorção de volume [21].

3.3.1 Ancoramento forte

Vamos considerar, inicialmente, o caso em que temos um tratamento de superfície com ancoramento forte. A amostra nemática considerada é uma célula limitada por duas superfícies planas, localizadas em $z = \pm d/2$. Temos uma célula na forma de um *slab* de espessura d . Nessa situação, impomos à superfície uma direção preferencial de alinhamento planar. O campo é aplicado perpendicularmente ao diretor e às placas. Para essa geometria $\mathbf{n} = (\cos\theta, 0, \sin\theta)$ e $\mathbf{E} = (0, 0, E)$. Admitimos que tanto a superfície em $z = -d/2$ quanto aquela em $z = d/2$ possuem o mesmo tipo de ancoramento, sendo dado por

$$\theta(z = -d/2) = \Theta_1 \text{ e } \theta(z = d/2) = \Theta_2,$$

as quais são nossas condições de contorno.

Prosseguiremos nossos cálculos com a minimização da energia livre; assim sendo, F é um funcional dependente da função $\theta(z)$ e com limite de integração fixados. E considerando $\theta(z)$ um valor extremo de F , isso significa que se $\theta(z)$ dá à integral F um valor mínimo, então uma função nas vizinhanças faz com que F aumente. A definição de uma função vizinha pode ser feita como segue. Damos a todas as funções possíveis a representação paramétrica $\theta = \theta(\alpha, z)$ tal que, para $\alpha = 0$, $\theta = \theta(0, z) = \theta(z)$ é uma função que produz um extremo para F . Podemos então escrever

$$\theta(\alpha, z) = \theta(0, z) + \alpha\eta(z),$$

em que $\eta(z)$ é alguma função de z que tem uma primeira derivada contínua e se anula em $z = -d/2$ e $z = d/2$, pois a função $\theta(\alpha, z)$ tem que coincidir com $\theta(z)$ nos extremos, assim $\eta(-d/2) = \eta(d/2) = 0$.

Se fizermos, então, essa substituição, a integral F torna-se um funcional do parâmetro α

$$F(\alpha) = \int_{-d/2}^{d/2} f[\theta(\alpha, z), \theta'(\alpha, z); z] dz. \quad (3.23)$$

A condição para que a integral tenha um valor estacionário (isto é, um resultado extremo) é que F seja independente de α em primeira ordem ao longo do caminho que dá o extremo ($\alpha = 0$); ou, equivalentemente, que

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = 0, \quad (3.24)$$

para toda função $\eta(z)$.

Para determinar o resultado da condição expressa pela Eq. (3.24), realizamos a diferenciação da Eq. (3.23):

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-d/2}^{d/2} f(\theta, \theta'; z) dz \\ &= \int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \theta'}{\partial \alpha} \right) dz,\end{aligned}\quad (3.25)$$

com

$$\frac{\partial \theta}{\partial \alpha} = \eta; \quad \frac{\partial \theta'}{\partial \alpha} = \frac{d\eta}{dz},$$

o que nos permite reescrever a Eq. (3.25) na forma

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \eta(z) + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{d\eta}{dz} \right) dz. \quad (3.26)$$

O segundo termo no lado direito de (3.26) pode ser integrado por partes:

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{d\eta}{dz} \right) dz = \frac{\partial f}{\partial \theta'} \eta(z) \Big|_{-d/2}^{d/2} - \int_{-d/2}^{d/2} \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) \eta(z) dz \quad (3.27)$$

e o termo integrado se anula, pois $\eta(-d/2) = \eta(d/2) = 0$. Assim, a Eq. (3.25) torna-se

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial \alpha} &= \int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{\partial f}{\partial \theta} \eta(z) - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) \eta(z) \right] dz \\ &= \int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) \eta(z) dz.\end{aligned}\quad (3.28)$$

A integral da Eq. (3.28) agora aparece como sendo independente de α . Mas as funções θ e θ' , com relação às quais as derivadas de f são feitas, são ainda funções de α . Uma vez que $(\partial F / \partial \alpha)|_{\alpha=0}$ precisa se anular para o valor extremo e $\eta(z)$ é uma função arbitrária, o integrando da Eq. (3.28) tem que ser igual a zero para $\alpha = 0$. Dessa forma

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0, \quad (3.29)$$

a qual é a Equação de Euler-Lagrange, sendo agora θ e θ' as funções originais, independentes de α [38].

Voltando ao nosso problema, temos que, para o caso com ancoramento forte, a densidade de energia é obtida pela soma da densidade de energia elástica de volume com a densidade de energia elétrica. Logo

$$f = \frac{1}{2} K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} E^2 \epsilon_a \text{sen}^2 \theta. \quad (3.30)$$

A energia elástica é dada pela integral de f no intervalo de $-d/2 < z < d/2$, ou seja,

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{2} \left\{ K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - E^2 \epsilon_a \text{sen}^2 \theta \right\} dz. \quad (3.31)$$

Por meio da Equação de Euler-Lagrange, dada na Eq. (3.29), chegamos a

$$\theta'' + \frac{E^2 \epsilon_a}{K} \text{sen} \theta \cos \theta = 0. \quad (3.32)$$

Multiplicando essa expressão por θ' , obtemos

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{1}{2} (\theta')^2 + \frac{1}{2} \frac{E^2 \epsilon_a}{K} \text{sen}^2 \theta \right] = 0, \quad (3.33)$$

que, integrada, fornece:

$$\frac{1}{2} (\theta')^2 + \frac{1}{2} \frac{E^2 \epsilon_a}{K} \text{sen}^2 \theta = C, \quad (3.34)$$

onde C é uma constante de integração. Para encontrarmos o valor dessa constante, vamos dar uma olhada na célula nemática. No meio da célula teremos o ângulo máximo, o qual podemos obter quando aplicamos o potencial; chamamos esse ângulo de θ_M . Nesse ponto, $d\theta/dz = 0$. Podemos ver esse arranjo na Fig. 3.2, onde consideramos uma célula de cristal líquido nemático com ancoramento forte de espessura d . A fim de analisarmos a transição de Fréedericksz, aplicamos uma voltagem V à célula contendo o cristal líquido; essa voltagem provoca, a partir de um valor crítico, uma orientação no sentido do campo quando $\epsilon_a > 0$. Utilizando essas condições na Eq. (3.34) chegamos a

$$C = \frac{1}{2} \frac{E^2 \epsilon_a}{K} \text{sen}^2 \theta_M, \quad (3.35)$$

e, desse modo,

$$\theta' = \sqrt{\frac{\epsilon_a E^2}{K} (\text{sen}^2 \theta_M - \text{sen}^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3.36)$$

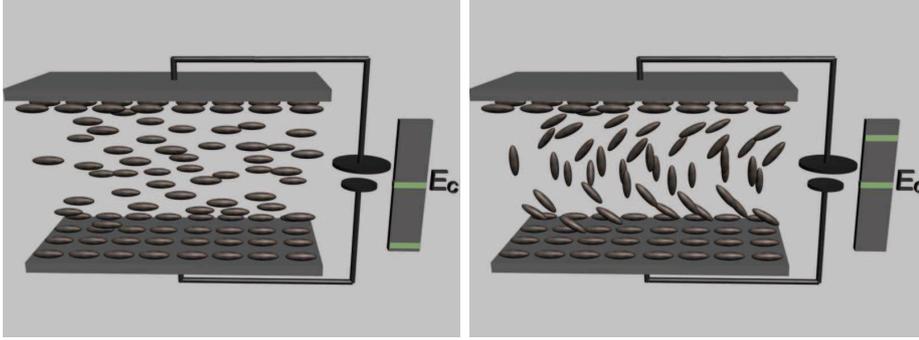


Figura 3.2: Ancoramento forte: antes da transição de Fréedericksz (esquerda) e depois da transição de Fréedericksz (direita).

chamamos $\xi^{-1} = \sqrt{\epsilon_a E^2 / K}$, o qual é o comprimento de coerência elétrico que define a espessura da camada de transição perto do contorno [13], e $\epsilon_a > 0$. Logo

$$\theta' = \pm \xi^{-1} (\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.37)$$

a qual é positiva para $-d/2 < z < 0$ e negativa para $0 < z < d/2$. Temos também que $\theta(\pm d/2) = 0$. Dessa forma, chegamos a

$$\int_0^{\theta_M} \frac{d\theta}{(\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} = \int_{-d/2}^0 \frac{dz}{\xi} = \frac{d}{2\xi}. \quad (3.38)$$

Deixando momentaneamente esse cálculo de lado, vamos voltar na Eq. (3.32) para pequenas deformações; desta forma, $\sin \theta \simeq \theta$ e $\cos \theta \simeq 1$, logo

$$\theta'' + \frac{\epsilon_a E^2}{K} \theta = 0 \quad (3.39)$$

possui solução

$$\theta(z) = A \sin \lambda z + B \cos \lambda z \quad (3.40)$$

sendo $\lambda = \sqrt{\epsilon_a E^2 / K}$. Aplicando as condições $\theta(-d/2) = 0$ e $\theta(d/2) = 0$ e $E = V/d$, temos que

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}}. \quad (3.41)$$

Em outras palavras, a deformação ocorre unicamente acima de um certo potencial crítico V_c . Este é o efeito ou transição de Fréedericksz. A condição crítica pode ser usada para uma determinação direta do módulo da constante K , como veremos na próxima seção. Voltando à Eq. (3.38), podemos

reescrevê-la como

$$\int_0^{\theta_M} \frac{d\theta}{(\sin^2\theta_M - \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\pi}{2} \frac{V}{V_c}. \quad (3.42)$$

Fazendo a substituição $\sin\Psi = \sin\theta/\sin\theta_M$, somos levados a reescrever (3.42) na forma:

$$K(\sin^2\theta_M) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Psi}{(1 - \sin^2\Psi\sin^2\theta_M)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\pi}{2} \frac{V}{V_c}, \quad (3.43)$$

com $K(\sin^2\theta_M)$ sendo a função elíptica completa de primeira espécie. Dessa forma, encontramos o potencial crítico para a transição de Fréedericksz e uma equação que nos possibilita encontrar o valor de θ_M para um dado potencial aplicado.

3.3.2 Ancoramento fraco

Nesta seção, consideraremos o caso de ancoramento fraco. Para esta situação, além da soma da densidade de energia elástica de volume com a densidade de energia elétrica, temos de levar em conta a energia de ancoramento [39, 40]. Dessa forma a energia total é escrita como

$$F = \int_{-d/2}^0 \frac{1}{2} \left\{ K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - E^2 \epsilon_a \sin^2\theta \right\} dz + \frac{1}{2} W \sin^2\theta_S, \quad (3.44)$$

para a metade inferior da célula. Na Fig. 3.3, temos uma célula de cristal líquido nemático com ancoramento fraco. Dividindo a Eq. (3.44) por K , e fazendo $L = K/W$ e $E = V/d$ temos

$$F = \frac{F}{K} = \int_{-d/2}^0 \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{V^2 \epsilon_a}{K d^2} \sin^2\theta \right\} dz + \frac{1}{2L} \sin^2\theta_S. \quad (3.45)$$

Usando a Eq. (3.21), mas só para a parte inferior da célula nemática, ou seja, para $-d/2 < z < 0$, temos

$$F[\theta(z)] = \int_{-d/2}^0 f[\theta(z), \theta'(z); z] dz + \gamma_1(\theta_1). \quad (3.46)$$

Minimizando, vem

$$\left[\frac{dF}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = \left\{ \frac{d}{d\alpha} \int_{-d/2}^0 f[\theta(z), \theta'(z); z] dz + \frac{d\gamma_1(\theta_1)}{d\alpha} \right\}_{\alpha=0}, \quad (3.47)$$

e levando em conta que

$$\frac{d\gamma_1(\theta_1)}{d\alpha} = \frac{d\gamma_1(\theta_1)}{d\theta_1}\eta(-d/2),$$

teremos:

$$\begin{aligned} \left[\frac{dF}{d\alpha}\right]_{\alpha=0} &= \left\{ \int_{-d/2}^0 \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) \eta(z) dz + \left[\frac{\partial f}{\partial \theta'} \eta(z) \right]_{-d/2}^0 + \frac{d\gamma_1(\theta_1)}{d\alpha} \right\}_{\alpha=0} \quad (3.48) \\ &= \left\{ \int_{-d/2}^0 \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) \eta(z) dz + \left[- \left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} \right)_{-d/2} + \frac{d\gamma_1}{d\theta_1} \right] \eta(-d/2) \right\}_{\alpha=0} = 0. \end{aligned}$$

Assim,

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0 \quad (3.49)$$

é a equação para o perfil do diretor no volume e

$$- \left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} \right)_{-d/2} + \frac{d\gamma_1}{d\theta_1} = 0, \quad (3.50)$$

com $\theta_1 = \theta_S$, é a condição de contorno na superfície inferior, que corresponde a

$$\theta'_S = \frac{1}{2L} \text{sen}[2\theta_S]. \quad (3.51)$$

Vamos agora achar a constante de integração C para o caso do ancoramento fraco. Utilizamos na Eq. (3.34) as seguintes condições de contorno:

$$z = 0; \quad \theta(0) = \theta_M; \quad \left. \frac{d\theta}{dz} \right|_{z=0} = 0,$$

e, dessa forma, obtemos

$$\theta' = \sqrt{\frac{\epsilon_a V^2}{K d^2} (\text{sen}^2 \theta_M - \text{sen}^2 \theta)^{1/2}}. \quad (3.52)$$

Em $z = -d/2$, $\theta = \theta_S$, logo

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\theta_S}{dz} \right)^2 &= \frac{\epsilon_a V^2}{K d^2} (\text{sen}^2 \theta_M - \text{sen}^2 \theta_S) \quad \text{ou} \\ \frac{1}{4L^2} \text{sen}^2[2\theta_S] &= \frac{\epsilon_a V^2}{K d^2} (\text{sen}^2 \theta_M - \text{sen}^2 \theta_S), \end{aligned} \quad (3.53)$$

com isso

$$\text{sen}^2 \theta_M = \text{sen}^2 \theta_S \left[\left(\frac{K d^2}{L^2 \epsilon_a V^2} \right) \cos^2 \theta_S + 1 \right]. \quad (3.54)$$

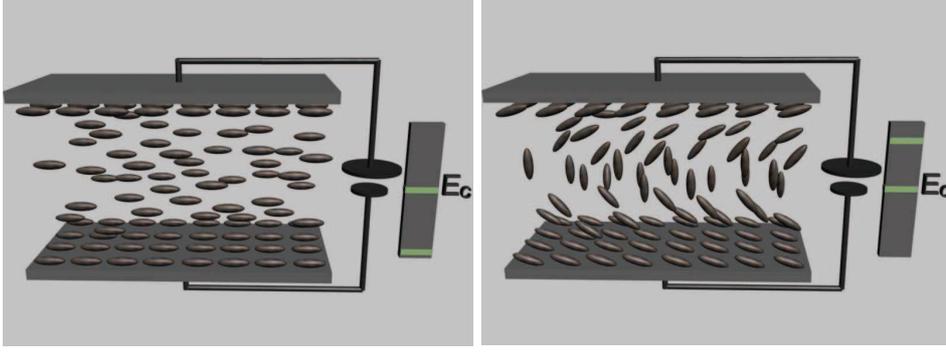


Figura 3.3: Ancoramento fraco: antes da transição de Fréedericksz (esquerda) e depois da transição de Fréedericksz (direita).

Usando a Eq. (3.41) para o campo crítico na situação de ancoramento forte, podemos reescrever (3.54) como:

$$\text{sen}^2\theta_M = \text{sen}^2\theta_S \left[\left(\frac{d}{\pi L} \frac{V_c}{V} \right)^2 \cos^2\theta_s + 1 \right]. \quad (3.55)$$

No limite em que $\theta_M \rightarrow 0$, $\theta_S \rightarrow 0$ e, então, obtemos:

$$\theta_S = \frac{\theta_M}{\sqrt{1 + \left(\frac{d}{\pi L} \frac{V_c}{V} \right)^2}}. \quad (3.56)$$

Para obter o campo crítico no caso de ancoramento fraco, a expressão (3.52) pode ser posta na seguinte forma:

$$\int_{\theta_S}^{\theta_M} \frac{d\theta}{\sqrt{\text{sen}^2\theta_M - \text{sen}^2\theta}} = \frac{\pi V}{2 V_c}, \quad (3.57)$$

que é bastante semelhante à expressão (3.42). De fato, quando $\theta_S \rightarrow 0$ as duas coincidem. Procedendo com (3.57) de maneira idêntica ao que foi feito com (3.42), obtém-se facilmente a expressão

$$\int_{\Psi_S}^{\pi/2} \frac{d\Psi}{\sqrt{1 - \text{sen}^2\theta_M \text{sen}^2\Psi}} = \frac{\pi V}{2 V_c}, \quad (3.58)$$

em que $\Psi_s = \arcsen\left(\frac{\text{sen}\theta_s}{\text{sen}\theta_M}\right)$. Desenvolvendo o integrando em torno de $\theta_M \approx 0$, obtemos

$$\theta_M \left(\frac{\pi}{2} - \Psi_S \right) + \frac{\theta_M^2}{4} \left(1 - \frac{1}{2} \text{sen}^2\Psi_S \right) \approx \theta_M \frac{\pi V}{2 V_c}.$$

Portanto, a possibilidade de obtermos uma solução com $\theta_M \neq 0$ ocorre se

$$\frac{\pi}{2} - \Psi_S = \frac{\pi V}{2 V_c}$$

ou

$$\Psi_S = \frac{\pi}{2} - \frac{\pi V}{2 V_c}.$$

Assim, usando as definições de Ψ_S e a expressão (3.56), teremos:

$$\text{sen} \Psi = \frac{\theta_S}{\theta_M} = \cos \frac{\pi V}{2 V_c} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{d V_c}{\pi L V}\right)^2}}$$

ou

$$\cot \frac{\pi V}{2 V_c} = \frac{d V_c}{\pi L V}.$$

Esta expressão é conhecida como expressão de Rapini-Papoular e, por meio dela, podemos determinar o valor do potencial $V = V^*$ para a transição de Fréedericksz em caso de ancoramento fraco.

3.4 Medida das constantes elásticas

Realizar medidas das constantes elásticas em cristais líquidos é um trabalho delicado e complicado. Sendo assim, nesta seção comentaremos brevemente os métodos usados para medir as constantes elásticas nas mesofases, seguindo a discussão realizada na Ref. [18].

Alguns métodos importantes usados para medir tais constantes são:

- (a) transição de Fréedericksz;
- (b) espalhamento de luz;
- (c) alinhamento-inversão de parede;
- (d) transição colestérico-nemático.

As constantes elásticas K_{11} , K_{22} e K_{33} da fase N_u (nemática uniaxial), descrevem, respectivamente, os torques necessários para obter as deformações de *splay*, *twist* e *bend* (a ordem de grandeza dessas constantes está entre 2 e 20pN). O método mais simples para a obtenção dessas constantes é via a voltagem crítica V_c ou campo crítico H_c em diferentes tipos de transição de Fréedericksz. A princípio, temos três configurações:

(i) Um campo magnético, por exemplo, é aplicado à superfície de uma célula com orientação homogênea planar. Devido à anisotropia diamagnética $\Delta\chi$ do cristal líquido, as moléculas no centro da amostra tornam-se paralelas

ao campo magnético. Para um campo suficientemente alto, no entanto, na superfície essas moléculas permanecem planares. Uma deformação do tipo *splay* é induzida no meio da amostra.

(ii) Se o campo magnético é aplicado paralelo à superfície mas perpendicular ao diretor, uma deformação tipo *twist* toma lugar no interior da amostra.

(iii) Num arranjo homeotrópico das moléculas, com campo magnético paralelo à superfície e perpendicular ao diretor, temos o surgimento de uma deformação do tipo *bend* no centro da amostra.

Em todos os casos citados acima, a intensidade do campo magnético crítico é dada por

$$H_{c_i} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{ii}}{\mu_0 \Delta\chi}}, \quad i=1,2,3 \quad (3.59)$$

em que d é a espessura da amostra, $\Delta\chi$ é a anisotropia dielétrica, μ_0 é a permissividade no vácuo e K_{ii} são as respectivas constantes elásticas [23].

Para o caso (i) com $\Delta\epsilon > 0$ e o caso (iii) com $\Delta\epsilon < 0$, o campo magnético pode ser trocado por um campo elétrico. A voltagem crítica é dada por

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{k_{ii}}{\epsilon_0 \Delta\epsilon}}, \quad i=1,3 \quad (3.60)$$

em que $\Delta\epsilon$ é a anisotropia diamagnética e $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$.

Temos duas formas de obter as deformações do tipo *splay* e *bend*: pelo método capacitivo ou pelo óptico (incluindo a deformação *twist*). Vamos descrever, sucintamente, o método óptico. Ou seja, fazemos um raio de luz polarizada monocromática atravessar a célula perpendicularmente, e então atravessar um segundo polarizador, o qual funciona como um analisador, e possui uma direção perpendicular ao primeiro. Devido à anisotropia óptica Δn , uma diferença de fase δ entre os raios ordinário e extraordinário ocorre numa luz polarizada elipticamente, uma parte do qual passa através do analisador. Se a intensidade do campo (magnético ou elétrico) está aumentando lentamente, a diferença de fase (iniciando com o campo crítico) diminui e torna-se zero num campo de intensidade infinitamente alta:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_e - n_o) \quad (3.61)$$

em que n_e é o índice de refração extraordinário, n_o o índice de refração ordinário e λ o comprimento de onda.

O resultado observado da intensidade de luz é dado em função da diferença de fase

$$I = I_0 \sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right), \quad (3.62)$$

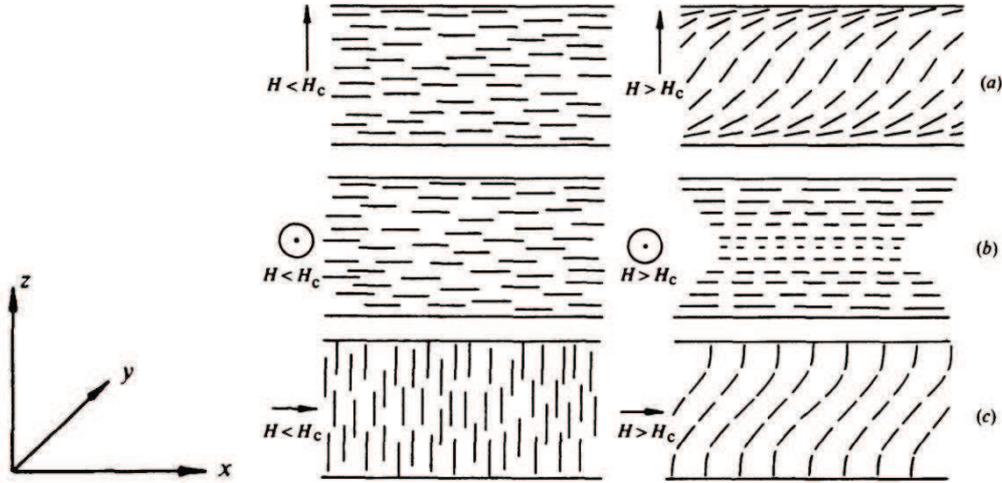


Figura 3.4: Geometria experimental de Fréedericksz para a determinação das constantes elásticas de (a) *splay*, (b) *twist* e (c) *bend* de um cristal líquido nemático [18].

em que I_0 é a amplitude máxima da intensidade de luz.

Utilizando $i = 1$ na Eq. (3.59) e, com campo magnético crítico H_{c1} e espessura da célula conhecidos, a razão $K_{11}/\Delta\chi$ pode ser determinada, ou seja,

$$\frac{K_{11}}{\Delta\chi} = \frac{H_{c1}^2 \mu_0 d^2}{\pi^2}. \quad (3.63)$$

Levando em conta a deformação elétrica, K_{11} pode ser calculado da Eq. (3.60)

$$K_{11} = \frac{V_{c1}^2 \epsilon_0 \Delta\epsilon}{\pi^2}. \quad (3.64)$$

Usando a medida de $\Delta\epsilon$, as Eqs. (3.63) e (3.64) fornecem o valor de $\Delta\chi$.

Para campos com intensidade superior à crítica, a deformação não é unicamente do tipo *splay* mas é também *bend*. Sendo assim, da curva I em função da intensidade do campo, podemos obter numericamente a razão K_{33}/K_{11} . Como já conhecemos o valor de K_{11} , dado pela Eq. (3.64), K_{33} pode ser determinado.

Se a polarização da luz incidente é paralela, e o analisador é colocado perpendicularmente ao diretor da célula, o resultado da intensidade de luz é zero no estado deformado. No estado *twist* a luz polarizada será guiada através da célula e deixá-lo-á, mais ou menos invariável, a Eq. (3.59) nos

fornece

$$\frac{K_{22}}{\Delta\chi} = \frac{H_{c_2}^2 \mu_0 d^2}{\pi^2}. \quad (3.65)$$

Como já encontramos $\Delta\chi$ anteriormente, K_{22} pode ser calculado. Os detalhes do procedimento de medida podem ser encontrados na Ref. [41]. de Gennes [42] introduziu um parâmetro, conhecido com comprimento de coerência, que já foi citado anteriormente, para definir a espessura da camada de transição perto do contorno,

$$\xi = \left(\frac{K_{22}}{\Delta\chi} \right)^{1/2} H^{-1}. \quad (3.66)$$

Esse parâmetro é da ordem de $1\mu\text{m}$ para um campo de $10^4 G$ e aumenta com a diminuição do campo. Se a espessura d da amostra é maior que ξ , a maior parte do material será alinhada na direção do campo.

A deformação com um campo crítico poder ser detectada convenientemente pela medida da variação da capacitância. Uma das necessidades essenciais desse método, a qual torna-se uma desvantagem, é que áreas relativamente grandes têm de ser orientadas uniformemente. A transição nemático-colestérico e o método de alinhamento inversão de parede podem também ser usados para estimar os valores das constantes elásticas [18]. A limitada quantidade de resultados experimentais sistemáticos disponíveis para as constantes elásticas de nemáticos sugere que fatores geométricos, como comprimento e largura das moléculas, têm uma grande influência sobre aquelas propriedades [43]. No próximo capítulo, apresentaremos o chamado "método pseudomolecular", que permite obter expressões para as constantes elásticas (quantidades macroscópicas) em termos das leis de interação intermoleculares. Nesse contexto, é possível investigar o papel das diversas leis de interação no surgimento da fase nemática em cristais líquidos.

Capítulo 4

Modelo molecular

No presente capítulo, apresentaremos o método pseudomolecular, que permite estabelecer a conexão entre as constantes elásticas e a interação intermolecular responsável pela fase nemática do cristal líquido. Nehring e Saupe foram os primeiros a tentar alcançar esse objetivo e, para isso, utilizaram-se de um modelo fenomenológico simples. Calcularemos, usando esse método, as constantes elásticas de um cristal líquido nemático. A interação que consideraremos é a do tipo quadrupolar, com um comprimento de blindagem governando o alcance das forças.

4.1 O método pseudomolecular

Inicialmente, vamos definir $v(\mathbf{a}, \mathbf{a}'; \mathbf{r})$ como sendo a energia de interação intermolecular entre as moléculas, cujas orientações moleculares são \mathbf{a} e \mathbf{a}' , localizadas nos pontos \mathbf{R} e $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$. Esta energia de interação será suposta diferente de zero para $r_0 \leq r \leq r_N$, em que r_0 é o valor de corte inferior, e é da ordem da dimensão molecular; já r_N é o valor de corte superior e pode ser escolhido fazendo uma comparação de $v(\mathbf{a}, \mathbf{a}'; \mathbf{r})$ com a energia de agitação térmica $k_B T$. Além disso, r_N é da ordem de poucas dimensões moleculares, e espera-se que o modelo seja insensível a r_N . Dessa forma, ao final do cálculo, podemos tomar o limite $r_N \rightarrow \infty$. Nehring e Saupe admitiram uma ordem nemática perfeita. Assim, \mathbf{a} coincide com \mathbf{n} . Além disso, a energia de interação entre dois pequenos elementos de volume $d\tau$ e $d\tau'$ em \mathbf{R} e \mathbf{R}' é

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

em que $dN = \rho(\mathbf{R}) d\tau$ e $dN' = \rho(\mathbf{R}') d\tau'$ são os números de moléculas contidas em $d\tau$ e $d\tau'$, respectivamente. Supondo a densidade constante, ou seja,

$\rho(\mathbf{R}) = \rho(\mathbf{R}') = \rho$, a Eq. (4.1) é reduzida a

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

com $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = \rho^2 v(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})$.

Na aproximação elástica, \mathbf{n} muda lentamente com \mathbf{r} . Isto significa que na Eq. (4.2), $|\mathbf{n}' - \mathbf{n}| = |\delta \mathbf{n}| \ll 1$. Portanto, $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n} + \delta \mathbf{n}; \mathbf{r})$ pode ser desenvolvido em série de potências de $\delta \mathbf{n}$. Desenvolvendo até segunda ordem, obtemos

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

em que

$$q_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n'_i} \right)_{\mathbf{n}'=\mathbf{n}} \quad \text{e} \quad q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial n'_i \partial n'_j} \right)_{\mathbf{n}'=\mathbf{n}} \quad (4.4)$$

são definidos em termos da interação intermolecular [21]. As derivadas que aparecem na Eq. (4.4) são calculadas no estado de referência. Além disso, estamos admitindo aqui a convenção de soma de Einstein.

Para obter a densidade de energia elástica, é necessário desenvolver $\delta n_i = \delta n_i(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ em série de potências de x_i , as componentes cartesianas do vetor $\mathbf{r} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$, que representam a posição relativa de \mathbf{n}' em relação a \mathbf{n} . Temos, então,

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

em que as derivadas são calculadas em \mathbf{R} . Substituindo a Eq. (4.5) na Eq. (4.3), obtemos

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) + q_i n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} (q_i n_{i,kl} + q_{ij} n_{i,k} n_{j,l}) x_k x_l. \quad (4.6)$$

Na aproximação de campo médio, a energia total do nemático é dada por

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \iiint_{\tau} \iiint_{\tau'} g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) d\tau d\tau' \quad (4.7)$$

e, conseqüentemente, a densidade de energia elástica é

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

A substituição da expansão (4.6) na Eq. (4.8) nos leva a

$$f = f_0 + L_{ik} n_{i,k} + N_{ikn} n_{i,kn} + K_{ijkn} n_{i,k} n_{j,n}, \quad (4.9)$$

em que

$$f_0 = \frac{1}{2} \iiint_{\tau'} g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) d\tau', \quad (4.10)$$

é a densidade de energia elástica do estado de referência, enquanto que os tensores elásticos de elementos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} são dados por

$$L_{ik} = \frac{1}{2} \iiint_{\tau'} q_i u_k r d\tau', \quad (4.11)$$

$$N_{ikn} = \frac{1}{4} \iiint_{\tau'} q_i u_k u_n r^2 d\tau', \quad (4.12)$$

$$K_{ijkn} = \frac{1}{4} \iiint_{\tau'} q_{ij} u_k u_n r^2 d\tau', \quad (4.13)$$

com $\mathbf{u} = \mathbf{r}/r$, e portanto, $x_k = u_k r$. Esperamos que o termo linear no tensor deformação $n_{i,j}$ se anule no volume, onde o estado fundamental é o não deformado. Unicamente para cristais líquidos colestéricos este tensor existe no volume. No entanto, para cristais líquidos nemáticos um termo desse tipo pode existir perto dos contornos, onde temos uma menor simetria que aquela do volume. Portanto, de acordo com a aproximação apresentada acima, é possível, ao menos em princípio, calcular os elementos dos tensores elásticos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} quando a interação interpartícula é conhecida.

4.1.1 Limites do método pseudomolecular

Na seção anterior, apresentamos um caminho para conectar as constantes elásticas à interação intermolecular responsável pela fase nemática do cristal líquido. No entanto, mesmo se tudo o que foi visto tenha sido feito de uma forma correta, é necessário muita atenção aos resultados obtidos e de que maneira foram deduzidos. Em primeiro lugar, como já enfatizamos, quando f é dado pela Eq. (4.9), temos um problema matemático para encontrar o perfil de minimização da energia elástica total. Neste caso, em algumas situações, a orientação média do cristal líquido nemático pode apresentar forma variada perto da parede. Portanto, para esta situação, a Eq. (4.3) não funciona bem e, provavelmente, a expansão até segunda ordem não é possível. Além disso, sempre que $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r})$ for uma lei de potência em r , de forma que a interação intermolecular diminua com $1/r^m$, o desenvolvimento (4.6) diverge. De fato, neste caso especial, como segue da Eq. (4.4), q_i e q_{ij} diminuem com $1/r^m$. Dessa forma, no desenvolvimento (4.6) os termos depois do m -ésimo aumentam com r . Finalmente, observamos que os tensores elásticos dos

elementos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} são obtidos por integração termo a termo da série de potências (4.6). Mas esta operação pode ser feita unicamente se a série for uniformemente convergente. Então, o primeiro desenvolvimento dando $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})$ em termos de δn_i é suposto uniformemente convergente depois que o desenvolvimento (4.5) é admitido como sendo do mesmo tipo. No entanto, a substituição de (4.5) em (4.3) pode fazer a série de potências aumentar, a qual não será uniformemente convergente. Consequentemente, a série final (4.6) poderia não convergir de uma maneira uniforme. Assim, somente se formos capazes de demonstrar que ela é uniformemente convergente, os tensores elásticos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} são significativos.

4.1.2 Interação quadrupolo-quadrupolo em aproximação elipsoidal

Calcularemos aqui as constantes elásticas de um cristal-líquido nemático usando o método pseudomolecular, discutido anteriormente. A interação intermolecular é do tipo quadrupolar, com um comprimento de blindagem governando o alcance das forças. As constantes elásticas de volume bem como as de superfície são determinadas como função da excentricidade do volume de interação, considerado como tendo uma forma elipsoidal. Mostramos que todas as constantes elásticas são negativas e, dessa forma, a interação quadrupolar sozinha (mesmo a blindada) não pode dar origem à fase nemática.

4.1.3 Cálculo das constantes elásticas

Vamos considerar um cristal líquido nemático tal que as moléculas possuam um momento de quadrupolo elétrico de elementos D_{ij} . Como é conhecido, o momento quadrupolar elétrico é proporcional ao parâmetro de ordem tensorial, de elementos Q_{ij} definido na Eq. (2.9).

Focaremos nossa atenção no caso em que uma molécula de momento quadrupolar D_{ij} está localizada em \mathbf{R} e outra com momento quadrupolar D'_{ij} está em $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$, em que \mathbf{r} é a posição relativa de D'_{ij} com relação a D_{ij} . Como pode ser visto na Fig. 4.1. O momento quadrupolar elétrico D_{ij} cria em \mathbf{R}' o potencial elétrico

$$V(\mathbf{r}) = D_{ij} \frac{x_i x_j}{2r^5} e^{-r/\lambda}, \quad (4.14)$$

em que x_i são as componentes cartesianas de \mathbf{r} , e λ um comprimento de blindagem introduzido para levar em conta as forças intermoleculares de curto

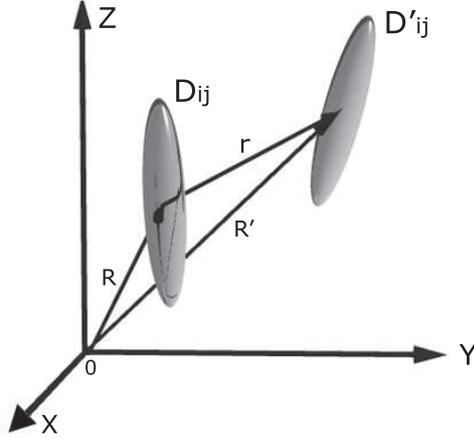


Figura 4.1: Duas moléculas de forma elipsoidal, localizadas em \mathbf{R} e em $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$, cujos momentos de quadrupolo têm componentes dadas, respectivamente, por D_{ij} e D'_{ij} . Supomos que os quadrupolos estão localizados nos centros dos volumes.

alcance responsáveis pelas propriedades elásticas do cristal líquido nemático. Observe que, para $\lambda \rightarrow \infty$, o potencial quadrupolar é de longo alcance. Uma teoria elástica pode ser formulada unicamente em termos de forças intermoleculares com interação de curto alcance. Neste contexto, curto alcance significa muito pequeno com relação à escala sobre a qual a variação de ordem macroscópica tem lugar. Assim, o caso com $\lambda \rightarrow \infty$ é esperado dar resultados não usuais. Por essa razão, consideraremos λ sendo da ordem de poucas dimensões moleculares, de maneira a calcular as constantes elásticas de um material cuja energia intermolecular tem uma simetria quadrupolar. Em (4.14), e daqui para frente, a convenção de soma de Einstein será, mais uma vez, admitida.

A energia eletrostática de D'_{ij} no campo externo devido a D_{ij} é

$$g(D_{ij}, D'_{ij}; \mathbf{r}) = D'_{\alpha\beta} V_{,\alpha\beta} = D'_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}. \quad (4.15)$$

Se $D'_{ij} = D_{ij} + \delta D_{ij}$, em que δD_{ij} são quantidades pequenas com relação a D_{ij} , a Eq. (4.15) pode ser desenvolvida até segunda ordem em δD_{ij} como segue:

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

em que a energia de interação para o estado de referência (estado não deformado) é dada por

$$g_0 = g(D_{ij}, D_{ij}; \mathbf{r}), \quad (4.16)$$

e os tensores L_{ij} e K_{ijkl} são, respectivamente, definidos por

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial g}{\partial D'_{ij}} \right)_{\mathbf{D}=\mathbf{D}'} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (4.17)$$

e

$$K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial D'_{ij} \partial D'_{kl}} \right)_{\mathbf{D}'=\mathbf{D}} = 0, \quad (4.18)$$

correspondendo a q_i e q_{ij} introduzidos na Eq. (4.4). Conseqüentemente, até a segunda ordem em δD_{ij} , a energia de interação é

$$g = g_0 + \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \delta D_{\alpha\beta}. \quad (4.19)$$

Supondo que D_{ij} varie lentamente ao longo do alcance da interação quadrupolar, é possível desenvolver δD_{ij} em série de potências de x_i até segunda ordem:

$$\delta D_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial D_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu} \right)_{\mathbf{R}} x_\mu + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 D_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \right)_{\mathbf{R}} x_\mu x_\nu.$$

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

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

A densidade de energia elástica, na aproximação de campo médio, é obtida pela integração de $g/2$ sobre o volume de interação τ_N das forças intermoleculares. Assim,

$$f = \frac{1}{2} \int_{\tau_N} g d\tau = f_0 + A_{i\alpha\beta} \frac{\partial D_{\alpha\beta}}{\partial x_i} + B_{\alpha\beta ij} \frac{\partial^2 D_{\alpha\beta}}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (4.20)$$

em que f_0 é a energia do estado homogêneo, a qual é dada por

$$f_0 = \frac{1}{2} \int_{\tau_N} g_0 d\tau. \quad (4.21)$$

Na Eq. (4.20) introduzimos dois tensores elásticos, A e B , cujos elementos são dados por

$$A_{i\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int_{\tau_N} x_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} d\tau \quad (4.22)$$

e

$$B_{\alpha\beta ij} = \frac{1}{4} \int_{\tau_N} x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} d\tau. \quad (4.23)$$

Além disso, sendo que $D_{ij} = D[n_i n_j - 1/3 \delta_{ij}]$, podemos escrever as derivadas como

$$\begin{aligned} D_{i\alpha,\beta} &= \frac{\partial D_{i\alpha}}{\partial x_\beta} \\ &= D[n_{i,\beta} n_\alpha + n_i n_{\alpha,\beta}], \\ D_{\alpha\beta,ij} &= \frac{\partial^2 D_{\alpha\beta}}{\partial x_i \partial x_j} \\ &= D[n_\beta n_{\alpha,ij} + n_{\alpha,i} n_{\beta,j} + n_{\alpha,j} n_{\beta,i} + n_\alpha n_{\beta,ij}], \end{aligned} \quad (4.24)$$

em que D leva em conta a intensidade do momento de quadrupolo. Por meio da Eq. (4.20), podemos calcular a densidade de energia elástica total, considerando a interação intermolecular que dá surgimento à fase nemática.

O parâmetro de ordem tensorial de simetria quadrupolar definido na Eq. (2.9) contém todos os elementos de simetria da fase nemática do cristal líquido. Isto significa que todos os tensores caracterizando a fase nemática têm de ser decompostos em termos dos elementos de simetria da fase. Podemos decompor em termos de \mathbf{n} , do tensor unitário e do tensor de Levi-Civita, ou alternativamente, como no caso em questão, podemos decompor em termos de $D_{\alpha\beta}$ e do tensor unitário, porque $D_{\alpha\beta} \propto Q_{\alpha\beta}$. Esta segunda forma permite a investigação da dependência da temperatura do parâmetro de ordem por meio da teoria de Landau-de Gennes, mas isso não é relevante aqui, pois estamos trabalhando com a hipótese de ordem nemática perfeita.

Vamos considerar, em particular, os tensores elásticos introduzidos nas Eq. (4.22) e (4.23) e sua decomposição de acordo com a segunda forma descrita acima. Ambos os tensores devem ser decompostos de tal forma que permaneçam lineares em D , seguindo a consideração da Eq. (4.14) de maneira a manter $F - F_0$, como dado pela Eq. (4.20), quadrática nesta quantidade. O tensor de terceira ordem não pode ser decomposto em termos de $D_{\alpha\beta}$ e $\delta_{\alpha\beta}$. Por isso, para simetria quadrupolar, $A = 0$. O tensor de quarta ordem tem de ser decomposto como

$$\begin{aligned} B_{\alpha\beta ij} &= B_1 D_{\alpha\beta} \delta_{ij} + B_2 D_{ij} \delta_{\alpha\beta} + B_3 D_{\alpha i} \delta_{\beta j} \\ &+ B_4 D_{\alpha j} \delta_{\beta i} + B_5 D_{\beta j} \delta_{\alpha i} + B_6 D_{\beta i} \delta_{\alpha j}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Usando a definição de D_{ij} em termos das componentes de \mathbf{n} dada acima é

fácil mostrar que (4.25) é equivalente a

$$\begin{aligned}
B_{\alpha\beta ij} &= B_1 n_\alpha n_\beta \delta_{ij} + B_2 n_i n_j \delta_{\alpha\beta} - \left(\frac{B_1 + B_2}{3} \right) \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} + B_3 [n_\alpha n_i \delta_{\beta j} \\
&\quad + n_\alpha n_j \delta_{\beta i} + n_\beta n_j \delta_{\alpha i} + n_\beta n_i \delta_{\alpha j}] - \frac{2}{3} B_3 (\delta_{\alpha i} \delta_{\beta j} + \delta_{\beta i} \delta_{\alpha j}) \quad (4.26)
\end{aligned}$$

isso se deve, por razões de simetria, a $B_{\alpha\beta ij} = B_{\beta\alpha ij} = B_{\alpha\beta ji} = B_{\beta\alpha ji}$ e, conseqüentemente, $B_3 = B_4 = B_5 = B_6$. Os coeficiente B_i podem ser determinados por

$$\begin{aligned}
\gamma_1 &= n_i n_j B_{\alpha\alpha ij} = 2B_2 + \frac{8}{3} B_3, \\
\gamma_2 &= n_\alpha n_\beta B_{\alpha\beta ii} = 2B_1 + \frac{8}{3} B_3, \\
\gamma_3 &= n_\alpha n_j B_{\alpha\beta\beta j} = \frac{2(B_1 + B_2 + 5B_3)}{3}, \quad (4.27)
\end{aligned}$$

que podem ser facilmente resolvidas, dando

$$\begin{aligned}
B_1 &= \frac{1}{14}(4\gamma_1 + 11\gamma_2 - 12\gamma_3), \\
B_2 &= \frac{1}{14}(11\gamma_1 + 4\gamma_2 - 12\gamma_3), \\
B_3 &= -\frac{3}{14}(\gamma_1 + \gamma_2 - 3\gamma_3). \quad (4.28)
\end{aligned}$$

A energia elástica total, levando em conta (4.24) e (4.25), pode ser reduzida à forma

$$f = f_0 + B_{\alpha\beta ij} D[n_\beta n_{\alpha,ij} + n_{\alpha,i} n_{\beta,j} + n_{\alpha,j} n_{\beta,i} + n_\alpha n_{\beta,ij}]. \quad (4.29)$$

Já que $n_i n_i = 1$, segue que $n_i n_{i,j} = 0$. Algumas propriedade úteis que serão usadas nesta seção:

$$\begin{aligned}
n_\alpha n_{\alpha,ii} &= -n_{\alpha,i} n_{\alpha,i} \text{ e} \\
n_j n_{i,ij} &= (n_j n_{i,i})_{,j} - n_{j,j} n_{i,i}. \quad (4.30)
\end{aligned}$$

Além disso, temos

$$n_\alpha n_i n_j n_{\alpha,ij} = -(n_i n_{\alpha,i})^2 = -(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2, \quad (4.31)$$

$$n_\alpha n_{\alpha,ii} = -[(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (4.32)$$

e

$$n_{i,j} n_{j,i} = (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}). \quad (4.33)$$

Depois de alguns cálculos é possível reescrever (4.29) na forma (por simplicidade, dividimos a expressão por D^2):

$$\begin{aligned}
f &= f_0 - (2B_1 + 4B_3)(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - 2B_1(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
&- (2B_1 + 4B_3)(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{4}{3}B_3[\nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n})] \\
&+ \left(2B_1 + \frac{4}{3}B_3\right) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}), \tag{4.34}
\end{aligned}$$

a qual tem de ser comparada com a expressão de Neuring-Saupe para a densidade de energia elástica

$$\begin{aligned}
f_{NS} &= f_0 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
&+ \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{13}[\nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n})] \\
&- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}), \tag{4.35}
\end{aligned}$$

dando

$$\begin{aligned}
K_{11} &= K_{33} = -4B_1 - 8B_3, \\
K_{22} &= -4B_1, \\
K_{13} &= \frac{4}{3}B_3 \text{ e} \\
K_{22} + K_{24} &= -2B_1 - \frac{4}{3}B_3. \tag{4.36}
\end{aligned}$$

Desta forma, os cálculos das constantes elásticas reduzem-se à determinação das quantidades γ_i introduzidas em (4.27). A ligação daquelas quantidades com a interação intermolecular é estabelecida usando-se a definição de $B_{\alpha\beta ij}$ dada na Eq. (4.23). Dessa forma, podemos escrever γ_i na forma

$$\begin{aligned}
\gamma_1 &= \frac{1}{4} \int_{V_N} r^2 N^2 V_{,\alpha\alpha} dV \\
&= \frac{1}{4} \int_{V_N} \frac{(3N^2 - 1)N^2}{3r\lambda} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{4}{r} \right) e^{-r/\lambda} dV, \\
\gamma_2 &= \frac{1}{4} \int_{V_N} r^2 n_\alpha n_\beta V_{,\alpha\beta} dV \\
&= \frac{1}{4} \int_{V_N} \left(\frac{3}{r^3} - \frac{30N^2}{r^3} + \frac{35N^4}{r^3} - \frac{N^2}{3r\lambda^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{N^4}{r\lambda^2} + \frac{1}{3r^2\lambda} - \frac{22N^2}{3r^2\lambda} + \frac{11N^4}{r^2\lambda} \right) e^{-r/\lambda} dV, \\
\gamma_3 &= \frac{1}{4} \int_{V_N} r N n_\alpha n_\beta x_\beta V_{,\alpha\beta} dV \\
&= \frac{1}{4} \int_{V_N} N^2 \left(\frac{20N^2}{r^3} - \frac{12}{r^3} - \frac{1}{3r\lambda^2} + \frac{N^2}{r\lambda^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{4}{r^2\lambda} + \frac{8N^2}{r^2\lambda} \right) e^{-r/\lambda} dV, \tag{4.37}
\end{aligned}$$

em que, por simplicidade, introduzimos a quantidade $N = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}$, com $u_i = x_i/r$. Em resumo, obtivemos as constantes elásticas realizando as integrações indicadas acima para calcular γ_i . O cálculo é feito de modo que as constantes elásticas sejam determinadas em termos da interação intermolecular quadrupolar.

4.1.4 Comportamento das constantes elásticas

Para o cálculo das constantes elásticas citado acima, usamos um volume de interação de forma elipsoidal, gerado pela revolução ao redor de \mathbf{n} cuja direção coincide com a direção do eixo z (ver Fig. 4.2)

As integrações são realizadas sobre o volume de interação e têm a forma genérica

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_{r_i(\theta)}^{r_o(\theta)} r^2 f(r, \theta, \phi; e) dr, \tag{4.38}$$

com

$$\begin{aligned}
r_i(\theta) &= a/\sqrt{1 - e \cos^2 \theta}, \\
r_o(\theta) &= A/\sqrt{1 - e \cos^2 \theta}, \tag{4.39}
\end{aligned}$$

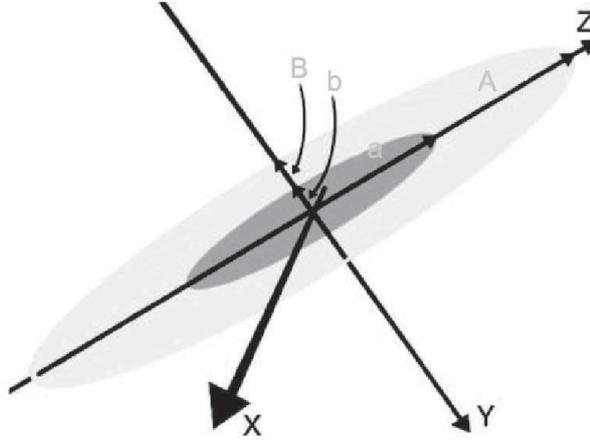


Figura 4.2: Volume de interação limitado por dois elipsoides similares de revolução ao redor do eixo z . O volume interno representa a molécula e o externo está conectado à interação de mais longo alcance.

em que i e o são o elipsoide interno e o externo, respectivamente. Além disso, a e A são respectivamente, o semi-eixo maior do elipsoide interno (molécula) e o semi-eixo maior do elipsoide externo (volume de interação), os quais são supostos similares. A excentricidade do volume de interação é definida aqui como

$$e = 1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2 = 1 - \left(\frac{B}{A}\right)^2, \quad (4.40)$$

em que b e B são, respectivamente, o semi-eixo menor do elipsoide interno (externo) como indicado na Fig. 4.2. Como as constantes elásticas são combinações lineares de γ_i , este volume de interação produz uma dependência explícita das constantes elásticas com a excentricidade da forma do volume molecular. As constantes elásticas são dependentes também do parâmetro λ , que controla o alcance da interação intermolecular. Por isso, os cálculos têm de ser realizados para $\lambda \geq a$.

4.1.5 Aproximação esférica

Nessa seção apresentaremos a solução para o caso de uma aproximação esférica do volume de interação. Para isso partimos da Eq. (4.37), a qual refere-se ao cálculo dos γ_i . Nessa equação utilizamos, como elemento de volume, o elemento de volume esférico, que é dado por $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$.

Dessa forma, obtemos para os γ_i :

$$\begin{aligned}
\gamma_1 &= \frac{1}{4} \int_{V_N} r^2 N^2 V_{,\alpha\alpha} dV \\
&= \frac{1}{4} \int_{V_N} \frac{(3N^2 - 1)N^2}{3r\lambda} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{4}{r} \right) e^{-r/\lambda} dV, \\
&= -\frac{2\pi}{45} (\Delta^* + 5\Delta), \tag{4.41}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_2 &= \frac{1}{4} \int_{V_N} r^2 n_\alpha n_\beta V_{,\alpha\beta} dV \\
&= \frac{1}{4} \int_{V_N} \left(\frac{3}{r^3} - \frac{30N^2}{r^3} + \frac{35N^4}{r^3} - \frac{N^2}{3r\lambda^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{N^4}{r\lambda^2} + \frac{1}{3r^2\lambda} - \frac{22N^2}{3r^2\lambda} + \frac{11N^4}{r^2\lambda} \right) e^{-r/\lambda} dV, \\
&= -\frac{2\pi}{45} (\Delta^* + 2\Delta), \tag{4.42}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_3 &= \frac{1}{4} \int_{V_N} r N n_\alpha n_\beta x_\beta V_{,\alpha\beta} dV \\
&= \frac{1}{4} \int_{V_N} N^2 \left(\frac{20N^2}{r^3} - \frac{12}{r^3} - \frac{1}{3r\lambda^2} + \frac{N^2}{r\lambda^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{4}{r^2\lambda} + \frac{8N^2}{r^2\lambda} \right) e^{-r/\lambda} dV, \\
&= -\frac{2\pi}{45} (\Delta^* + 4\Delta). \tag{4.43}
\end{aligned}$$

Substituindo os valores encontrados dos γ_i em

$$\begin{aligned}
B1 &= \frac{1}{14} (4\gamma_1 + 11\gamma_2 - 12\gamma_3), \\
B2 &= \frac{1}{14} (11\gamma_1 + 4\gamma_2 - 12\gamma_3), \\
B3 &= -\frac{3}{14} (\gamma_1 + \gamma_2 - 3\gamma_3), \tag{4.44}
\end{aligned}$$

achamos os B_i . Com esses valores dos B_i encontramos as constantes elásticas

pela relação

$$\begin{aligned}
K_{11} = K_{33} &= -4B_1 - 8B_3, \\
K_{22} &= -4B_1, \\
K_{13} &= \frac{4}{3}B_3, \\
K_{22} + K_{24} &= -2B_1 - \frac{4}{3}B_3.
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Realizando esses cálculos, obtemos

$$\begin{aligned}
K_{11} &= k_{33} = \frac{4\pi}{105}D^2[8\Delta + 3\Delta^*] \\
K_{22} &= -\frac{4\pi}{105}D^2[2\Delta - \Delta^*] \\
K_{22} + K_{24} &= \frac{2\pi}{105}D^2\left[\frac{4\Delta + 5\Delta^*}{3}\right], \\
K_{13} &= -\frac{4\pi}{105}D^2\left[\frac{5\Delta + \Delta^*}{3}\right],
\end{aligned} \tag{4.46}$$

em que

$$\Delta = e^{-r_n/\lambda} - e^{-r_0/\lambda} \quad \text{e} \quad \Delta^* = \frac{r_n}{\lambda}e^{-r_n/\lambda} - \frac{r_0}{\lambda}e^{-r_0/\lambda}. \tag{4.47}$$

Estas são as constantes elásticas obtidas da densidade de energia livre, Eq. (4.29), na aproximação esférica do volume de interação.

Como veremos, a seguir, o mesmo é verdade se considerarmos o caso de um volume de interação elipsoidal.

4.1.6 Potencial de interação de longo alcance, $\lambda \rightarrow \infty$

Neste limite, como pode ser visto facilmente das definições, dada pela Eq. (4.37), $\gamma_i \rightarrow 0$. Isto é evidente para γ_1 pois, por causa da não-blindagem, o potencial quadrupolar é uma função harmônica, isto é, de γ_1 , dado pela Eq. (4.37), obtemos

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} = 0. \tag{4.48}$$

Depois de realizar as integrações em (4.37), facilmente mostramos que $\gamma_2 = 0$ e $\gamma_3 = 0$. Isto significa que o potencial intermolecular não-blindado pode não dar surgimento à fase nemática, assim todas as constantes elásticas são zero. Este fato foi demonstrado na Ref. [44] pelo uso de um volume de interação de forma esférica. Neste limite, as constantes elásticas são dadas pelas Eqs. (4.46) e (4.47).

4.1.7 Potencial de interação de curto alcance, $a \leq \lambda < \infty$

Como mencionamos anteriormente, o caso limite de um volume de interação esférico, isto é, $e = 0$, foi considerado em [44]. Novamente, o cálculo pode ser realizado analiticamente. As principais conclusões daquela análise foram de que as constantes elásticas não se anulam, mas tornam-se negativas.

Vamos analisar primeiramente a dependência das constantes elásticas com a excentricidade do volume de interação. Pelo uso das Eqs. (4.28), (4.36) e (4.37) podemos escrever expressões analíticas para as constantes elásticas as quais são grandes para escrever aqui explicitamente mas que podem ser facilmente colocadas na forma geral de (4.38). Mostramos nas Figs. 4.3 e 4.4 o comportamento das constantes elásticas como uma função da excentricidade e para $\lambda = a$. As constantes elásticas de *splay* e *bend* mudam de sinal para $e \gtrsim 0.65$ bem como a constante elástica de *splay – bend* muda de sinal para $e \gtrsim 0.5$ (ver Fig. 4.3). Em ambos os casos, isto corresponde a uma razão $a/b \gtrsim 2$.

A constante elástica de *twist* torna-se negativa para $e \gtrsim 0.1$ já a constante elástica de *saddle – splay* é sempre negativa (ver Fig. 4.4). Para valores pequenos de e , K_{22} é positivo. No entanto, nesta região, $K_{11} = K_{33}$ é negativo. Quando tais constantes elásticas tornam-se positivas, K_{22} é negativo. É interessante observar que K_{22} diminui linearmente com e , mostrando uma lei de proporcionalidade com relação à excentricidade. Portanto, aquela constante elástica de volume é sempre negativa para valores significativos da excentricidade. Este resultado indica que o estado fundamental da fase não é o uniforme, mas sim aquele distorcido. As moléculas interagem unicamente via um potencial de interação quadrupolar, não tendendo a ser paralelas a uma direção comum. A interação quadrupolar sozinha não pode dar surgimento a uma fase nemática. Nossos resultados estão em parcial acordo com aqueles reportados por Srivastava e colaboradores [45] para valores da excentricidade entre 0.86 – 0.95. Para tais valores de excentricidade K_{11} e K_{33} são positivos e K_{22} negativo, discrepâncias para esses valores são sugeridas como sendo devidas ao fato de o potencial de interação ser parcialmente diferente daquele assumido em [45] e nenhuma dependência com a temperatura é levada em conta pelo nosso modelo.

Nas Figs. 4.5 e 4.6, o comportamento das constantes elásticas versus a dimensão normalizada A/a é mostrado, indicando que os valores das constantes elásticas não dependem dessa dimensão. De fato, para $A \gtrsim 5a$ os valores das constantes elásticas são insensíveis para mudanças nessa quantidade. Isto significa que o limite $r_o(\theta) \rightarrow \infty$ pode ser feito, como esperado.

Nas Figs. 4.7 e 4.8, mostramos o comportamento das constantes elásticas

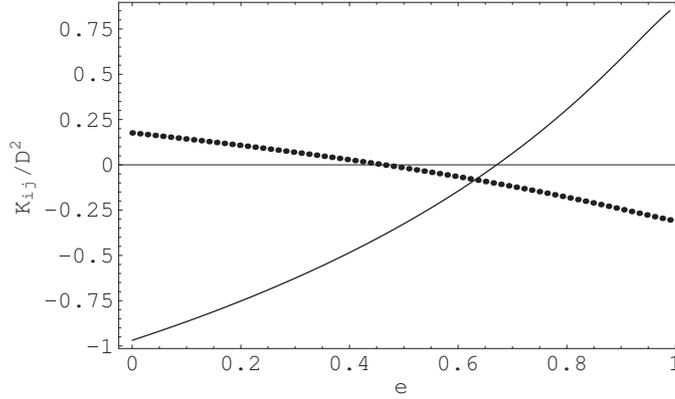


Figura 4.3: Constantes elásticas $K_{11} = K_{33}$ (linha sólida) e K_{13} (linha pontilhada) versus a excentricidade e do volume de interação elipsoidal. As curvas foram feitas para $\lambda = a$ e $A = 50a$.

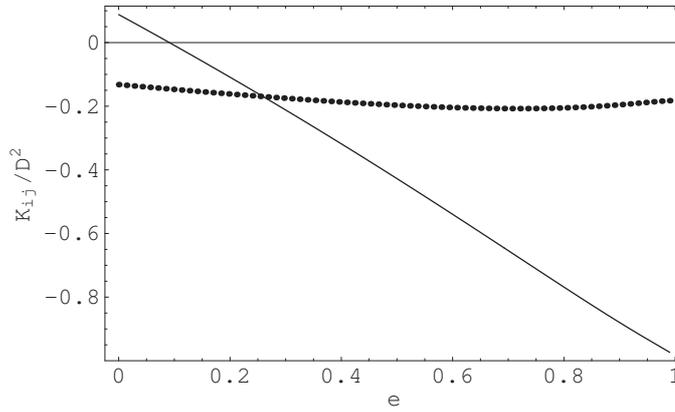


Figura 4.4: Constantes elásticas K_{22} (linha sólida) e $K_{22} + K_{24}$ (linha pontilhada) versus a excentricidade e do volume de interação elipsoidal. Os parâmetros são os mesmos que na figura 4.3.

em função de λ/a , para $e = 0.9$ e $A = 50a$. As constantes elásticas têm variação intensa quando o alcance do potencial muda de $\lambda = a$ para $\lambda = A$, isto é, quando o comprimento de blindagem varia da dimensão molecular ao valor do eixo maior do outro elipsoide representando o volume de interação para um valor fixo da excentricidade e . As figuras indicam que sempre que $\lambda \leq A$ as constantes elásticas não tendem a zero.

Vimos que no caso de uma interação quadrupolar não-blindada todas as constantes elásticas são nulas, mas isso não acontece para o caso de uma

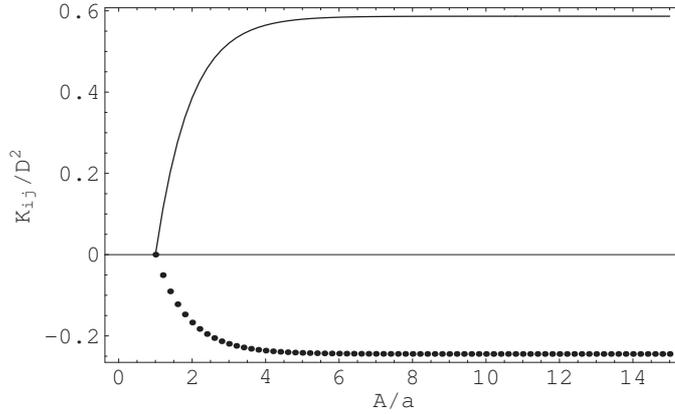


Figura 4.5: Constantes elásticas $K_{11} = K_{33}$ (linha sólida) e K_{13} (linha pontilhada) versus a dimensão do elipsóide externo A/a . As curvas foram feitas para $\lambda = a$ e $e = 0.9$.

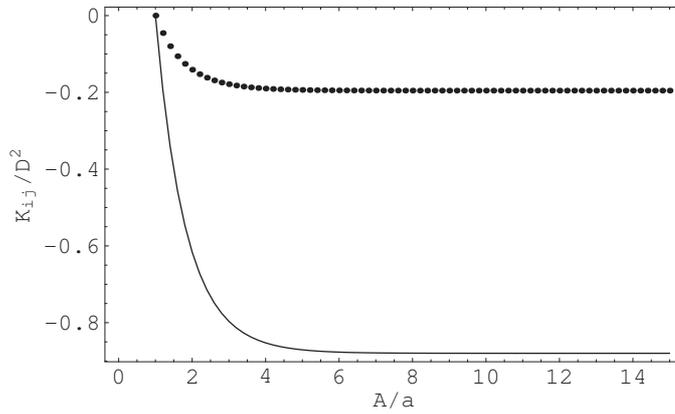


Figura 4.6: Constantes elásticas K_{22} (linha sólida) e $K_{22} + K_{24}$ (linha pontilhada) versus a dimensão do elipsóide externo A/a . As curvas foram feitas para $\lambda = a$ e $e = 0.9$.

interação quadrupolar blindada em que ao menos uma constante elástica é positiva para valores físicos significativos de e . De fato, as constantes elásticas de volume $K_{11} = K_{33}$ são negativas para $e = 0$ (isto é, aproximação esférica), aumentando monotonicamente com e e tornando-se positivas para valores significativos da excentricidade. O contrário acontece para a constante elástica K_{22} ; ela é positiva para $e = 0$ e diminui monotonicamente para valores de e crescentes e muda de sinal para um determinado valor de e . Este resultado é completamente novo e pode ser o responsável por

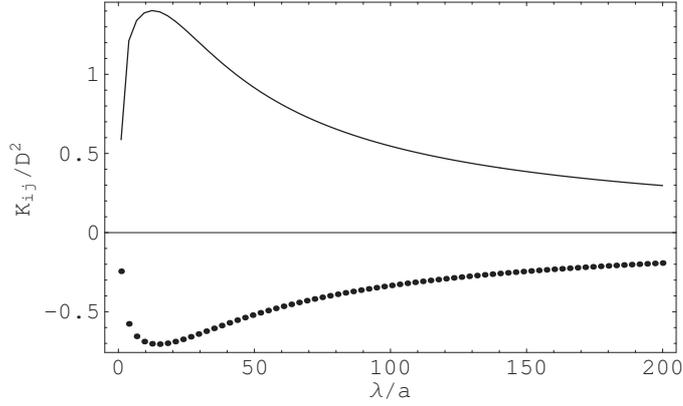


Figura 4.7: Constantes elásticas $K_{11} = K_{33}$ (linha sólida) e K_{13} (linha pontilhada) versus λ/a para $e = 0.9$ e $A = 50a$.

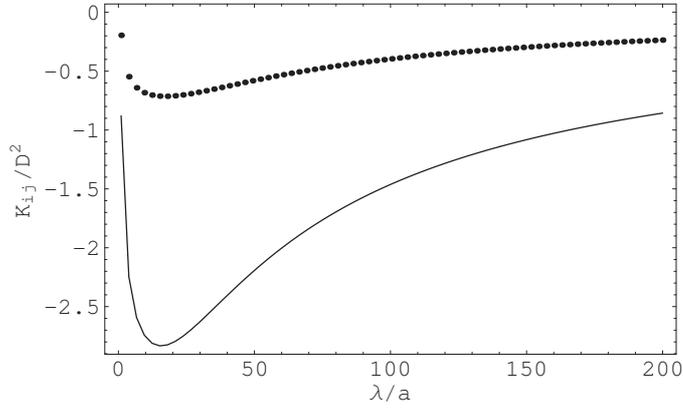


Figura 4.8: Constantes elásticas K_{22} (linha sólida) e $K_{22} + K_{24}$ (linha pontilhada) versus λ/a para $e = 0.9$ e $A = 50a$.

instabilidades na orientação nemática. A constante elástica de superfície $K_{22} + K_{24}$ é negativa para todos os valores da excentricidade e K_{13} é uma função decrescente com a excentricidade e torna-se negativa para $e \gtrsim 0.5$. Este resultado difere daquele obtido na aproximação esférica para a forma molecular e volume de interação, e mostra que a interação quadrupolar pode favorecer distorções do tipo *splay – bend*. Assim, aquelas mudanças no sinal da constante elástica poderiam ser fontes de instabilidade na fase nemática e devem ser levadas em conta na interpretação de fenômenos críticos para esses sistemas líquido-cristalinos [46].

Capítulo 5

Efeito de reorientação molecular sobre a corrente de uma célula nemática

Neste capítulo trataremos dos possíveis mecanismos explicando o caráter da relação $I = I(V)$ para uma célula nemática sujeita a um campo elétrico alto. Levaremos em conta o efeito de reorientação do diretor nemático induzido por um campo elétrico externo. A análise será realizada no regime quase-estático em que a orientação nemática segue, sem retardo, a variação no tempo do campo externo. A variação no tempo da capacitância efetiva da célula é equivalente a uma resistência pura, e é responsável por um pico de corrente quando a voltagem aplicada supera a voltagem crítica para a transição de Fréedericksz.

5.1 Considerações gerais: caso ideal

Na maioria das vezes, a caracterização elétrica de um cristal líquido é feita pela medida do fluxo de corrente no circuito quando a amostra está conectada a uma bateria. Quando a amostra tem orientação planar, e o campo externo é menor que o campo crítico de Fréedericksz, a interpretação dos dados experimentais é relativamente simples, caso seja possível considerar a amostra livre de íons. De fato, neste caso, o cristal líquido comportar-se-á como um meio isotrópico, cujas condutividade e constante dielétrica são perpendiculares ao diretor nemático [13]. Entretanto, em algumas situações, trabalhar com um campo externo abaixo do crítico pode ser um problema, e

um campo elétrico intenso é necessário para medir, com boa precisão, a corrente. Neste caso, o campo externo induz uma deformação no cristal líquido, e para conectar a corrente com a voltagem externa é necessário conhecer o perfil nemático. Nesta situação, o cristal líquido comporta-se como um cristal uniaxial, cujo eixo óptico coincide com o diretor [47]. Apresentaremos, a seguir, uma aproximação teórica que conecta a corrente no circuito externo com a deformação nemática, no caso simples em que a diferença de potencial aplicada na amostra varia lentamente no tempo quando comparada com o tempo de difusão para a orientação nemática. Para isso, consideraremos um material típico, cujas propriedades anisotrópicas dão surgimento a um fenômeno crítico, de maneira que possamos investigar a dependência da corrente com a voltagem aplicada. Depois disso, utilizaremos o mesmo raciocínio para um material líquido-cristalino, o qual será considerado como um circuito formado por um paralelo de uma resistência R , e uma capacitância C . A equação governando o perfil do ângulo de inclinação é apresentada, e fórmulas explícitas conectando a resistência e a capacitância com este perfil são estabelecidas. Analisaremos também a dependência de R e C , bem como o fluxo de corrente no circuito em maiores detalhes.

Sendo assim, vamos admitir inicialmente um material tendo, na ausência de um campo externo, uma condutividade σ , e uma constante dielétrica ϵ . Vamos considerar que, por meio de um campo elétrico externo, é possível mudar a condutividade elétrica e a constante dielétrica [48].

Além disso, admitimos que a variação dos parâmetros físicos, sob a ação do campo externo, é um fenômeno crítico [49]. Neste caso, para um campo elétrico $0 \leq E < E_c$, $\sigma = \sigma_1$ e $\epsilon = \epsilon_1$, e para $E > E_c$, $\sigma = \sigma_2$ e $\epsilon = \epsilon_2$. Se uma amostra, na forma de um *slab*, é submetida a um campo elétrico externo aumentando linearmente com o tempo, teremos o aparecimento de um tempo crítico, t_c , para o qual $E(t_c) = E_c$. Para $t = t_c$, os parâmetros físicos do sistema começam a mudar, tendendo, com uma típica dependência do tempo do sistema, a $\sigma = \sigma_2$ e $\epsilon = \epsilon_2$. Para uma análise simplificada, admitiremos que aquelas variações têm a seguinte forma:

$$\sigma(t) = \sigma_1 + g(t)(\sigma_2 - \sigma_1) \quad \text{e} \quad \epsilon(t) = \epsilon_1 + g(t)(\epsilon_2 - \epsilon_1), \quad (5.1)$$

em que $g(t)$ é uma função de relaxação tal que $\lim_{t \rightarrow -\infty} g(t) = 0$ e $\lim_{t \rightarrow \infty} g(t) = 1$. No caso em que a voltagem aplicada é do tipo $V(t) = \kappa t$, numa primeira aproximação, podemos admitir que

$$g(t) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{t - t_c}{\tau} \right) \right], \quad (5.2)$$

em que τ depende da dinâmica do sistema, que suporemos homogênea. Além disso, a resistência elétrica e a capacitância da amostra mudam com o tempo,

respectivamente, de acordo com as leis

$$R(t) = R_1 + g(t)(R_2 - R_1) \quad \text{e} \quad C(t) = C_1 + g(t)(C_2 - C_1), \quad (5.3)$$

em que

$$R_{1,2} = \frac{1}{\sigma_{1,2}} \frac{d}{S} \quad \text{e} \quad C_{1,2} = \epsilon_{1,2} \frac{S}{d}. \quad (5.4)$$

Da eletrodinâmica elementar, a corrente no circuito contendo a amostra é dada por $I(t) = I_R(t) + I_C(t)$, em que

$$I_R(t) = \frac{V(t)}{R(t)} + V(t) \frac{dC}{dt} \quad \text{e} \quad I_C(t) = \kappa C(t). \quad (5.5)$$

Esta equação mostra que a variação no tempo da capacitância é equivalente a uma renormalização da resistência. Consideremos o caso particular em que $\sigma_1 = 5 \times 10^{-10} (\Omega \text{m})^{-1}$, $\sigma_2 = \sigma_1/5$, $\epsilon_1 = 5.5\epsilon_0$, $\epsilon_2 = 10.6\epsilon_0$, em que ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo, $d = 5 \mu\text{m}$, e $S = 10^{-4} \text{m}^2$. Admitimos que $\kappa = 1 \text{V/s}$, $t_c = 1.5 \text{s}$, e $\tau = 0.1 \text{s}$. Neste caso, $R(t)$ e $C(t)$ têm a tendência mostrada na Fig. 5.1.

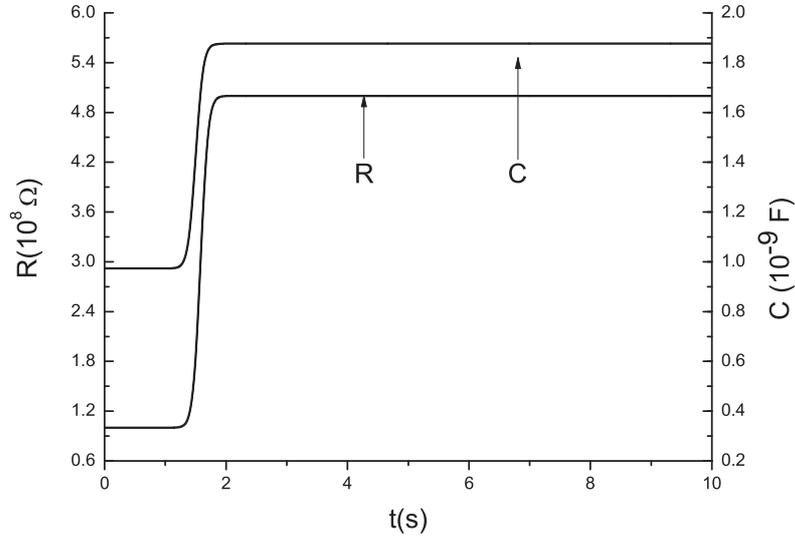


Figura 5.1: $R(t)(10^8 \Omega)$ e $C(t)(10^{-9} F)$ vs. t para $V_0 = 10V$ e $\tau = 0.1s$.

Na Fig. 5.2, mostramos a corrente no circuito externo, $I(t) = I_R(t) + I_C(t)$, e comparamos com $I_1 = V(t)/R_1$ e $I_2 = V(t)/R_2$. Como é evidente da

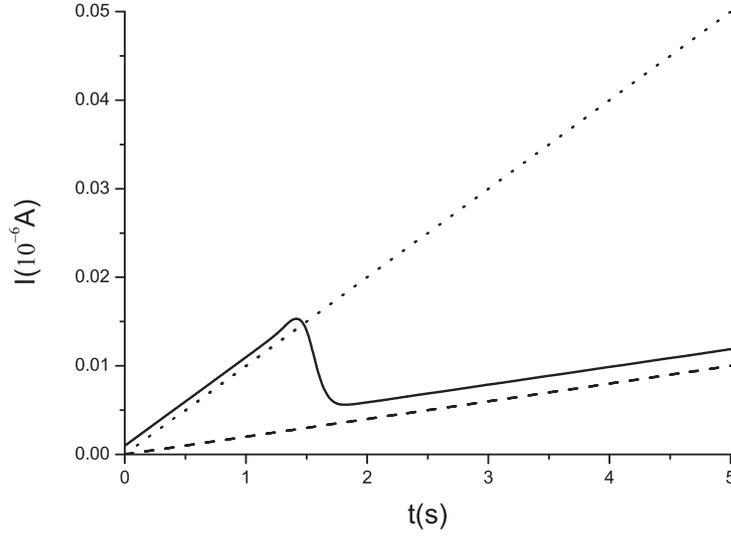


Figura 5.2: $I(t) = I_R(t) + I_C(t)$ vs. t para $V_0 = 10\text{V}$ e $\tau = 0.1\text{s}$. $I_1 = V(t)/R_1$ (linha pontilhada) e $I_2 = V(t)/R_2$ (linha tracejada) são mostradas para comparação.

Fig. 5.2, a corrente no circuito externo apresenta um pico, para t próximo de t_c , que está relacionado com o termo $V(t)dC/dt$. Para pequenos valores de t , $I(t) \sim V(t)/R_1 + \kappa C_1$, enquanto para valores de t grande, com relação a t_c , $I(t) \sim V(t)/R_2 + \kappa C_2$.

5.2 Célula nemática

Uma análise similar àquela apresentada anteriormente pode ser feita considerando uma amostra real na forma de um *slab* de espessura d , preenchido com um cristal líquido nemático. Vamos admitir que a amostra possa ser considerada como um paralelo de uma resistência R e uma capacitância C [50]. A amostra tem uma área de superfície S , a qual está conectada a uma bateria cuja fem é $V(t)$. Se $V(t) > V_c$, o diretor nemático não está totalmente uniforme na amostra. O sistema de referência cartesiano usado na descrição tem o eixo z perpendicular à superfície, sendo que as superfícies estão localizadas em $z = \pm d/2$. Assim, temos que a resistência equivalente e a capacitância

equivalente da amostra são respectivamente dadas por

$$R = \frac{1}{S} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{dz}{\sigma_{zz}} \quad \text{e} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{S} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{dz}{\epsilon_{zz}}. \quad (5.6)$$

Na Eq. (5.6), $\sigma_{zz} = \sigma_{\perp} + \sigma_a \text{sen}^2\theta(z)$ e $\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp} + \epsilon_a \text{sen}^2\theta(z)$ são as componentes z,z do tensor condutividade e do tensor dielétrico, respectivamente [13]. As quantidades $\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ e $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ indicam a anisotropia dos tensores condutividade e dielétrico, e \parallel e \perp referem-se ao diretor nemático. Sendo assim

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{1}{S} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{dz}{\sigma_{\perp} + \sigma_a \text{sen}^2\theta(z, t)} \quad \text{e} \\ \frac{1}{C(t)} &= \frac{1}{S} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{dz}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \text{sen}^2\theta(z, t)}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Consideraremos o caso em que a voltagem aplicada na amostra (com valor máximo V_0 em $t = T$) é do tipo

$$V(t) = \kappa t, \quad (5.8)$$

em que $\kappa = V_0/T$ (ver Fig. 5.3).

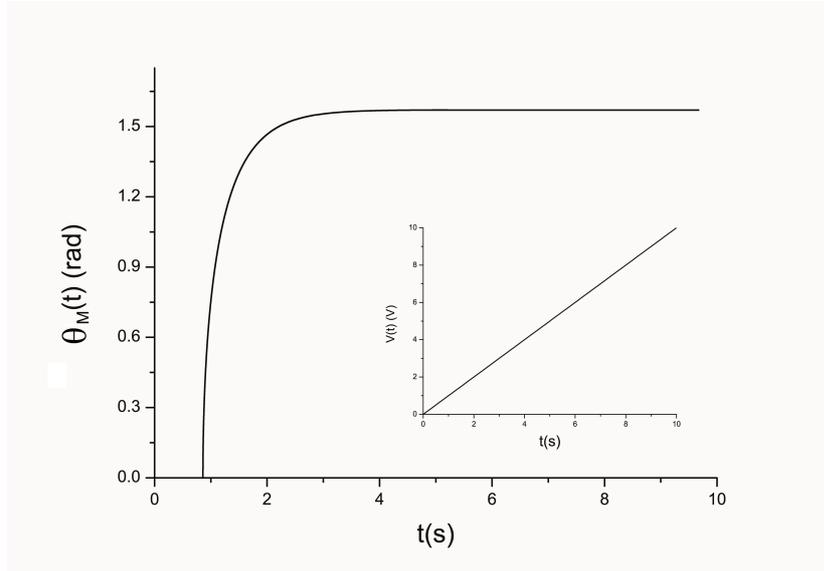


Figura 5.3: $\theta_M(t)$ e $V(t)$ (inserido) vs. t para o intervalo de $0 \leq t \leq T$, $V_0 = 10V$ e $T = 10s$.

Se limitarmos nossa investigação ao caso em que T é da ordem de vários segundos, podemos admitir que o diretor segue o campo externo sem retardo. Dessa forma, torna-se possível calcular o perfil do ângulo do diretor usando as equações válidas para o caso estático. Em particular, para cada t , e assim para cada $V(t)$, podemos calcular a deformação máxima, ocorrendo no meio da amostra e o perfil do ângulo $\theta = \theta(z; t)$. Dando continuidade, consideraremos o caso de ancoramento forte, no qual os valores dos ângulos na superfície são nulos, $\theta(\pm d/2; t) = 0$, e admitimos que a aproximação de uma única constante elástica é válida, isto é, $K_{11} = K_{33} = K$. De acordo com a teoria elementar da reorientação induzida pelo campo externo sobre um cristal líquido nemático [21] discutida no capítulo 3 (ver Eq. (3.37)), o ângulo diretor é dado por:

$$\frac{d\theta}{dz} = \pm \frac{V(t)}{d} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{K}} \sqrt{\sin^2\theta_M - \sin^2\theta}, \quad (5.9)$$

em que (+) refere-se a $-d/2 \leq z \leq 0$ e (-) a $0 \leq z \leq d/2$. Na Eq. (5.9), $\theta_M(t) = \theta(0; t)$ é o ângulo no meio da amostra. E pode ser determinado reescrevendo a Eq. (5.9) na forma

$$\int_0^{\theta_M(t)} \frac{d\Psi}{\sqrt{\sin^2\theta_M(t) - \sin^2\Psi}} = \frac{d}{2\xi(t)}, \quad (5.10)$$

sendo que o perfil de deformação pode ser determinado por

$$\int_0^{\theta(z;t)} \frac{d\psi}{\sqrt{\sin^2\theta_M(t) - \sin^2\psi}} = \frac{z}{\xi(t)}, \quad (5.11)$$

em que o comprimento de coerência $\xi(t)$ é aqui escrito como

$$\xi(t)^{-1} = \frac{\pi V(t)}{d V_c}, \quad (5.12)$$

com $V(t)$ dado pela Eq. (5.8). Na Eq. (5.12), V_c é a voltagem crítica, no caso de ancoramento forte, dada por $V_c = \pi\sqrt{K/\epsilon_a}$ (ver Eq. (3.41)), em unidades do SI. Como mencionado acima, esta análise é válida no caso quase-estático, em que o diretor nemático segue sem retardo a variação no tempo do campo aplicado. Para quantificar os limites para os quais a aproximação funciona bem, vamos considerar a equação dinâmica governando a evolução do ângulo de inclinação, que tem a forma

$$K \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} + \frac{1}{2}\epsilon_a E^2(t) \sin(2\theta) = \eta \frac{\partial\theta}{\partial t}, \quad (5.13)$$

em que η é o coeficiente de viscosidade rotacional do cristal líquido nemático [51]. Pela introdução da quantidade adimensional $\zeta = (\pi/d)z$ e $U(t) = V(t)/V_c$, a Eq. (5.13) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{2} U^2 \text{sen}(2\theta) = \tau \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (5.14)$$

sendo $\tau = \eta d^2 / (\pi^2 K)$ um tempo de difusão intrínseco para a orientação nemática. Admitindo valores típicos para os parâmetros físicos usados no problema $\eta \sim 0.1 \text{ kgs/m}$, $d \sim 5 \times 10^{-6} \text{ m}$, e $K \sim 10^{-11} \text{ N}$ [51], obtemos $\tau \sim 0.03 \text{ s}$. Quando $T \gg \tau$, nossa aproximação funciona bem. Dessa forma, como em medidas típicas de corrente T é da ordem de várias dezenas de segundos [52, 53], a análise realizada acima pode ser usada para a interpretação dos dados relevantes à dependência da corrente com a voltagem aplicada.

5.3 Circuito Elétrico

Quando a deformação nemática é obtida de acordo com a aproximação quase-estática descrita acima, é possível calcular, usando a Eq. (5.7), $R = R(t)$ e $C = C(t)$, em que a dependência de t é via o ângulo de inclinação do diretor descrita por $\theta = \theta(z; t)$. O fluxo de corrente no circuito equivalente representando a célula é

$$I(t) = \frac{V(t)}{R(t)} + \frac{dQ(t)}{dt}, \quad (5.15)$$

em que $Q(t) = C(t)V(t)$ é a carga elétrica sobre o condensador. A corrente que estamos vendo é dada por

$$I(t) = \left\{ \frac{1}{R(t)} + \frac{dC(t)}{dt} \right\} V(t) + C(t) \frac{dV(t)}{dt}. \quad (5.16)$$

Para obter explicitamente o perfil $\theta_M(t)$ podemos reescrever a Eq. (5.10) na forma

$$\begin{aligned} K[\text{sen } \theta_M(t)] &= \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \text{sen}^2 \theta_M(t) \text{sen}^2 \psi}} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{K}} V(t), \end{aligned} \quad (5.17)$$

depois de realizar a substituição $\text{sen } \psi = \text{sen } \theta / \text{sen } \theta_M(t)$ e levando em conta a Eq. (5.12). Na Eq. (5.17), $K[x]$ é a função elíptica completa de primeira

espécie. Da Eq. (5.7) obtemos a seguinte expressão para $R(t)$ e $C(t)$:

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{2d}{S} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a}} \frac{J_R(\text{sen}\theta_M)}{V(t)}, \\ C(t) &= \frac{S}{2d} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{K}} \frac{V(t)}{J_C(\text{sen}\theta_M)}, \end{aligned} \quad (5.18)$$

em que

$$J(\text{sen}\theta_M) = \int_0^{\pi/2} \frac{(1 - \text{sen}^2\theta_M \text{sen}^2\psi)^{-1/2} d\psi}{(\chi_\perp + \Delta\chi_a \text{sen}^2\theta_M \text{sen}^2\psi)}$$

com $\chi_\perp = \sigma_\perp$ e $\Delta\chi_a = \sigma_a$ para $J_R(\text{sen}\theta_M)$ e $\chi_\perp = \epsilon_\perp$ e $\Delta\chi_a = \epsilon_a$ para $J_C(\text{sen}\theta_M)$, respectivamente. Como pode ser visto na Eq. (5.18), $R(t)$ e $C(t)$ dependem unicamente de θ_M^2 . Conseqüentemente, para $t \rightarrow t_c$, dR/dt e dC/dt são finitos, como será mostrado a seguir. Na Fig. 5.3, $\theta_M(t)$ é mostrado para o intervalo $0 \leq t \leq T$. Para dar seguimento, usaremos o seguinte conjunto de parâmetros físicos do nemático: $V_0 = 10V$, $\epsilon_\parallel = 20.6\epsilon_0$, $\epsilon_\perp = 5.5\epsilon_0$, $\sigma_\parallel = 10^{-10}(\Omega\text{m})^{-1}$, $\sigma_\perp = 5\sigma_\parallel$, $K = 10^{-11}N$, $d = 5 \times 10^{-6}\text{m}$, $S = 10^{-4}\text{m}^2$ [54]. Para $V < V_c = 0.859V$ ($t = t_c = 0.859s$), $\theta_M = 0$ sendo que a orientação uniforme é planar. Para $V \geq V_c$, $\theta_M \neq 0$ e tende ao valor de saturação $\theta_M = \pi/2$ quando $t \rightarrow T = 10s$. Na Fig. 5.4a, mostramos $R(t)$ dado pela Eq. (5.18) no intervalo perto de t_c . Para $t < t_c$, $R(t) = R_\perp = d/\sigma_\perp S = 100\text{M}\Omega$. Nas vizinhanças de $t = t_c$, é fácil mostrar que

$$\theta_M^2(t) \approx 4 \left(\frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{K}} V(t) - 1 \right) = 4 \left(\frac{t}{t_c} - 1 \right),$$

e sendo que $\xi(t) = t_c d/(\pi t)$, podemos encontrar que

$$R(t) \approx \frac{d}{\sigma_\perp^2 S} (\sigma_\perp - 2\sigma_a) \left(1 - \frac{t_c}{t} \right) + \frac{d}{\sigma_\perp S} \frac{t_c}{t},$$

implicando que

$$\left. \frac{dR(t)}{dt} \right|_{t=t_c} = -\frac{2\sigma_a d}{\sigma_\perp^2 S t_c}, \quad (5.19)$$

que é uma quantidade finita. Por outro lado, quando $\theta_M \rightarrow \pi/2$, teremos que $R(t) \rightarrow R_\parallel = d/(\sigma_\parallel S) \approx 500\text{M}\Omega$ para o conjunto de parâmetros usado na simulação. No entanto, mesmo se o alinhamento tender a ser perpendicular às placas no centro da amostra, perto dos contornos ele segue a direção de eixo fácil imposta pela superfície devido ao ancoramento planar forte. Conseqüentemente, a amostra está ainda distorcida e o valor real da resistência para $t = T$ está abaixo deste valor crítico.

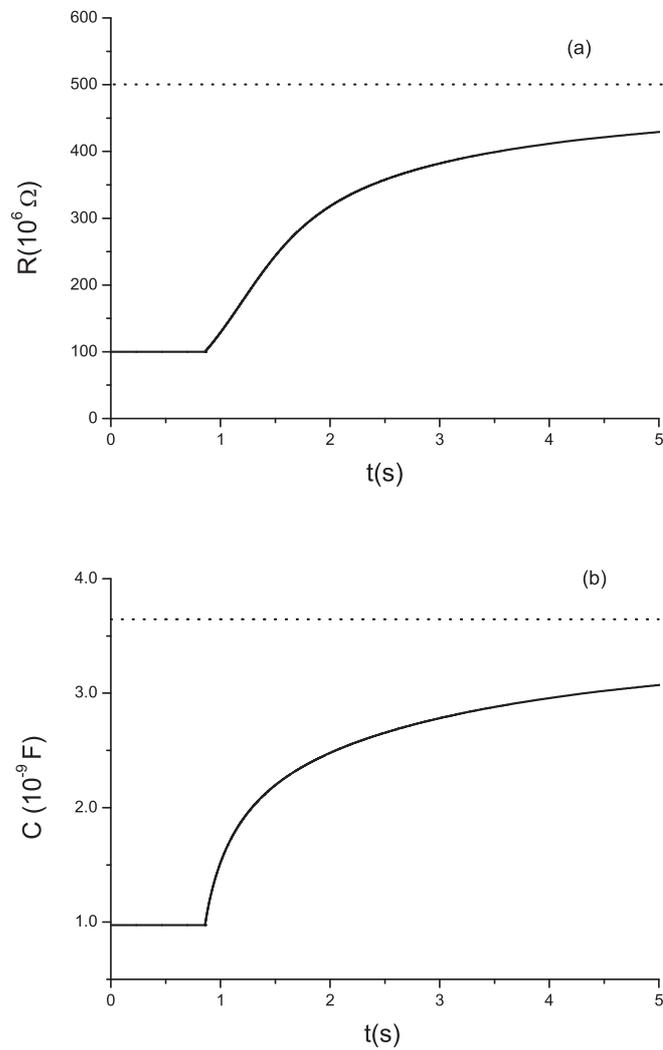


Figura 5.4: (a) $R(t)$ vs. t perto do tempo crítico t_c . Para $t < t_c$, $R(t) = R_{\perp}$. Quando $t \gg t_c$, $R(t) \rightarrow R_{\parallel}$ (linha pontilhada). (b) $C(t)$ vs. t perto do tempo crítico t_c . Para $t < t_c$, $C(t) = C_{\perp}$. Quando $t \gg t_c$, $C(t) \rightarrow C_{\parallel}$ (linha pontilhada).

Na Fig. 5.4(b), $C(t)$ como dado por (5.18) é mostrado. Como esperado, para $t > t_c$ a capacitância aumenta com o tempo até a voltagem alcançar seu

valor máximo em $t = T$. No limite $\theta_M \rightarrow 0$, temos

$$\left. \frac{dC(t)}{dt} \right|_{t=t_c} = \frac{2\epsilon_a S}{t_c d}, \quad (5.20)$$

que também é finito. Esta tendência é muito similar àquela encontrada experimentalmente na Ref. [55] para um nemático numa corrente ac.

Faremos agora uma comparação entre o comportamento de $R(t)$ e $C(t)$ para tempo longo. Usando a Eq. (5.18), podemos obter as expressões

$$\begin{aligned} \Delta R &= R(t) - R_{\parallel} = \frac{r_{\sigma}}{\sigma_{\parallel}} \frac{1}{S} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{\cos^2 \theta(z; t)}{1 - r_{\sigma} \cos^2 \theta(z; t)} dz, \\ \Delta \left(\frac{1}{C} \right) &= \frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C_{\parallel}} = \frac{r_{\epsilon}}{\epsilon_{\parallel}} \frac{1}{S} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{\cos^2 \theta(z; t)}{1 - r_{\epsilon} \cos^2 \theta(z; t)} dz, \end{aligned} \quad (5.21)$$

em que $r_{\chi} = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/\chi_{\parallel}$. Para $t \gg t_c$, $\theta(z; t) \simeq \pi/2$ no volume. Perto da superfície, devido à hipótese de ancoramento forte, $\theta(z) \neq \pi/2$. Uma aproximação útil para $\theta(z)$ é [56]

$$\theta(z) = \frac{\pi}{2} [1 - e^{-(z+d/2)/l}], \quad \text{para } -\frac{d}{2} \leq z \leq 0, \quad (5.22)$$

e uma expressão similar para $0 \leq z \leq d/2$. Neste caso, a Eq. (5.21) torna-se

$$\begin{aligned} \Delta R &= 2 \frac{r_{\sigma}}{\sigma_{\parallel}} l M(r_{\sigma}), \\ \Delta \left(\frac{1}{C} \right) &= 2 \frac{r_{\epsilon}}{\epsilon_{\parallel}} l M(r_{\epsilon}), \end{aligned} \quad (5.23)$$

em que

$$M(r) = \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 \theta}{(1 - r \cos^2 \theta)(\frac{\pi}{2} - \theta)} d\theta. \quad (5.24)$$

Nesta aproximação

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta R}{\Delta(1/C)} = \frac{\epsilon_{\parallel}}{\sigma_{\parallel}} \frac{r_{\sigma}}{r_{\epsilon}} \frac{M(r_{\sigma})}{M(r_{\epsilon})} \approx -1.531. \quad (5.25)$$

Na Fig. 5.5, mostramos a função

$$\psi(t) = \frac{\Delta R}{\Delta(1/C)},$$

calculada numericamente por meio da Eq. (5.21). No limite de t grande, $\Psi(t) \rightarrow -1.4s$, em bom acordo com (5.25). Este resultado indica que para

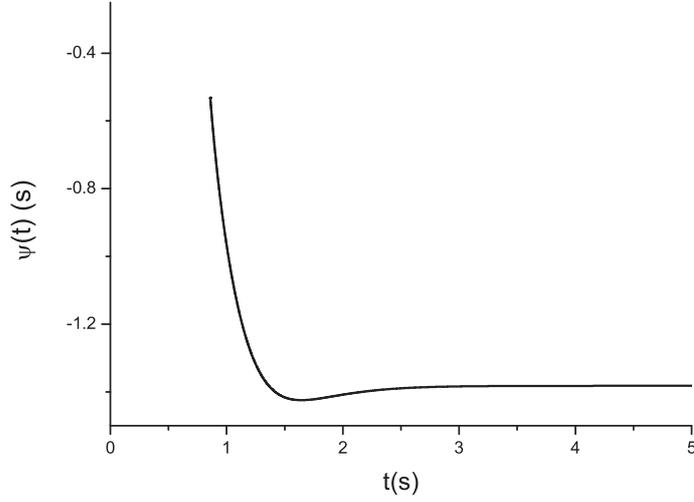


Figura 5.5: $\Psi(t)$ vs. t obtido quando admitimos uma relaxação exponencial do ângulo do diretor perto da superfície orientada.

$V > V_c$, o ângulo de inclinação relaxa para $\pi/2$ numa camada superficial cuja espessura é da ordem de um comprimento típico l que, é por sua vez, da ordem do comprimento de coerência ξ . A relaxação é exponencial, como sugerido por [56].

Finalmente, vamos considerar a corrente fluindo no circuito. Antes de mais nada, lembramos que como a amostra é um paralelo de uma resistência e um condensador, a Eq. (5.15) pode ser considerada como $I(t) = I_R + I_C$, em que I_R e I_C são definidos na Eq. (5.5). Na Fig. 5.6, I_C é mostrado no intervalo de tempo próximo ao tempo equivalente à transição de Fréedericksz. Para $t < t_c$, $I_C = \kappa C_{\perp}$ (linha tracejada) e começa a mudar em $t = t_c$. Para $t \gg t_c$, $I_C \rightarrow \kappa C_{\parallel}$ (linha pontilhada).

Na Fig. 5.7, a corrente $I_R(t)$ é mostrada para o mesmo intervalo. Para $t < t_c$, $I_R = V(t)/R_{\perp}$. Para $t > t_c$, $I_R(t)$ apresenta um pico correspondente a um salto na capacitância, como previsto na análise idealizada desenvolvida anteriormente. Depois disso, seu comportamento é governado pela contribuição da resistência e tende a $V(t)/R_{\parallel}$.

A descontinuidade de I_R em $t = t_c$ é dada por

$$\Delta I_R = 2\epsilon_a \frac{S}{d} \kappa$$

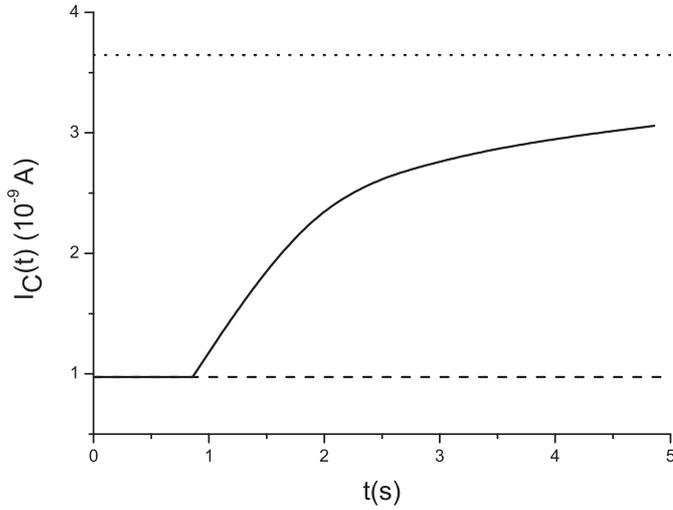


Figura 5.6: $I_C(t)$ vs. t perto do tempo crítico t_c . Para $t < t_c$, $I_C(t) = \kappa C_{\perp}$ (linha tracejada); quando $t \gg t_c$, $I_C(t) \rightarrow \kappa C_{\parallel}$ (linha pontilhada)

como segue de (5.20). A descontinuidade está relacionada à existência do valor crítico para o fenômeno de reorientação induzida por um campo externo. Neste caso, $\theta_M(t < t_c) = 0$ e θ_M começa a mudar em $t = t_c$. Se a amostra apresenta um ângulo inicial, isto é, $\theta_0 \neq 0$, a reorientação é contínua com o campo, e $I_R(t)$ é uma função contínua em t , apresentando um máximo em $t = t_c$ [57].

O que investigamos neste capítulo foi a dependência da corrente com a voltagem aplicada de uma célula nemática para uma voltagem externa variando linearmente com o tempo, na aproximação quase-estática. Calculamos a contribuição da corrente relacionada à reorientação das moléculas nemáticas quando a voltagem externa ultrapassa a voltagem crítica para a transição de Fréedericksz. De acordo com a análise apresentada, a corrente no circuito externo apresenta uma descontinuidade no valor crítico. Essa descontinuidade desaparece se a amostra apresentar um ângulo inicial, sendo neste caso o efeito de reorientação um fenômeno contínuo. Esta análise foi realizada para o caso de ancoramento forte, sendo que, para este caso, a superfície impõe às moléculas do nemático uma orientação planar para todos os valores do campo aplicado. Neste sistema, a resistência R e a capacitância C , da célula nemática, tendem a ser aquelas de uma amostra orientada homeotropicamente, R_{\parallel} e C_{\parallel} , mas nunca alcançam tais valores. A análise

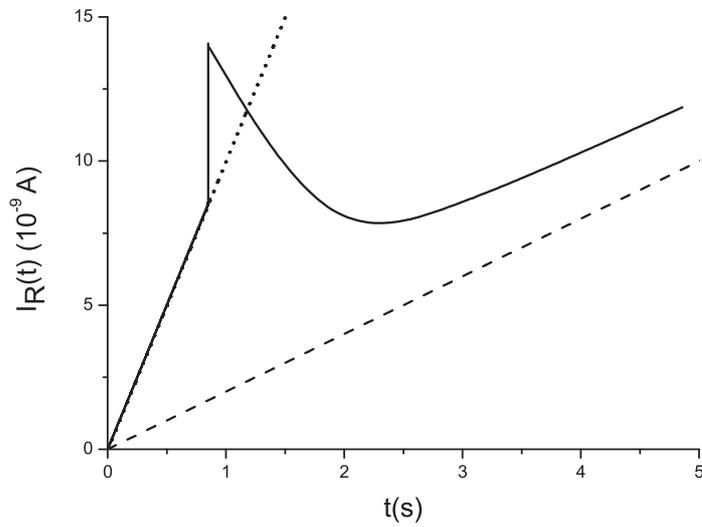


Figura 5.7: $I_R(t)$ vs. t perto do tempo crítico t_c . Para $t < t_c$, $I_R(t) = V(t)/R_{\perp}$ (linha pontilhada). Para $t \gg t_c$, $I_R \rightarrow V(t)/R_{\parallel}$ (linha tracejada).

na aproximação quase-estática pode ser facilmente generalizada para o caso de ancoramento fraco. Para esta situação, R e C alcançam R_{\parallel} e C_{\parallel} na saturação do campo [21]. Sendo assim, a análise da dependência da corrente com a voltagem permite-nos também obter informações sobre a intensidade do ancoramento numa dada amostra líquido-cristalina.

Capítulo 6

Medida de corrente e caracterização dielétrica de um nemático

Discutiremos, neste capítulo, a caracterização dielétrica de um cristal líquido por meio da medida da corrente elétrica fluindo no circuito. Alguns circuitos elétricos são analisados focando a atenção no papel da resistência sobre a qual a queda do potencial é medida, mostrando que o modelo funciona bem quando a voltagem máxima aplicada está abaixo da voltagem crítica para a transição de Fréedericksz.

6.1 Noções gerais

Cristais líquidos nemáticos em orientação homogênea, na ausência de um diretor orientado por um campo elétrico, comportam-se como um meio dielétrico linear [13]. Isto significa que os parâmetros físicos descrevendo a condução elétrica e a polarização elétrica no cristal líquido sujeito a um campo externo são a condutividade elétrica e a constante dielétrica [2]. Aqueles parâmetros podem ser determinados preparando-se uma amostra uniformemente orientada, por meio de um tratamento apropriado de superfície [58], e submetendo-o a uma bateria, cuja fem varia com o tempo de forma arbitrária [52, 53]. Pela medida da corrente elétrica no circuito contendo a célula, e admitindo que a amostra é equivalente a um circuito elétrico, é possível determinar a condutividade e a constante dielétrica do cristal líquido. Entretanto, o circuito equivalente não é univocamente determinado, e de-

pende do grau de aproximação do problema [48, 59, 60]. Em particular, admitindo que o cristal líquido seja orientado por meio de um polímero depositado sobre os eletrodos, o problema é se esta camada de superfície desempenha ou não algum papel. A corrente no circuito contendo a célula é determinada mediante a variação do potencial sobre uma resistência externa em série com a amostra, a qual é suposta desprezível com relação à resistência da célula.

Sendo assim, investigaremos aqui, o papel que a resistência externa tem sobre a corrente que atravessa a célula de cristal líquido nemático quando a voltagem externa é uma função genérica do tempo. Em nossa análise, admitimos que o cristal líquido nemático pode ser descrito, do ponto de vista elétrico, por meio da condutividade elétrica e da constante dielétrica, independente da voltagem aplicada. Esta suposição implica que se o cristal líquido tem uma anisotropia dielétrica positiva, a célula está orientada de forma homeotrópica; se a anisotropia dielétrica é negativa a célula é orientada de forma planar. No caso oposto, em que a anisotropia dielétrica é positiva e a amostra nemática está num alinhamento planar, ou a anisotropia dielétrica é negativa e a amostra está num alinhamento homeotrópico, nossa análise é válida para uma aplicação de voltagem menor que a voltagem crítica para a transição de Fréedericksz [13], de tal forma que não há reorientação induzida pelo campo elétrico aplicado como discutimos no capítulo precedente. De fato, caso $V > V_c$, o campo externo induz uma reorientação do cristal líquido, que é responsável por uma variação das componentes dos tensores condutividade e dielétrico ao longo da normal à superfície, que depende do campo externo. Neste caso, o cristal líquido nemático não pode ser considerado como um meio linear, e uma análise diferente tem que ser realizada para investigar a dependência da corrente com a voltagem aplicada. Esta observação vale, em particular, quando o cristal líquido nemático está orientado, na ausência do campo externo, em um ângulo diferente de 0 e $\pi/2$ em relação à normal à superfície. Por esta razão, a análise que apresentaremos é válida para cristais líquidos nemáticos orientados em forma planar ou homeotrópica. Apresentaremos, no decorrer deste capítulo, alguns circuitos elétricos equivalentes para a célula de cristal líquido. Começaremos com o caso simples no qual a amostra pode ser admitida como um paralelo de uma resistência e uma capacitância em série com uma resistência externa, de acordo com a aproximação fenomenológica simples [61]. Neste caso, uma expressão para a corrente através da amostra pode ser obtida por meio do método de Lagrange para resolver a equação diferencial do problema [62]. Do mesmo modo, uma expressão para o tempo de relaxação do problema é também obtida. Também apresentaremos o caso no qual um polímero depositado sobre os eletrodos é responsável por uma resistência e uma capacitância

adicionais. Nesse contexto, admitindo que a resistência externa é desprezível em comparação àquela das amostras, uma expressão para a corrente produzida por uma dada fem da bateria é deduzida de forma analítica. Uma discussão sobre o tempo de relaxação para este circuito elétrico equivalente é também realizada. Depois disso, consideraremos a presença do polímero e da resistência externa. A expressão da corrente é obtida por meio da técnica da transformada de Laplace. As dependências dos tempos de relaxação com a resistência externa são investigadas. O caso em que a voltagem externa é uma função periódica do tempo é considerado. Além disso, comparamos a previsão do modelo com os dados experimentais relevantes para uma célula de 5CB, orientada de forma planar por meio de um tratamento de superfície com *polypyrrole* [63]. Resultados preditos pelo modelo e os dados experimentais, quando a voltagem máxima aplicada é menor que aquele valor crítico para a transição de Fréedericksz, estão de acordo. O mesmo não acontece quando a reorientação do cristal líquido nemático induzido pela voltagem aplicada tem lugar. Nesse caso, o acordo entre o modelo e os dados experimentais é um pouco pobre.

6.2 Circuitos elétricos equivalentes simples

Vamos imaginar primeiramente que a amostra sob investigação possa ser aproximada como tendo um cristal líquido unicamente, com uma resistência elétrica, R_B , levando em conta as perdas, e uma capacitância, C_B , em paralelo a R_B . Nós indicamos por $I(R_B)$ e $I(C_B)$ a corrente em R_B e C_B , respectivamente, Q_B é a carga elétrica sobre C_B , I é a corrente total no circuito, e V a fem da bateria. Lembrando das relações do eletromagnetismo $I = I(C_B) + I(R_B)$, $R_B I(R_B) = Q_B/C_B$, e a relação de Kirchoff $V = R_B I(R_B) + R_0 I$, em que R_0 é a resistência externa. Levando em conta que $I(C_B) = dQ_B/dt$, a relação de Kirchoff torna-se

$$\frac{dQ_B}{dt} + \frac{Q_B}{R_{eq}C_B} = \frac{V}{R_0} \quad (6.1)$$

em que $R_{eq} = R_0 R_B / (R_0 + R_B)$. A Eq. (6.1) tem de ser integrada supondo que $Q_B(0) = 0$. Usando a técnica de Lagrange [62], temos

$$Q_B(t) = \frac{1}{R_0} e^{-t/\tau_{eq}} \int_0^t V(u) e^{u/\tau_{eq}} du, \quad (6.2)$$

em que $\tau_{eq} = R_{eq}C_B$. Segue que a corrente no circuito externo para a equação

reportada acima, é dada por

$$I(t) = \frac{1}{R_0} \left\{ V(t) + \left(\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_{eq}} \right) e^{-t/\tau_{eq}} \int_0^t V(u) e^{u/\tau_{eq}} du \right\} \quad (6.3)$$

em que $\tau_B = R_B C_B$. No caso em que $V(t)$ é um degrau de amplitude V_0 , a Eq. (6.3) pode ser reescrita como

$$I(t) = \frac{V_0}{R_0} \left\{ 1 + \tau_{eq} \left(\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_{eq}} \right) (1 - e^{-t/\tau_{eq}}) \right\}. \quad (6.4)$$

De (6.4) segue que o tempo de relaxação para os fenômenos sob investigação é dado por $\tau_{eq} = R_{eq} C_B$ e depende de R_0 .

Como uma segunda aproximação, levaremos em conta a presença de polímero depositado sobre os eletrodos, mas desprezando inicialmente a resistência externa, R_0 . Tais polímeros impõem uma orientação preferencial às moléculas próximas a ele. Um parâmetro característico do tratamento da superfície é a intensidade da energia de ancoramento, que depende da interação das moléculas nemáticas com as moléculas do substrato e da simetria da fase nemática na superfície. Também depende das cargas elétricas existentes na superfície. Em particular, a existência de carga elétrica na superfície modifica a intensidade da energia de ancoramento da qual a voltagem crítica é dependente. Por essa razão, conhecer as características e o funcionamento do substrato depositado na superfície é de fundamental importância. O *polypyrrole* é um dos mais usados monômeros para a preparação de materiais poliméricos eletrocondutores. Dentre as vantagens do seu uso temos: fácil acesso, polimerização por oxidação química ou eletroquímica, boa condutividade e estabilidade química [64]. Nós indicamos por R_B , C_B e R_S , C_S a resistência e a capacitância do cristal líquido e da camada superficial do polímero depositado para orientá-lo, respectivamente. Temos que a corrente total no circuito externo é dada por I , enquanto as correntes de condução e deslocamento nos elementos formando o circuito elétrico são dadas por $I(R_B)$, $I(C_B) = dQ_B/dt$, $I(R_S)$, e $I(C_S) = dQ_S/dt$, em que Q_B e Q_S são as cargas elétricas sobre C_B e C_S , respectivamente. Temos assim as relações

$$I = I(R_B) + I(C_B) = I(R_S) + I(C_S), \quad (6.5)$$

$$R_B I(R_B) = \frac{Q_B}{C_B}, \quad R_S I(R_S) = \frac{Q_S}{C_S}, \quad (6.6)$$

e

$$V(t) = \frac{Q_B}{C_B} + \frac{Q_S}{C_S}, \quad (6.7)$$

em que $V(t)$ é a fem da bateria. Neste caso, como discutido em [64], seguindo passo a passo a análise reportada acima, é possível mostrar que a corrente no circuito externo é dada por

$$I(t) = \frac{C_B C_S}{C_B + C_S} \left\{ \left(\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_p} \right) \left(\frac{1}{\tau_S} - \frac{1}{\tau_p} \right) e^{-t/\tau_p} \int_0^t e^{u/\tau_p} V(u) du + \left(\frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_S} - \frac{1}{\tau_p} \right) V(t) + \frac{dV}{dt} \right\}, \quad (6.8)$$

em que

$$\tau_S = R_S C_S \text{ e } \tau_p = \frac{R_B R_S}{R_B + R_S} (C_B + C_S). \quad (6.9)$$

A expressão (6.8) é válida para todos os $V(t)$. Como no caso considerado acima, τ_p desempenha o papel de tempo de relaxação para o sistema. Ele é, neste sistema, uma propriedade intrínseca da amostra, dependendo do cristal líquido e do tratamento de superfície.

6.3 Circuito elétrico equivalente efetivo

Consideremos, agora, o caso geral em que a camada superficial e também a resistência R_0 são levadas em conta [60]. Como antes, indicamos por: (1) R_S e C_S as resistências equivalentes e a capacitância das duas camadas superficiais; (2) R_B e C_B a resistência e a capacitância referentes ao cristal líquido; (3) $I(R_S)$, $I(C_S)$, $I(R_B)$, $I(C_B)$ as correntes em R_S , C_S , R_B e C_B , respectivamente. As relações $I = I(R_S) + I(C_S) = I(R_B) + I(C_B)$, $R_S I(R_S) = Q_S/C_S$ e $R_B I(R_B) = Q_B/C_B$ obviamente valem. Levando em conta que $I(C_S) = dQ_S/dt$ e $I(C_B) = dQ_B/dt$, temos

$$I(t) = \frac{Q_S}{R_S C_S} + \frac{dQ_S}{dt} = \frac{Q_B}{R_B C_B} + \frac{dQ_B}{dt}. \quad (6.10)$$

Finalmente, para a lei de corrente de Kirchoff, temos

$$V(t) = \frac{Q_S}{C_S} + \frac{Q_B}{C_B} + R_0 I(t). \quad (6.11)$$

As Eqs. (6.10) e (6.11), com as condições de contorno $Q_S(0) = Q_B(0) = 0$, resolvem o problema. Por meio da Eq. (6.10) podemos reescrever a Eq. (6.11) como [62]

$$V(t) = R_0 I(t) + \int_0^t \mathcal{H}(t-t') I(t') dt', \quad (6.12)$$

em que o *kernel* (núcleo) $\mathcal{H}(t - t')$ é definido por

$$\mathcal{H}(t - t') = \frac{e^{-(t-t')/\tau_S}}{C_S} + \frac{e^{-(t-t')/\tau_B}}{C_B}, \quad (6.13)$$

em que $\tau_S = R_S C_S$ e $\tau_B = R_B C_B$ são as constantes de tempo da camada superficial (do filme polimérico) e do cristal líquido, respectivamente. A Eq. (6.12) é uma equação integral do tipo Volterra. Para calcular a Eq. (6.12), usamos a transformada de Laplace. Por meio do teorema de convolução, da Eq. (6.12) temos $V[s] = R_0 I[s] + H[s]I[s]$, em que $V[s]$, $I[s]$ e $H[s]$ são as transformadas de Laplace de $V(t)$, $I(t)$, e $H(t)$, respectivamente. Como segue da Eq. (6.13),

$$H[s] = \frac{1}{C_B(s + u_B)} + \frac{1}{C_S(s + u_S)} \quad (6.14)$$

onde introduzimos $u_B = 1/\tau_B$ e $u_S = 1/\tau_S$. Operando de maneira padrão obtemos

$$I[s] = \frac{V[s]}{R_0} \left(1 + \frac{A}{s - s_1} + \frac{B}{s - s_2} \right), \quad (6.15)$$

em que s_1 e s_2 são as soluções das equações

$$R_0 C_B C_S (s + u_B)(s + u_S) + C_S (s + u_S) + C_B (s + u_B) = 0, \quad (6.16)$$

e as constantes A e B são dadas por

$$\begin{aligned} A &= -\frac{1}{R_0} \left(\frac{s_1 + u_B}{C_S} + \frac{s_1 + u_S}{C_B} \right) \frac{1}{s_1 - s_2} \\ B &= +\frac{1}{R_0} \left(\frac{s_2 + u_B}{C_S} + \frac{s_2 + u_S}{C_B} \right) \frac{1}{s_1 - s_2} \end{aligned} \quad (6.17)$$

A transformada de Laplace de $1 + [A/(s - s_1)] + [B/(s - s_2)]$ é $\delta(t) + A \exp(s_1 t) + B \exp(s_2 t)$, em que $\delta(t)$ é a função de Dirac. Consequentemente, a solução da Eq. (6.12) é

$$I(t) = \frac{V(t)}{R_0} + \frac{1}{R_0} \int_0^t V(t') \{ A e^{s_1(t-t')} + B e^{s_2(t-t')} \} dt'. \quad (6.18)$$

No caso simples em que $V(t)$ é um degrau de amplitude V_0 , da Eq. (6.18) temos

$$I(t) = \frac{V_0}{R_0} \left\{ 1 - \left(A \frac{1 - e^{s_1 t}}{s_1} + B \frac{1 - e^{s_2 t}}{s_2} \right) \right\}. \quad (6.19)$$

Os parâmetros $s_{1,2}$ são negativos. Consequentemente, as quantidades $\tau_{1,2} = -1/s_{1,2}$ são positivas, e da Eq. (6.19) desempenham o papel de tempo de

relaxação. Da Eq. (6.19), levando em conta as definições de A e B na Eq. (6.17) e de $s_{1,2}$, segue que

$$I(0) = \frac{V_0}{R_0} \text{ e } \lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = \frac{V_0}{R_0 + R_B + R_S}, \quad (6.20)$$

como esperado. Sendo $|s_1| \gg |s_2|$, segue que $\tau_1 \ll \tau_2$, e daqui temos que o tempo de relaxação real é τ_2 . Da definição de $s_{1,2}$ segue que, para $R_0 \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 2 \frac{C_B C_S}{C_B + C_S} R_0 + \mathcal{O}(R_0^2), \\ \tau_2 &= \frac{R_B R_S}{R_B + R_S} (C_B + C_S) + \mathcal{O}(R_0). \end{aligned} \quad (6.21)$$

Da Eq. (6.21) deduzimos que para $R_0 \rightarrow 0$, $\tau_1 \rightarrow 0$ e $\tau_2 \rightarrow \tau_p$, dado pela Eq. (6.9).

Na Fig. 6.1 as dependências de τ_1 e τ_2 com R_0 são mostradas.

6.4 Papel da resistência externa na medida da corrente

Em experimentos usuais, a voltagem aplicada é uma função linear do tempo de tal maneira que todos os desvios do comportamento linear do sistema podem ser facilmente observados e relacionados a impurezas de íons dissolvidos no cristal líquido. Nesta análise, desprezamos a presença dos íons, admitindo que o cristal líquido é extremamente puro. Se esta condição não for cumprida, o sistema não se comporta como um sistema linear e a análise é mais complicada [49, 65, 66]. Admitimos, também, que a fem da bateria externa é do tipo

$$V(t) = K \{ t(\mathcal{V}[t] - \mathcal{V}[t-T]) + (2T-t)(\mathcal{V}[t-T] - \mathcal{V}[t-3T]) + (t-4T)\mathcal{V}[t-3T] \} \quad (6.22)$$

em que $\mathcal{V}[x]$ é a função degrau: $\mathcal{V}[x] = 0$, para $x < 0$, e $\mathcal{V}[x] = 1$, para $x > 0$, e $K = V_0/T$, tal potencial pode ser visto na Fig. 6.2. Na Fig. 6.3a, comparamos a corrente no circuito calculada de acordo com a Eq. (6.8), $I(t; R_0 = 0)$ em que a resistência externa não foi considerada, com a mesma quantidade calculada por meio da Eq. (6.18), em que a presença de R_0 é levada em conta, $I(t; R_0)$. Na Fig. 6.3b mostramos, para um dado conjunto de parâmetros do circuito, a dependência do tempo de $\Delta I(t; R_0) = I(t; R_0) - I(t; R_0 = 0)$. Finalmente, na Fig. 6.4a comparamos o gráfico paramétrico de

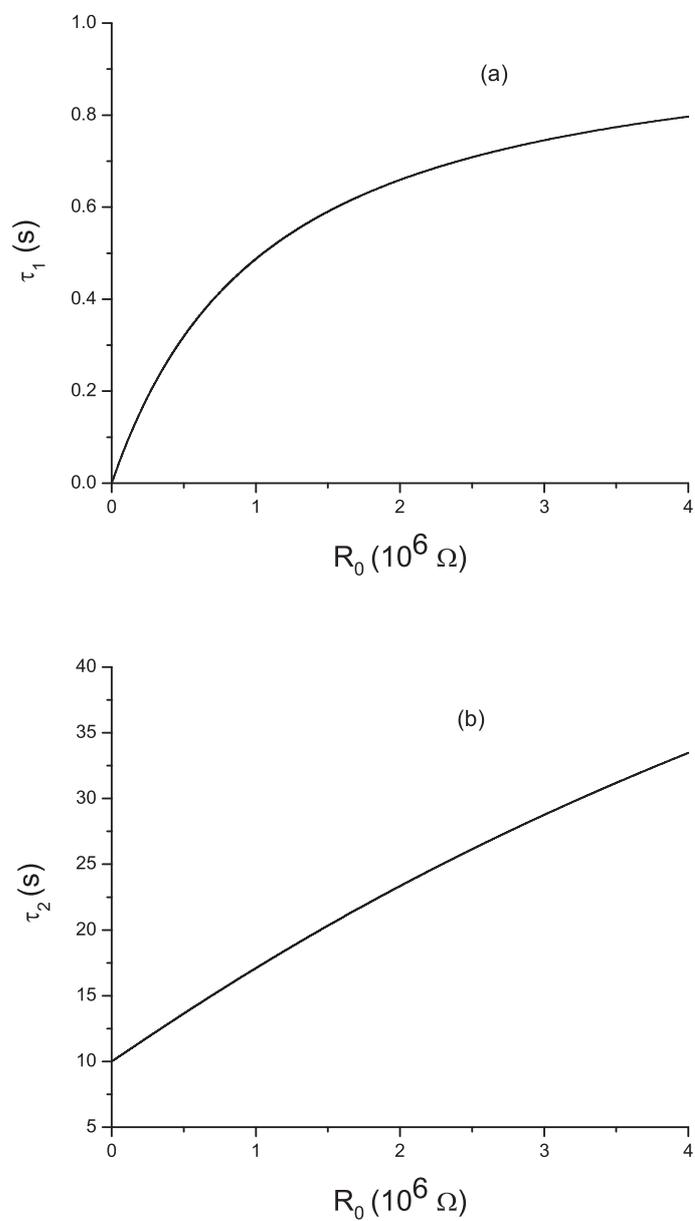


Figura 6.1: Tempos de relaxação (a) τ_1 e (b) τ_2 dados pela Eq. (6.21) vs. a resistência externa R_0 . As curvas foram construídas para $T = 50$ s, $V_0 = 10$ V, $R_B = 10^6 \Omega$, $R_S = 10^7 \Omega$, $C_B = 10^{-6}$ F e $C_S = 10^{-5}$ F.

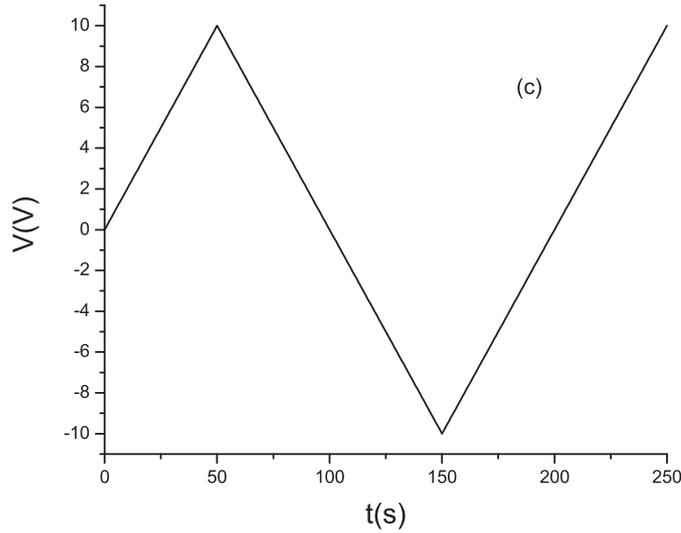


Figura 6.2: $V(t)$ vs. t , como dado pela Eq. (6.22).

$I(t; R_0)$ e $I(t; R_0 = 0)$ versus $V(t)$. Tal curva está conectada com a potência dissipada por ciclo na célula. Se a tensão aplicada for uma função senoidal do tipo

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t), \quad (6.23)$$

em que V_0 é a amplitude e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, por meio das Eqs. (6.8) e (6.18) podemos determinar $I(t; R_0 = 0)$ e $I(t; R_0)$. A comparação entre as duas soluções é reportada na Fig. 6.5a, enquanto que na Fig. 6.5b é mostrado, para um conjunto de parâmetros do circuito, a dependência no tempo de $\Delta I(t; R_0) = I(t; R_0) - I(t; R_0 = 0)$. A curva paramétrica de $I(t; R_0)$ e $I(t; R_0 = 0)$ versus $V(t)$ é também mostrado na Fig. 6.4b. Observe que no estado estacionário a curva paramétrica é uma elipse, como deve ser. Para t pequeno, a influência do termo transiente é importante, e é responsável pela primeira parte da curva.

Muito frequentemente, a investigação dielétrica da célula é realizada por meio da técnica de espectroscopia de impedância [67]. De acordo com esta técnica, a amostra sob investigação é submetida a uma voltagem externa de frequência angular ω , e a corrente fluindo no circuito é medida, para uma amplitude fixada V_0 , versus ω . Se a amostra comportar-se como um sistema linear, a corrente será proporcional à voltagem aplicada, mas fora de

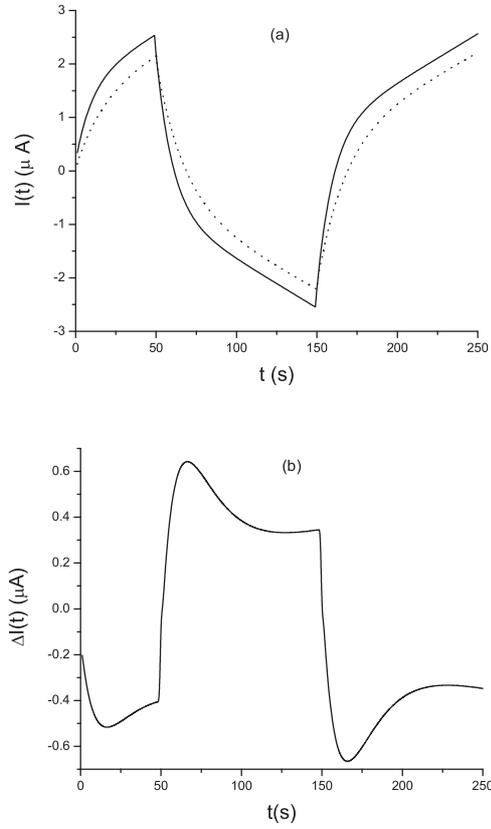


Figura 6.3: (a) $I(t, R_0)$ (linha s3lida) e $I(t; R_0 = 0)$ (linha pontilhada) vs. t ; (b) $\Delta I(t; R_0) = I(t; R_0) - I(t; R_0 = 0)$ vs t , para $R_0 = 10^6 \Omega$. As curvas foram obtidas para $T = 50\text{s}$, $R_B = 10^6 \Omega$, $R_S = 10^7 \Omega$, $C_B = 10^{-6}\text{F}$ e $C_S = 10^{-5}\text{F}$.

fase, de uma dada quantidade, que depende da resist3ncia e capacit3ncia do circuito [61]. Neste caso, 3 geralmente introduzido o conceito de imped3ncia el3trica $Z = V/I$. A parte real de Z 3 equivalente 3 resist3ncia, R , e a parte imagin3ria 3 equivalente a reat3ncia, X , da c3lula. No caso em que a resist3ncia R_0 3 desprezada, um c3lculo simples d3 para R e X as express3es

$$\begin{aligned}
 R(R_0 = 0) &= \frac{R_B}{1 + (\omega/\omega_B)^2} + \frac{R_S}{1 + (\omega/\omega_S)^2} \\
 X(R_0 = 0) &= -\frac{(\omega/\omega_B)R_B + (\omega/\omega_S)R_S + (\omega^3/\omega_B\omega_S)[(R_B/\omega_B) + (R_S/\omega_S)]}{(1 + (\omega/\omega_B)^2)(1 + (\omega/\omega_S)^2)}
 \end{aligned}
 \tag{6.24}$$

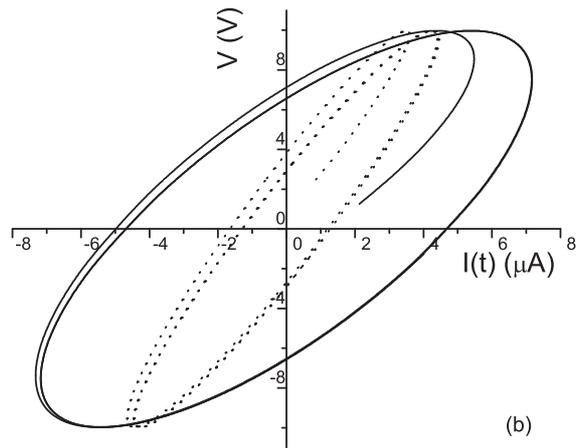
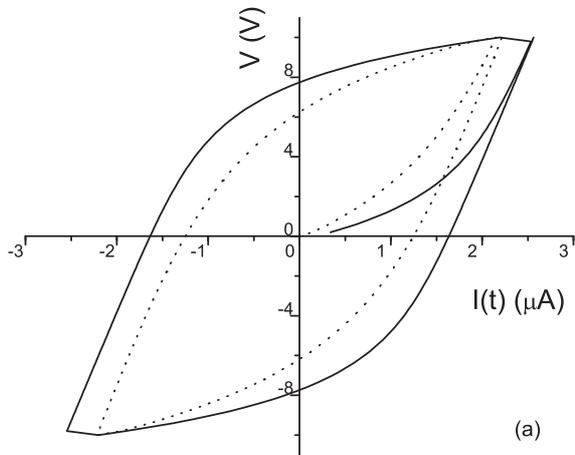


Figura 6.4: Plot paramétrico de $I(t; R_0)$ (linha pontilhada) e $I(t; R_0 = 0)$ vs. $V(t)$, para $R_0 = 10^6 \Omega$ (a) O mesmo quando (6.23) vale. (b) Os outros parâmetros são os mesmo que na Fig. 6.3.

em que $\omega_B = 1/(R_B C_B)$ e $\omega_S = 1/(R_S C_S)$ são as frequências de relaxação do volume e da camada superficial, respectivamente, e coincidem com u_B e u_S

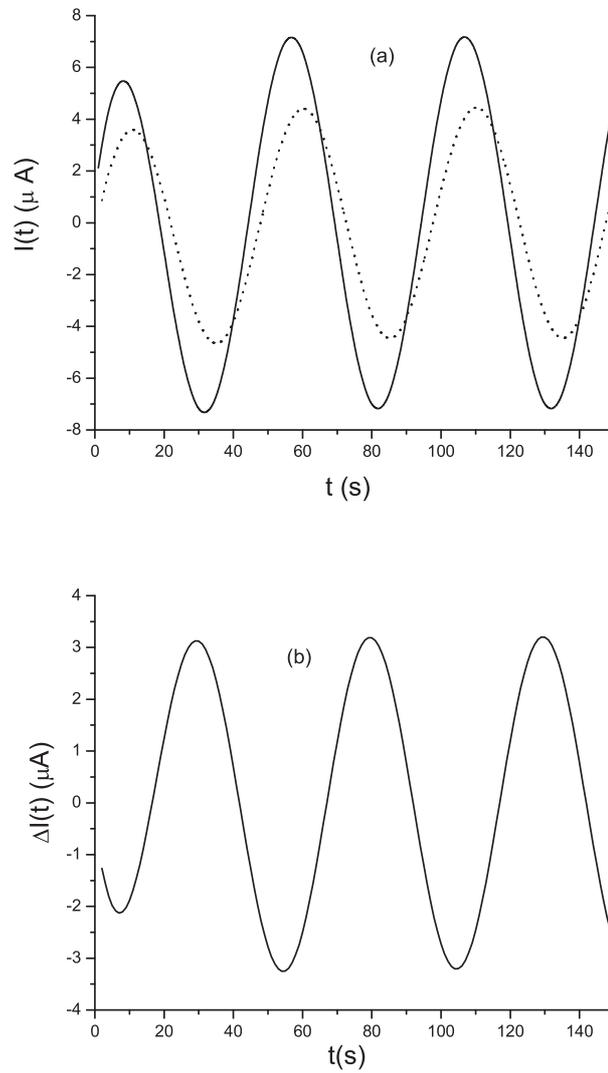


Figura 6.5: $I(t; R_0 = 0)$ (linha s3lida) e $I(t; R_0)$ (linha pontilhada) (a) e $\Delta I(t; R_0) = I(t; R_0) - I(t; R_0 = 0)$ vs. t , quando o potencial 3e dado por (6.23), para $R_0 = 10^6 \Omega$ (b). Os par3metros externos s3o os mesmos da Fig. 6.3.

introduzido anteriormente. Quando R_0 3e levado em conta, temos $R(R_0) = R(R_0 = 0) + R_0$ e $X(R_0) = X(R_0 = 0)$. A depend3ncia com a frequ3ncia de

$R(R_0)$ é comparada com aquela de $R(R_0 = 0)$ na Fig. 6.6a, enquanto que na Fig. 6.6b mostramos a dependência com a frequência de X . As tendências são aquelas bem conhecidas [61]. Observe que, para $\omega \rightarrow \infty$, $R(R_0) \rightarrow R_0$ e $R(R_0 = 0) \rightarrow 0$. É de algum interesse comparar o ângulo tangente da corrente versus a voltagem, definido por $D = -X/R$ para os dois circuitos. Esta comparação é reportada na Fig. 6.6c. Observe a presença do máximo de D . Para $\omega \rightarrow \infty$, o sistema comporta-se como uma resistência pura, e D se anula.

6.5 Comparação com dados experimentais

Para comparar nossa previsão teórica com os dados experimentais, consideramos uma amostra de 5CB, orientada de forma planar por meio de um tratamento de superfície com polypyrrole, como descrito em [64]. Para este cristal líquido a voltagem crítica induz reorientação nemática, $V_c = \pi\sqrt{K/\epsilon_a}$, em que K é a constante elástica e ϵ_a a anisotropia dielétrica [13], e é da ordem de 1.5V. A medida é realizada como descrita em [64], em que $R_0 = 10^5\Omega$. A espessura da amostra é $23\mu\text{m}$, e a área de superfície 2.25cm^2 . A espessura da orientação do material é 60nm . Neste caso, a presença do polypyrrole, no que concerne ao circuito elétrico equivalente, pode ser desprezada, e a Eq. (6.18) se torna:

$$I(t) = \frac{1}{R_0} \left\{ V_0(t) - \frac{1}{R_0 C_B} \int_0^t V_0(t') e^{-(t-t')/\tau} dt' \right\}, \quad (6.25)$$

em que $\tau = C_B[R_0 R_B / (R_0 + R_B)]$ é o tempo de relaxação para o circuito que está sendo considerado.

Na Fig. 6.7a (linha sólida), o caso $V_0 = 1.5\text{V}$ e $T = 2.5\text{s}$ é considerado. Nesta situação, $V(t) < V_c$ para todo t . O acordo entre as previsões do modelo e os dados experimentais é razoavelmente bom. Do melhor ajuste determinamos $R_B = 10\text{M}\Omega$ e $C_B = 5.3\mu\text{F}$. Ao levarmos em conta os valores da espessura da amostra e da área superficial, encontramos que a condutividade do cristal líquido é $\sigma = 10^{-8}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ em acordo com aquele reportado em [2]. A constante dielétrica relativa é encontrada como sendo da ordem de 6×10^4 . Este valor razoavelmente grande está provavelmente relacionado aos íons conectados à presença do polypyrrole como discutido em [64]. Para comparação, na Fig. 6.7a (linha tracejada) é também mostrado o caso em que $R_0 = 0$, obtido da Eq. (6.18) quando $R_S \rightarrow 0$, isto é, quando o polypyrrole pode ser desprezado, e $R_B = 10\text{M}\Omega$ e $C_B = 0.6\mu\text{F}$. Na Fig. 6.7b, analisamos

o caso em que $V_0 = 3V$ e $T = 12.5s$. Agora, o acordo entre a teoria e o modelo é pobre, porque o efeito reorientacional é responsável por uma variação da resistência e da capacitância do cristal líquido como vimos no capítulo 5. Segue que, embora o meio líquido-cristalino seja um material linear, não é possível descrever a célula nemática em termos de uma resistência e de uma capacitância, independente da voltagem [68].

Analisamos, neste capítulo, a influência da resistência externa na medida da corrente de uma amostra conectada a uma bateria. Consideramos os casos linear e senoidal e determinamos os tempos de relaxação dos sistemas, com e sem a resistência externa. Também investigamos a influência da resistência externa sobre a espectroscopia de impedância da amostra e mostramos que sua presença pode ser responsável por uma tendência não monotônica do ângulo tangente da corrente com relação à voltagem aplicada versus a frequência. Da nossa análise concluímos que somente quando a resistência externa é desprezível em relação à da célula uma descrição teórica dos dados experimentais em que ela não é considerada representa uma aproximação razoável. Se não, desprezá-la pode ser uma fonte de erro na estimativa da corrente e, assim, também da caracterização dielétrica do material investigado. Comparamos nossos resultados com os dados experimentais de uma amostra de cristal líquido nemático em orientação planar, e discutimos a influência da resistência externa para os valores do melhor ajuste. Dos resultados obtidos, uma descrição da amostra nemática em termos da resistência elétrica e capacitância é possível unicamente se a voltagem aplicada for muito menor que aquela necessária para a orientação nemática. Nossos resultados podem ser aplicados a todos os materiais lineares aos quais forem possíveis definir uma constante dielétrica e uma condutividade independentes do campo elétrico. Em particular, a Eq (6.18) permite-nos calcular a dependência da corrente total no circuito para qualquer voltagem externa dependente do tempo.

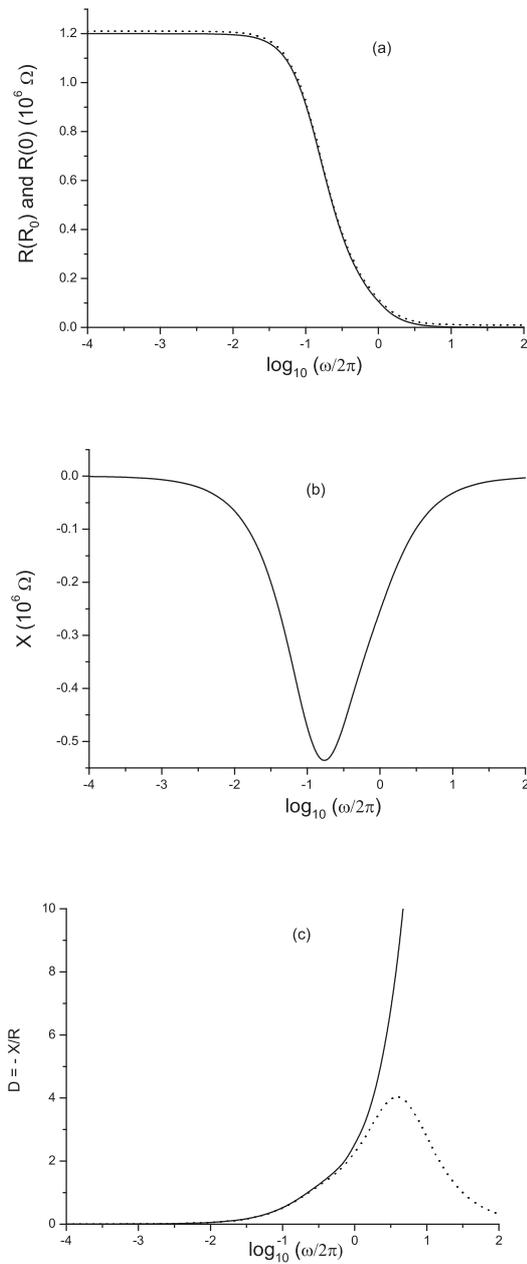


Figura 6.6: (a) Dependência com a frequência de $R(R_0)$ (linha pontilhada) e $R(R_0 = 0)$ (linha sólida) e (b) de X . (c) Dependência com a frequência da tangente do ângulo da corrente $D = -X/R$ para $R(R_0)$ (linha pontilhada) e $R(R_0 = 0)$ (linha sólida). As curvas foram obtidas para $T = 50\text{s}$, $V_0 = 10\text{V}$, $R_0 = 10^4\Omega$, $R_B = 10^6\Omega$, $R_S = 2 \times 10^5\Omega$, $C_B = 10^{-6}\text{F}$ e $C_S = 10^{-6}\text{F}$.

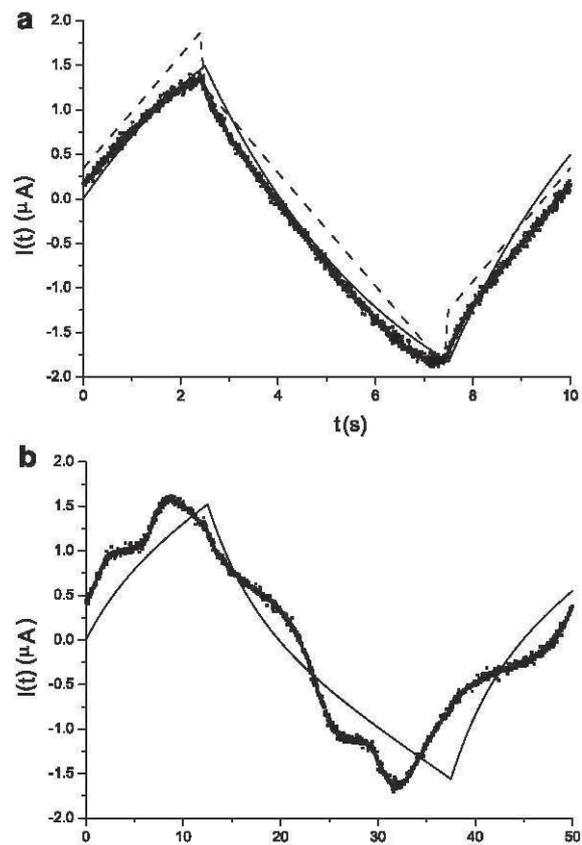


Figura 6.7: Corrente fluindo no circuito, $I(t)$, para o caso $V_0 = 1.5\text{V}$ e $T = 2.5\text{s}$ (a) e para o caso de $V_0 = 3\text{V}$ e $T = 12.5\text{s}$ (b). Os quadrados representam os dados experimentais e as linhas sólidas a previsão teórica do modelo[68].

Capítulo 7

Conclusões

Nesse trabalho, calculamos as constantes elásticas num sistema líquido-cristalino na fase nemática, admitimos que a interação responsável pelo surgimento da fase é unicamente do tipo quadrupolar. Há poucos anos o mesmo problema foi analisado [44], mas ao invés de se considerar um volume de interação de forma elipsoidal, tínhamos um volume de interação esférico. Para o volume de interação esférico foi demonstrado que, quando o volume possui essa forma que é similar à das moléculas, todas as constantes elásticas são identicamente nulas. Entretanto, quando consideramos uma blindagem para a interação intermolecular, isto é, uma lei de interação com decaimento espacial muito brusco, as constantes elásticas não são nulas, mas sim negativas. Nesse tipo de sistema a interação intermolecular sozinha não pode dar origem à fase nemática do cristal líquido.

Como mostramos nesse trabalho, o mesmo resultado é obtido para uma situação mais realística. De fato, ao considerar um volume de interação de forma elipsoidal e um potencial (quadrupolar), que leva em conta um efeito de blindagem, é possível mostrar que as constantes elásticas não são nulas.

A introdução de um volume de interação anisotrópico permite uma investigação detalhada do comportamento das constantes elásticas como uma função da anisotropia, anisotropia esta representada pela excentricidade e do volume elipsoidal. As constantes elásticas $K_{11} = K_{33}$ são negativas para $e = 0$ (aproximação esférica), e uma função monotonicamente crescente de e para $e \rightarrow 1$, ou seja, elas tornam-se positivas para valores fisicamente significativos da excentricidade. Já para a constante elástica de superfície $K_{22} + K_{24}$, ela sempre será negativa, independente do valor da excentricidade; a constante elástica de *splay-bend*, K_{13} , que é positiva na aproximação esférica, torna-se negativa para $e \gtrsim 0,5$. Finalmente, a constante elástica de *twist*, K_{22} , é positiva na aproximação esférica mas muda de sinal e é encon-

trada como sendo uma função monotonicamente decrescente da excentricidade. A conclusão geral é similar e muito àquelas obtidas na aproximação esférica do volume de interação. O modelo pseudomolecular mostra que a energia de interação sozinha não pode dar surgimento à fase nemática porque algumas das constantes elásticas de volume podem tornar-se negativas para valores físicos significativos da excentricidade, indicando assim que as moléculas não têm nenhuma tendência a alinharem-se ao longo de uma direção comum, como necessita ter a fase nemática.

Também investigamos neste trabalho a dependência da corrente com a tensão aplicada apresentada pela curva $I(V)$ de uma célula nemática submetida a uma voltagem externa. Tal voltagem varia linearmente com o tempo, na aproximação quase-estática. Calculamos a contribuição na corrente relacionada à reorientação das moléculas nemáticas quando a voltagem externa supera a voltagem crítica para a transição de Fréedericksz. De acordo com a análise apresentada, vimos que a corrente no circuito apresenta uma descontinuidade para o valor crítico do potencial. Esta descontinuidade desaparece se a amostra apresentar um ângulo de inclinação inicial, sendo que nesse caso o efeito reorientacional é um fenômeno contínuo. Realizamos nossa análise para o caso de ancoramento forte, onde a interação de superfície impõe uma orientação planar às moléculas da superfície para todo campo aplicado. Neste sistema, a resistência R e a capacitância C , da célula nemática, tendem a ser aquelas de uma célula nemática orientada homeotropicamente, R_{\parallel} e C_{\parallel} , mas nunca atingem aqueles valores. A análise na aproximação quase-estática pode ser facilmente generalizada para o caso de ancoramento fraco. Nesta situação, R e C alcançam R_{\parallel} e C_{\parallel} , na saturação do campo. Dessa forma, a análise das características de corrente-voltagem permite-nos também obter informações sobre a intensidade do ancoramento.

Analisamos também a influência da resistência externa sobre a medida da corrente em uma amostra abastecida por uma fonte externa (bateria). Consideramos o caso de um potencial linear e senoidal, determinamos para esses sistemas o tempo de relaxação com e sem a resistência externa. Investigamos a influência da resistência externa sobre a espectroscopia de impedância da amostra, e mostramos que sua presença pode ser responsável por uma tendência não monotônica do ângulo tangente da corrente com relação à voltagem aplicada versus a frequência. De acordo com nossa análise, unicamente no caso em que a resistência externa é desprezível com relação à resistência da célula, uma descrição teórica dos dados experimentais no qual ela não é considerada representa uma razoável aproximação. Se não, desprezá-la pode ser uma fonte de erro na estimativa da corrente, e assim a caracterização dielétrica do material investigado. Comparamos nossos resultados com os dados experimentais relevantes para uma amostra de cristal líquido nemático

em orientação planar, e discutimos a influência da resistência externa sobre os valores para o melhor ajuste dos parâmetros. De acordo com nossos resultados, uma descrição da amostra nemática em termos da resistência elétrica e da capacitância é possível unicamente se a voltagem aplicada for menor que aquela para a orientação nemática. Nossos cálculos se aplicam a todos os materiais lineares para os quais é possível definir uma constante dielétrica e uma condutividade independente do campo elétrico. Em particular, a Eq. (4.42) permite-nos calcular a dependência com o tempo da corrente total no circuito, para alguma voltagem externa dependente do tempo.

A extensão natural deste trabalho consiste em levar em conta o efeito de reorientação, discutido no capítulo 5, sobre todo o quadro conceitual apresentado no capítulo 6. Mais precisamente, devemos considerar R_B e C_B , a resistência e a capacitância do cristal líquido, como dependentes do tempo, da mesma forma que fizemos no capítulo 4. Os cálculos são um pouco mais difíceis, mas permitiriam descrever com maior propriedades os dados experimentais relativos a amostra líquido-cristalinas submetidas a valores arbitrariamente grandes do campo elétrico.

Referências Bibliográficas

- [1] Collings, P. J., *Liquid Crystals: nature's delicate phase of matter* Adam Hilger, Bristol, (1990).
- [2] Kelker, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**, 1-48 (1973).
- [3] Gattermann, L. e Ritschker, A., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **23**, 1738 (1890).
- [4] Oseen, C. W., *Fortschr. d. Chemie.*, Eucken. A. Ed. **20**, (1929).
- [5] Zöcher, H., *Physik. Zeitschr.*, **28**, 790-796 (1927).
- [6] Zöcher, H., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 945-957 (1933).
- [7] Frank, F. C., *Discuss. Faraday Soc.*, **25**, 19-28 (1958).
- [8] Brown, G. H. e Shaw, W. G., *Chem. Rev.*, **57**, 1049 (1957).
- [9] Maier, W., *Phys. Zs.*, **45**, 285 (1944); *Zf. Naturforsch.*, **2a**, 457 (1947).
- [10] Saupe, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 59-74 (1969).
- [11] Carou, J. Q., *Flow a nematic liquid crystal*, Department of Mathematics University of Strathclyde Glasgow, (2007).
- [12] Bechtold, I. H.: *Efeitos de Superfície e de Confinamento na Ordem Orientacional de Cristais Líquidos*, Tese, USP, (2004).
- [13] De Gennes, P. G. and Prost, J.: *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications, (1993).
- [14] Martin, J. D., Goether, S. J., Fossé, N. e Iton, L.: *Nature*, 419, 381 (2002).
- [15] Irifune, T., Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T., e Sumiya, H. : *Nature*, 421, 599 (2003).

- [16] Reinitzer, F.: *Monatsch Chem.*, **9**, 421 (1888).
- [17] Lehmann, O.: *Z. Physik*, **4**, 462 (1889).
- [18] Chandrasekhar, S.: *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, (1977,1992).
- [19] Evangelista, L. R., notas de aula do *Summer School*, (2006).
- [20] Vertogen, G., De Jeu, W. H.: *Fundamentos de Cristais Líquidos Termodróticos*, Springer-Verlag, (1988).
- [21] Barbero, G., Evangelista, L. R.: *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystal*, World Scientific, (2001).
- [22] Barbero, G., Evangelista, L. R.: *Adsorption Phenomena an Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, Taylor-Francis, (2006).
- [23] Haller, I., *J. Chem. Phys.* **57**, 1400 (1972).
- [24] Robert, J., Labrunie, G. e Borel, J., *J. Mol. Cryst.* **23**, 197 (1973).
- [25] Galerne, Y., Durand, G., Yeyssie, M. e Pontikis, V. *Phys. Lett.* **38A**, 449 (1972).
- [26] Durand, G., Léger, L., Rondelez, F. e Vyssies, M. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 227 (1969).
- [27] Saupe, A. *Z. Naturforsch* **15a**, 815 (1960).
- [28] Yednak, C. A. R., *Tese de Mestrado*, UEM (2005).
- [29] Oseen, C. W., *Arquiv Mat. Astron. Fysik*, **A19**, No 2, 1 (1925).
- [30] Nehring, J. e Saupe, A., *J. Chem. Phys.*, **54**, 337, (1971).
- [31] Oldano, C. e Barbero, G., *Phys. Lett.*, **110A**, 213 (1985).
- [32] Barbero, G. e Strigazzi, A., *Liquid Crystals*, **5**, 693 (1989).
- [33] Hinov, H. P., *Mol Cryst. Liquid Cryst.*, **148**, 197 (1987).
- [34] Derzhanski, A. I. e Hinov, H. P., *Phys. Lett.*, **56A**, 465 (1976).
- [35] Faetti, S., *Mol Cryst. Liquid Cryst.*, **179**, 217 (1990).
- [36] Barbero, G., Madhusudana, N. V. e Oldano, C., *J. Physique*, **50**, 2263 (1989).

- [37] Fredericks, V. and Zolina, V., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 919 (1933).
- [38] Thornton, S. T., Marion, J. B.: *Classical Dynamics of Particles and Systems*, Thomson, (2004).
- [39] Napoli, G., *J. of Phys. A: Math. Gen.*, **39**, 11 (2006).
- [40] Barbero, G., Meuti, M., *Il Nuovo Cimento*, **11**, 367 (1989).
- [41] Beyer, A. e Finkenzeller, U., *Merck Liquid Crystal*, (1995).
- [42] De Gennes, P. G **12**, 193 (1971).
- [43] Singh, S., *Physics Report*, **277**, 283-384, (1996).
- [44] Evangelista, L. R., Hibler I. and Mukai H., *Physical Review E* **58**, 3245 (1998).
- [45] Srivastava, A., Singh, S., *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, 7169 (2004).
- [46] Ponti, S., Freire, F. C. M., Dias, J. C. e Evangelista, L. R., *Phys. Lett. A*, **372**, 6521 (2008).
- [47] Pagliusi, P., Zappone, B., Cipparrone, G. e Barbero, G., *J. Appl. Phys.*, **96**, 218, (2004).
- [48] Barbero, G., Silva, J. J. e Figueiredo Neto, A. M., *J. Appl. Phys.*, **101**, 113705, (2007).
- [49] Palomares, L. O., Reyes, J. A. e Barbero, G., *Phys. Lett. A*, **333**, 157, (2004).
- [50] Solymar, L., Walsh, D., *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, (Oxford University Press), Oxford, 189, (1975).
- [51] Meyerhofe, D., *Electrodynamic instabilities in nematic liquid crystals*, in: E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng (Eds.), *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press, New York and London, Chapter 9, p. 129 (1979).
- [52] Martins, O. G., Barbero, G., Pedreira, A. M., Jakli, A., Sawade, H. e Figueiredo Neto, A. M., *Appl. 88*, 212904, (2006).
- [53] Barbero, G., Cipparrone, G., Martins, O. G., Pagliusi, P. e Figueiredo Neto, A. M., *Appl. Phys. Lett. 89*, 132901, (2006).

- [54] Kelker, H. e Hatz, R., *Handbook of Liquid Crystals*, (Verlag Chemie), Weinheim, Deerfield, (1980).
- [55] Kumar, P., Patil, S. N., Hiremath, U. S. e Khrishnamurty, K. S., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8792 (2007).
- [56] Sheng, P., *Introduction to the elastic continuum theory of liquid crystals*, in: E. B. Priestley, Wojtowicz, P. J., Sheng, P. (Eds.), *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, Chapter 8, p. 103 (1975).
- [57] Atasiei, R., Alexe-Ionescu, A. L., Dascalu, C., Dias, J.C. e Teixeira de Souza, R., *Phys. Lett. A*, bf 372 6116 (2008).
- [58] Sonin, A. A., *The Surface Physics of Liquid Crystals*, Gordon and Breach, Luxemburg (1995).
- [59] Barbero, G. Alexe-Ionescu, A. L., *Liq. Cryst.* **32**, 943 (2005).
- [60] Sieberle, H., Schadt, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **239**, 229 (1994).
- [61] von Hippel, A. R., *Dielectric Materials and Applications*, Wiley, New York (1958).
- [62] Smirnov, V. I., *Cours de Mathematiques Superieures*, Tome 2, Mir, (1980).
- [63] Seo, D. S., Kobayashi, S., Mochizuki, A., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1025 (1991).
- [64] Eseanu, N., Dascalu, C., Atasieu, R. and Raicopol, M., *Phys. Lett. A*, **372**, 2459 (2008).
- [65] Scalerandi, M., Pagliusi, P., Cipparrone, G., Barbero, G., *Phys. Rev. E*, **69**, 051708 (2004).
- [66] Barbero, G., Evangelista, L. R., Lelidis, I., *Phys. Lett. A*, **74**, 022501 (2006).
- [67] Barsoukov, E., Ross Macdonald, J., *Impedance Spectroscopy: Theory Experiment and Applications*, Wiley-VHC, New York (2005).
- [68] Atasiei, R., Alexe-Ionescu, A. L., Dias, J. C., Evangelista, L. R. and Barbero, G., *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 164 (2008).
- [69] Barbero, G., Figueiredo Neto, A. M., Le Digabel, J., Martins, O. G., *Liq. Cryst.* **34**, 343 (2007).

- [70] Barbero, G., Evangelista, L. R. e Ponti, S., Physical Review E **54**, 4442 (1996).