

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**EFEITOS DE CAMPOS EXTERNOS NA REORIENTAÇÃO
MOLECULAR DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS
*TWIST-BEND***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Denise da Silva Dalcol

Maringá, PR, Brasil

2016

**EFEITOS DE CAMPOS EXTERNOS NA REORIENTAÇÃO
MOLECULAR DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS
*TWIST-BEND***

Denise da Silva Dalcol

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Estadual de Maringá (UEM, PR), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: Prof. Rafael Soares Zola

Maringá, PR, Brasil

2016

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

D118e Dalcol, Denise da Silva
Efeitos de campos externos na reorientação
molecular de cristais líquidos nemáticos twist-bend
/ Denise da Silva Dalcol. -- Maringá, 2016.
57 f. : il. color., figs.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação em Física, 2016.

1. Nemático twist-bend. 2. Nemático twist-bend -
Modelo teórico. 3. Nemático twist-bend - Tempos de
relaxação. 4. Fase nemática twist-bend - Passo da
hélice. 5. Cristais líquidos - Campos magnéticos. I.
Zola, Rafael Soares, orient. II. Evangelista, Luiz
Roberto, coorient. III. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-
Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530.429

AMMA-003406

©2016

Todos os direitos autorais reservados a Denise da Silva Dalcol. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: denidalcol@gmail.com

**Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**EFEITOS DE CAMPOS EXTERNOS NA REORIENTAÇÃO
MOLECULAR DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS *TWIST-BEND***

elaborada por
Denise da Silva Dalcol

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Rafael Soares Zola, Dr.
(Presidente/orientador)

Luiz Roberto Evangelista, Dr. (UEM)
(co-orientador)

Breno Ferraz de Oliveira, Dr. (UEM)

Wladimir Sergio Braga, Dr. (UTFPR)

Maringá, 21 de dezembro de 2016.

Aos meus pais (in memoriam), Brinilda e Celso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades e aprendizados ao longo da vida, também pela força para não sucumbir em momentos de dificuldade.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho e em particular:

Ao Estimado Prof. Dr. Rafael Soares Zola, por sua paciência, orientação, colaboração, dedicação e confiança.

Ao Professor Dr. Luiz Roberto Evangelista, por sua coorientação, colaboração e sugestões no início deste trabalho.

À coordenação e aos professores do programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá (PFI-UEM) por todo o conhecimento transmitido ao longo deste curso.

À secretária Mônica dos Santos Mucio Loiola pelos esclarecimentos e ajuda durante o curso de mestrado.

À Guilherme Pedro Escher por seu apoio incondicional, paciência, confiança, incentivo e amor, serei eternamente grata.

Aos meus avós Rosa, Loides e Algemiro por todo amor, incentivo e alegria que fazem da minha vida mais feliz.

Aos meus tios Ironi e Nadir por todo o apoio e amor.

Aos colegas Jesus, Yessica, Luís, David e Josué por toda ajuda, motivação e apoio.

À Ana Laussman por sua amizade, ajuda e colaboração.

À Danitielle Mello pela hospitalidade, amizade, apoio e carinho.

À Natália Brita Depieri por sua amizade e apoio.

À professora Márcia Medeiros pela amizade e incentivo.

Aos demais colegas do grupo de Teoria dos Fluidos Complexos.

À Capes pelo apoio financeiro.

À todos, minha sincera gratidão e respeito.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Estadual de Maringá

EFEITOS DE CAMPOS EXTERNOS NA REORIENTAÇÃO MOLECULAR DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS *TWIST-BEND*

AUTORA: DENISE DA SILVA DALCOL

ORIENTADOR: RAFAEL SOARES ZOLA

Data e Local da Defesa: Maringá, 21 de dezembro de 2016.

No presente trabalho, estudam-se os efeitos de campos magnéticos externos (\vec{H}) na estrutura molecular da fase nemática *twist-bend* (N_{tb}). Para tal, utiliza-se um modelo teórico recentemente proposto para descrever essa fase. Os resultados para o modelo teórico demonstram a estabilidade da fase N_{tb} a partir do ponto de vista elástico com uma extensão natural da energia elástica de Frank, onde intervêm dois vetores como elementos de simetria [1]. As moléculas nessa fase formam uma estrutura helicoidal oblíqua, em que o diretor \vec{n} gira em torno de um eixo \vec{t} mantendo um ângulo θ constante, com um passo da hélice em escala nanométrica. Portanto, neste trabalho, estudou-se analiticamente a influência de campos magnéticos externos em uma amostra de cristal líquido N_{tb} , utilizando a teoria elástica do contínuo proposta por Barbero *et al.* [1], com anisotropia de susceptibilidade magnética positiva. Os resultados nos sugerem que, quando \vec{H} é aplicado perpendicularmente ao eixo helicoidal, \vec{t} , aumentando a sua intensidade a componente senoidal do diretor \vec{n} é distorcida aumentando o passo da hélice. Conforme a intensidade de \vec{H} aumenta, a hélice desenrola até formar uma fase nemática uniforme. Foram investigados processos dinâmicos na reorientação e relaxação do diretor da fase N_{tb} induzidos por um campo magnético \vec{H} paralelo à \vec{t} , assumindo um caso onde $\theta = \theta(z)$. Na situação de ancoramento forte nas superfícies encontrou-se analiticamente uma expressão para o campo magnético crítico, a partir desse resultado, foram obtidos os tempos de relaxação.

Palavras-chave: Nemático *Twist-Bend*. Campos Magnéticos. Modelo Teórico. Tempos de Relaxação. Passo da Hélice.

ABSTRACT

Master Thesis
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Estadual de Maringá

EFFECTS OF EXTERNAL FIELDS ON THE MOLECULAR REORIENTATION OF TWIST-BEND NEMATIC LIQUID CRYSTALS

AUTHOR: DENISE DA SILVA DALCOL

ADVISOR: RAFAEL SOARES ZOLA

Local and date: Maringá, December 21, 2016.

This work presents a study of the effects of external magnetic fields (\vec{H}) on the molecular structure of the twist-bend nematic phase (N_{tb}). In order to accomplish this, was used a recently proposed theoretical model to describe the said phase. The results for the theoretical model demonstrate the stability of the phase N_{tb} from an elastic point of view with a natural extension of the Frank elastic energy, where two vectors intervene as elements of symmetry [1]. The molecules in such a phase form an oblique helicoidal structure, in which the director \vec{n} rotates toward the axis \vec{t} keeping a constant angle θ , with a helix pitch in a nanometer scale. Therefore, in this work, the influence of external magnetic fields was analytically studied on a liquid crystal N_{tb} sample, using the elastic theory of continuum proposed by Barbero *et al.* [1], with positive magnetic susceptibility anisotropy. The results suggest that when \vec{H} is applied perpendicular to the helical axis, \vec{t} , by increasing its intensity, the senoidal component of the director \vec{n} is distorted by increasing the helix pitch. As the intensity of \vec{H} increases, the helix unwinds forms a uniform nematic phase. Dynamic processes were investigated in the reorientation and relaxation of the director for the phase N_{tb} induced by a magnetic field \vec{H} parallel to \vec{t} , assuming a case where $\theta = \theta(z)$. In the situation of strong anchoring on the surfaces, an expression for the critical magnetic field was analytically found, and from this result, the relaxation times were obtained.

Keywords: Twist-Bend Nematic Phase. Magnetic Fields. Theoretical Model. Relaxation Times. Helix Pitch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação ilustrativa do efeito de temperatura no ordenamento molecular. Fonte: Bechtold, I. H. [11] (adaptada).	12
Figura 1.2 – Representação das moléculas discóticas. Fonte: Elaborada pela autora.	14
Figura 1.3 – Representação das fases (a) esmética A e (b) esmética C. Fonte: Elaborada pela autora.	15
Figura 2.1 – As distorções do diretor associadas à constante (a) <i>splay</i> , (b) <i>twist</i> e (c) <i>bend</i> . Fonte: Elaborada pela autora.	19
Figura 2.2 – Representação esquemática de uma célula de cristal líquido nemático de espessura h (a) na ausência de campos externos, com condições de ancoramento planar forte na superfície superior e inferior (b) na presença de um campo elétrico perpendicular ao eixo fácil. Fonte: Elaborada pela autora.	21
Figura 3.1 – Ilustração da estrutura molecular das fases (a) nemática, (b) nemática <i>twist-bend</i> e (c) colestérica. Fonte: Borshch, V. <i>et al.</i> com permissão da referência [22], <i>Nature Communications</i>	33
Figura 3.2 – Representação da estrutura helicoidal oblíqua da fase nemática <i>twist-bend</i> , onde o eixo da hélice é definido na direção vertical por \vec{t} . Fonte: Barbero, G. <i>et al.</i> , com permissão da referência [1], <i>Physical Review E</i> (adaptada).	34
Figura 4.1 – Gráfico do campo crítico H_c versus x para diferentes valores de b_0 . Na fase nemática uniforme ($x = 0$) não existe um campo crítico definido. Como x varia em relação aos valores da fase colestérica ($x = 1$), o campo crítico diminui a medida que x aumenta. O aumento de b_0 diminui a intensidade do campo crítico.	42
Figura 4.2 – Componente do diretor $n_y^2(\phi)$ em função de z/λ_0 para diferentes valores de H/H_c	43
Figura 4.3 – Relação entre o passo da hélice para valores finitos do campo e o passo da hélice quando o campo é nulo, λ/λ_0 , em função do campo magnético reduzido H/H_c	44
Figura 4.4 – Representação de uma célula de cristal líquido nemático <i>twist-bend</i> com aplicação de um campo magnético externo \vec{H} paralelo ao eixo helicoidal \vec{t} . Fonte: Elaborada pela autora.	45

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
INTRODUÇÃO	9
1 CRISTAIS LÍQUIDOS	11
1.1 Cristais líquidos: uma breve abordagem conceitual	11
1.2 As Classes dos Cristais Líquidos	13
1.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos	13
1.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos	13
1.3 Principais tipos de Cristais Líquidos	14
1.3.1 Nemáticos	14
1.3.2 Esméticos	15
1.3.3 Colestéricos	15
2 TEORIA ELÁSTICA DO CONTÍNUO PARA CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS	17
2.1 Fundamentos da Teoria Elástica	17
2.2 Efeitos de superfície	19
2.3 Efeitos de campos externos	20
2.4 Transições de Freédericksz	21
2.4.1 Transição de Freédericksz: Estática	22
2.4.2 Ancoramento forte	22
2.4.3 Ancoramento fraco	26
2.4.4 Transições de Freédericksz: Dinâmica	29
3 FASE NEMÁTICA TWIST-BEND	32
3.1 Características estruturais da Fase Nemática Twist-Bend	32
3.2 Teoria elástica da fase Nemática Twist-Bend	33
4 EFEITOS DE CAMPOS MAGNÉTICOS NA ESTRUTURA DO NEMÁTICO TWIST-BEND	37
4.1 Campo magnético perpendicular ao eixo da hélice $\vec{H} \perp \vec{t}$	37
4.2 Campo magnético paralelo ao eixo da hélice $\vec{H} \parallel \vec{t}$	44
4.2.1 Campo crítico	45
4.2.2 Tempo de relaxação	49
5 CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

INTRODUÇÃO

A descoberta dos cristais líquidos revolucionou a indústria dos mostradores de informação (*displays*). Diariamente, usufruímos da importante descoberta desses materiais, como por exemplo, no uso de *smartphones*, *tablets*, monitores LCD (*Liquid crystal display*), além de dispositivos mais tradicionais como relógios digitais e calculadoras [2].

Em uma busca constante por novas tecnologias e aprimoramento das já existentes, faz-se necessário estudar materiais que acompanhem esse avanço tecnológico. Assim, os cristais líquidos são promissores para a indústria tecnológica sendo objetos de contínua investigação. Com isso, é muito importante utilizar modelos baseados em fases líquido cristalinas que tenham um tempo de resposta mais rápido para a fabricação de mostradores de cristais líquidos e também outros dispositivos baseados nesse material.

Nesse sentido, surgiram recentemente modelos teóricos, em especial [1], que descrevem uma nova fase chamada nemática *twist-bend* (N_{tb}). Essa fase foi predita teoricamente por Meyer [3] e Dozov [4] anos atrás e atualmente tem sido alvo de investigações de uma série de estudos teóricos e experimentais. Uma característica singular dos materiais N_{tb} é a presença de deformações espontâneas do tipo *twist* e *bend*. Essas deformações ocorrem em consequência do valor muito baixo da constante elástica *bend* (K_{33}) na fase nemática anteriormente a transição para a fase N_{tb} , quando comparado com outros materiais de cristais líquidos usuais [5].

Neste trabalho, serão estudados os efeitos de campos magnéticos externos (\vec{H}) na estrutura molecular da fase nemática N_{tb} com anisotropia de susceptibilidade magnética positiva. Utilizando um modelo elástico de um cristal líquido N_{tb} [1] reescrito em termos dos parâmetros que governam *twist* e *bend* espontâneos (q_0 e b_0 , respectivamente). Para esse estudo, foram analisadas duas situações diferentes: uma em que \vec{H} é aplicado perpendicularmente ao eixo helicoidal (\vec{t}) do material N_{tb} e outra em que \vec{H} é aplicado paralelamente à \vec{t} , considerando um sistema cartesiano.

Na primeira situação, foi suposto que o campo magnético \vec{H} é aplicado ao longo da direção y , essa direção é perpendicular à \vec{t} e nesse caso, o ângulo de inclinação θ permanece constante. Na segunda situação, adota-se um sistema no qual o material N_{tb} está confinado entre duas placas paralelas com o eixo z perpendicular às superfícies das placas, assumindo $\theta = \theta(z)$ e condições de ancoramento forte ($\theta(0) = \theta(h) = 0$).

O objetivo do estudo é investigar se os efeitos dos campos magnéticos externos, associado as transições de Freédericksz, podem ser responsáveis pelas distorções na estrutura do material N_{tb} conduzindo ao desenrolamento da mesma.

Este trabalho está organizado na seguinte sequência: no primeiro capítulo discute-se brevemente o contexto histórico, características e classificação das principais mesofases líquido cristalinas.

No capítulo 2, abordam-se os fundamentos da teoria elástica para descrever os cristais líquidos nemáticos na ausência de campos externos, bem como os efeitos de superfícies limitantes e de campos externos sobre a orientação do diretor nemático. Nesse capítulo também é desenvolvido analiticamente dois tipos de transições de Freédericksz: estática e dinâmica. No caso estático, foram analisadas as transições de Freédericksz com condições de ancoramento forte e fraco e no caso dinâmico o tempo de relaxação foi obtido utilizando ancoramento forte.

No capítulo 3 são destacadas as características da fase nemática *twist-bend*, além disso, descreve-se o modelo utilizado neste trabalho.

Os resultados analíticos e numéricos são apresentados e discutidos no capítulo 4, onde o primeiro resultado refere-se ao caso em que o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo helicoidal, \vec{t} , da estrutura molecular da fase N_{tb} . O segundo caso é quando \vec{H} é aplicado paralelamente a \vec{t} e a partir desse último encontrou-se os tempos de relaxação.

Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho.

1 CRISTAIS LÍQUIDOS

1.1 Cristais líquidos: uma breve abordagem conceitual

A matéria geralmente é dividida em três estados físicos diferentes: sólido, líquido e gasoso. Os sólidos têm geralmente volume e forma bem definidos, diferenciando-os dos líquidos que possuem um volume bem definido, mas assumem a forma do recipiente que os contêm. Por sua vez, os gases não têm forma e volume bem definidos, ocupam totalmente o volume do recipiente que os envolve. Os fluidos (líquidos e gases), ao contrário dos sólidos, têm ainda a capacidade de escoar [6]. Além desses três estados físicos usualmente conhecidos, a matéria ainda pode se apresentar em estados físicos intermediários entre o sólido e o líquido. Para compreendê-los é importante recordar alguns conceitos de ordem molecular.

A disparidade entre sólidos e líquidos está no grau de ordenamento molecular. Nos sólidos cristalinos, por exemplo, os átomos são organizados em um arranjo tridimensional chamado de rede cristalina, onde a posição dos átomos em um dado ponto do cristal é determinada pela interação com os outros átomos da rede, ou seja, possuem ordem orientacional e posicional de longo alcance. No que diz respeito aos líquidos, os átomos encontram-se em posições aleatórias a longas distâncias, em outras palavras, não apresentam ordem posicional ou orientacional de longo alcance e sim desordem de longo alcance [7].

As transições de fase entre sólidos, líquidos e gases podem ocorrer com variação na temperatura. O caso mais simples é o da água, que passa do estado sólido para líquido a $273K$ e do estado líquido para gasoso a $373K$.

Em 1888, o botânico Friedrich Reinitzer (1858-1927), tinha por objetivo determinar a fórmula química do colesterol. Para isso, ele estudava cenouras e extraía delas o colesterol. Em suas observações experimentais pôde notar que ao aumentar a temperatura de uma amostra sólida de benzoato de colesterila, a amostra passava do estado sólido para um líquido turvo a $145,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aumentando ainda mais a temperatura dessa substância, a transição de fase ocorria de um líquido turvo para um líquido transparente a $178,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, determinando-se assim dois pontos de fusão para uma mesma substância [8].

Sabe-se que a uma dada pressão, a temperatura na qual ocorre a fusão é bem-determinada para cada substância, como no exemplo anterior da água. Mas, a pouco mais de um século, Reinitzer provou que o benzoato de colesterila não se incluía na regra já pré-estabelecida, de que a matéria era dividida somente em três estados físicos, tornando-se assim o pioneiro da ciência dos cristais líquidos.

A denominação do termo cristais líquidos deve-se ao químico-físico Otto Lehmann (1855-1922). Lehmann intitulou essa substância após concluir de suas observações, que o material analisado por Reinitzer possuía propriedades tanto dos sólidos quanto dos líquidos [8].

O cristal líquido é um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, também chamado de estado mesomórfico da matéria [9, 10]. Apresentam um grau de ordenamento molecular intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases.

Na figura 1.1 observa-se uma ilustração da relação entre a temperatura e a ordem molecular. Quando a temperatura aumenta, as moléculas tendem à desordem, aproximando-se da estrutura líquida. Enquanto esta mudança ocorre, várias fases intermediárias são percebidas nos cristais líquidos, ao contrário do que ocorre com a água, por exemplo. Os cristais líquidos apresentam propriedades dos sólidos cristalinos, como a anisotropia e, propriedades dos líquidos, como sua fluidez [11].

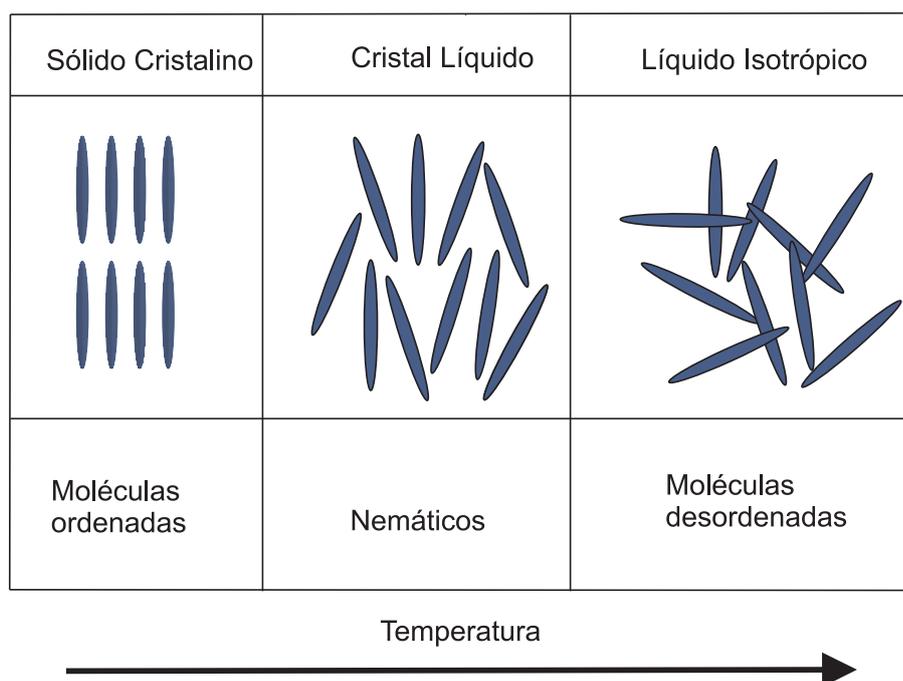


Figura 1.1: Representação ilustrativa do efeito de temperatura no ordenamento molecular. Fonte: Bechtold, I. H. [11] (adaptada).

As transições para esses estados intermediários, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, podem ser provocadas por processos puramente térmicos (cristais líquidos termotrópicos) ou pela influência de solventes e surfactantes (cristais líquidos liotrópicos) [10], como vamos ver a seguir.

1.2 As Classes dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos são classificados como liotrópicos e termotrópicos, de acordo com os parâmetros físico-químicos responsáveis pelas transições de fase [12].

1.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são uma mistura de surfactantes e solventes (geralmente água), sob condições apropriadas de temperatura e concentrações relativas. O termo anfifílico é empregado para nomear uma molécula composta por uma cabeça polar solúvel em água, que está ligada a uma cadeia de hidrocarbonetos insolúvel em água. Ou seja, as moléculas anfifílicas têm uma parte hidrofílica, que é solúvel em água e hidrofóbica que não é solúvel em água. Esses termos são usados para designar a relação de afinidade entre uma molécula anfifílica e a molécula de água. Os parâmetros responsáveis por transições de fase do estado líquido isotrópico da água para um cristal líquido liotrópico são: a temperatura, pressão e concentrações relativas dos diferentes componentes da mistura [13].

O detergente usado para lavar louças é um exemplo de cristal líquido liotrópico, ele é constituído de moléculas anfifílicas. Por exemplo, quando lava-se uma louça suja com gordura, não pode-se simplesmente realizar esse processo somente com água. É necessário utilizar uma mistura de detergente e água. Com isso, as moléculas anfifílicas formam superestruturas moleculares, onde a gordura se aloja na parte apolar (hidrofóbica) e a parte polar (hidrofílica) fica em contato com a água. E isso faz com que a gordura se desprenda da louça ao esfregá-la [12].

Os cristais líquidos liotrópicos são comuns na fase micelar, essa fase ocorre após as misturas liotrópicas atingirem uma concentração micelar crítica (cmc). As micelas são aglomerados de moléculas anfifílicas, onde as cabeças (parte hidrofílica) ficam em contato com a água, que é o solvente da mistura. As caudas (parte hidrofóbica) ficam no interior do aglomerado molecular, impossibilitando seu contato com a água [11].

1.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os constituintes básicos dos cristais líquidos termotrópicos são geralmente moléculas orgânicas alongadas em forma de bastão (calamítica) ou em formato de disco (discótica) [9]. Na figura 1.1 está representado ilustrativamente as moléculas calamíticas, e na figura 1.2 as moléculas discóticas. Existem também outras moléculas que apresentam anisotropia de forma que podem gerar estados líquido cristalinos, dentre eles estão

as moléculas em forma de banana.

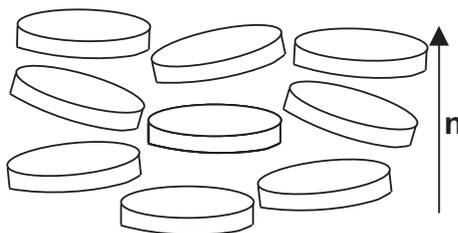


Figura 1.2: Representação das moléculas discóticas. Fonte: Elaborada pela autora.

Os constituintes básicos dos cristais líquidos apresentam um núcleo rígido e cauda flexível, onde a parte rígida favorece as ordens orientacional e posicional, e a parte flexível não favorece nenhuma das duas ordens às moléculas [14].

A palavra termotrópicos deriva de palavras gregas que significam calor e direção, e os parâmetros para transição de fase nesse tipo de cristal líquido são a temperatura e a pressão. Nesta dissertação, o estudo concentra-se nos cristais líquidos termotrópicos. Um estudo mais detalhado dos cristais líquidos liotrópicos pode ser encontrado na referência [13].

1.3 Principais tipos de Cristais Líquidos

A classificação dos cristais líquidos em mesofases, proposta primeiramente por Friedel em 1922, baseia-se em suas simetrias. As principais mesofases são: nemática, esmética e colestérica [9].

1.3.1 Nemáticos

A mesofase nemática apresenta ordem orientacional de longo alcance, em que os longos eixos moleculares estão, em média, orientados paralelos entre si. A direção média das moléculas é determinada pelo vetor unitário \vec{n} , usualmente chamado de diretor da fase nemática líquido cristalina. O alinhamento do longo eixo molecular com o diretor é de fundamental importância para definir as propriedades físicas do nosso sistema, quanto maior esse alinhamento mais anisotrópico é o sistema [11].

Outro fato importante é que os nemáticos não possuem ordem posicional, em outras palavras, não existem correlações de posição entre os centros de massa das moléculas vizinhas equivalente ao que ocorre nos líquidos isotrópicos. Isso explica a capacidade dos nemáticos fluírem de maneira semelhante aos líquidos isotrópicos [9, 15].

1.3.2 Esméticos

Segundo Liarte *et al.* [16], os cristais líquidos esméticos apresentam uma organização molecular disposta em camadas, igualmente espaçadas, devido a sua microestrutura. Ao observar esméticos em um microscópio pode-se constatar a formação de padrões ordenados de elipses e hipérbolas típicos de defeitos chamados de focal cônicas.

Dentre a variedade de fases que os cristais líquidos esméticos podem se apresentar, existem duas mais conhecidas que são as fases esmética A e esmética C. Na fase esmética A, os longos eixos moleculares encontram-se alinhados perpendicularmente às camadas, enquanto que na fase esmética C, as moléculas estão inclinadas em relação à normal das camadas. Em outras palavras, a fase esmética C pode ser vista como uma forma inclinada da fase esmética A, como mostra a figura 1.3. Com isso, a mesofase esmética é caracterizada por apresentar, dentro de cada camada, ordem orientacional de longo alcance [10].

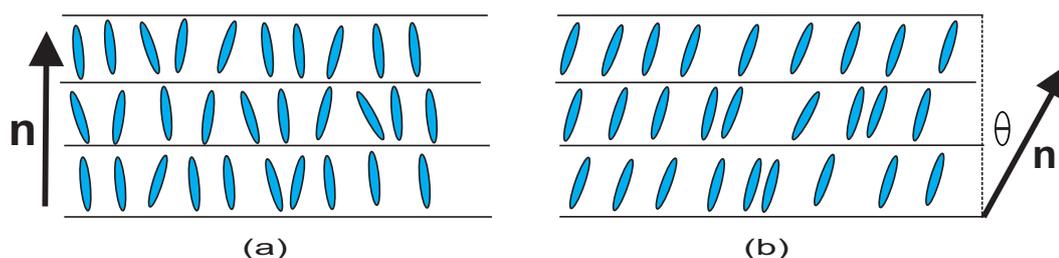


Figura 1.3: Representação das fases (a) esmética A e (b) esmética C. Fonte: Elaborada pela autora.

1.3.3 Colestéricos

Os cristais líquidos colestéricos são formados por moléculas quirais. O conceito de quiralidade vem da ausência de simetria especular, ou seja, as moléculas quirais não podem se sobrepor a suas imagens especulares [11]. O diretor \vec{n} da fase colestérica não tem uma configuração constante no espaço, ele realiza uma torção que forma uma estrutura helicoidal. A orientação molecular é uniforme dentro de cada plano dessa estrutura.

A estrutura helicoidal é periódica ao longo do eixo da hélice, desde que \vec{n} e $-\vec{n}$ sejam equivalentes. O passo da hélice (P) é definido como,

$$P = \frac{2\pi}{q_0}, \quad (1.1)$$

onde q_0 é o vetor de onda (relacionado à quiralidade) [14, 17]. O passo da hélice, definido

na equação (1.1), corresponde a distância perpendicular que é preciso percorrer para que o diretor efetue um volta completa, ou seja, o diretor gire 360° . Os valores dessa distância são maiores do que as dimensões moleculares [9].

É possível controlar o tamanho do passo da hélice. Para tal, pode-se adicionar à um cristal líquido nemático um dopante quiral e variar sua concentração [17]. Outra forma, que permite modificar as dimensões de P consiste em variar a temperatura do material. O cristal líquido colestérico (com um passo comparável ao comprimento de onda da luz visível) sujeito a variações de temperatura, gera a reflexão da luz em diferentes comprimentos de onda. Essa é uma relação muito interessante pois indica uma das propriedades óticas desses materiais.

2 TEORIA ELÁSTICA DO CONTÍNUO PARA CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

No capítulo anterior, foram descritas as características das principais mesofases dos cristais líquidos. Neste capítulo, o principal interesse é discutir as propriedades elásticas de um cristal líquido nemático na ausência de campos externos, na presença de campos externos e também estudar os efeitos da interação do material nemático com as superfícies limitantes.

2.1 Fundamentos da Teoria Elástica

Na mecânica estatística o parâmetro de ordem define a presença de uma fase e descreve o comportamento da mesma, de acordo com sua simetria [17]. Dessa forma, uma variação no parâmetro de ordem conduz a uma transição de fase. Com isso, é relevante definir um parâmetro de ordem para descrever as características de cada uma das possíveis fases líquido cristalinas em que o sistema pode se apresentar [12].

Na fase nemática, a orientação do diretor não é suficiente para defini-lo como parâmetro de ordem, pois o diretor caracteriza somente a orientação média do comportamento molecular [17]. Então, faz-se necessário encontrar um parâmetro de ordem que dependa do diretor para fornecer uma informação mais completa sobre a orientação da fase nemática.

Considere que a fase nemática seja representada por moléculas em forma de bastões, onde o vetor \vec{a} representa a direção do eixo longo das moléculas. Em relação à simetria da fase nemática, ela é menor do que a simetria da fase líquido isotrópica. Qualitativamente, pode-se dizer que a fase nemática é mais ordenada que a fase líquido isotrópica.

Em termos quantitativos, deve-se definir um parâmetro de ordem que seja nulo na fase líquido isotrópica e diferente de zero na fase nemática [9]. Assim sendo, pode-se representar um parâmetro de ordem microscópico escalar dado por:

$$S = \frac{3}{2} \left[\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right], \quad (2.1)$$

onde o termo $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle$ representa a dispersão de \vec{a} em torno do diretor. Se a fase nemática está perfeitamente ordenada $S = 1$ porque \vec{n} e \vec{a} estão na mesma direção, já na fase líquido isotrópica $S = 0$. Portanto, S pode ser usado para caracterizar o grau de ordem na fase nemática [15].

O cristal líquido nemático pode ser representado do ponto de vista macroscópico por um parâmetro de ordem tensorial de simetria quadrupolar que engloba todos os elementos de simetria da fase, definido por [15]

$$Q_{ij} = \frac{1}{2}S(3n_i n_j - \delta_{ij}), \quad (2.2)$$

onde S descreve o grau de ordem da fase nemática dado pela equação (2.1), n_i e n_j representam i-ésima e j-ésima componente do diretor, respectivamente e δ_{ij} é a delta de Kronecker.

Um cristal líquido nemático se apresenta como um meio viscoso na ausência de forças externas. Porém, quando atuam forças externas ocorre uma variação na orientação do diretor [17]. Com isso, é possível fazer uma analogia dessa situação com o sistema massa-mola. Inicialmente, esse sistema encontra-se em uma posição de equilíbrio na ausência de forças externas, mas após sofrer uma deformação a mola realiza trabalho para restaurar a posição de equilíbrio do sistema. De maneira similar, após sofrer uma deformação, o cristal líquido nemático irá responder como um meio elástico na tentativa de voltar ao seu estado de mínima energia.

A configuração do diretor pode ser alterada devido a presença de campos externos e também pelas superfícies que confinam a amostra. Na ausência desses fatores, supõe-se que o parâmetro de ordem escalar S é espacialmente constante, em outras palavras, o diretor independe da posição. Isso corresponde a um estado não distorcido, em que a densidade de energia elástica é mínima [15].

Quando a distribuição do diretor depende da posição, isto é, $\vec{n} = \vec{n}(\vec{r})$ o meio elástico é distorcido. O estado distorcido é descrito em termos de um campo de vetores \vec{r} , fazendo o parâmetro de ordem tensorial Q_{ij} variar de um ponto a outro [9]. As variações na orientação do diretor podem ser demonstradas pelo fato de que as derivadas parciais das componentes do diretor são diferentes de zero,

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \neq 0. \quad (2.3)$$

As distâncias sobre as quais acontecem essas variações são muito maiores que os comprimentos moleculares. Assume-se que as variações espaciais do diretor sejam lentas e suaves [9]. Dessa forma, podemos admitir que a energia livre do sistema pode ser representada pelas primeiras derivadas da equação (2.3), de modo que $f = f(n_{i,j})$.

A densidade de energia elástica f pode ser expandida em série de potências de $n_{i,j}$ e após um extenso tratamento analítico, que pode ser encontrado desenvolvido, em detalhes, na referência [15], encontra-se a energia livre de Frank para um cristal líquido nemático [18]

$$f_{Frank} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2. \quad (2.4)$$

As constantes elásticas K_{11} , K_{22} e K_{33} representam os três tipos de deformações, chamadas de *splay* (divergência), *twist* (torção) e *bend* (flexão), respectivamente. A figura 2.1 representa as formas das deformações do diretor associadas à essas constantes elásticas em uma célula de cristal líquido nemático.

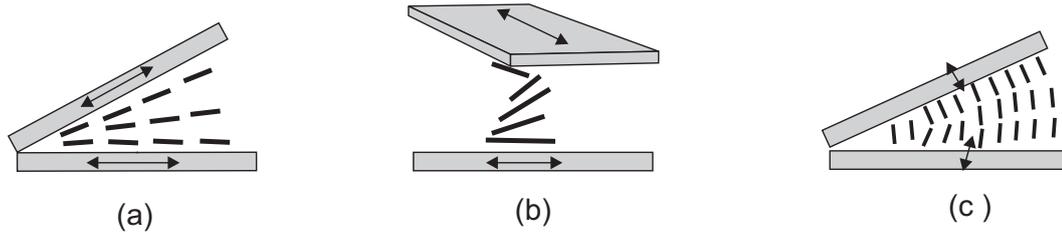


Figura 2.1: As distorções do diretor associadas à constante (a) *splay*, (b) *twist* e (c) *bend*. Fonte: Elaborada pela autora.

2.2 Efeitos de superfície

As distorções na orientação do diretor podem ocorrer devido a efeitos de superfície. Esses efeitos são causados ao confinar uma amostra de cristal líquido entre duas placas planas de vidro. Normalmente isso é feito para fins de estudo e/ou uso em aplicações de mostradores (*displays*). É realizado um tratamento na superfície dessas placas, que determina uma direção preferencial na qual o diretor irá se orientar nas vizinhanças da superfície [19], a essa orientação imposta pela superfície dá-se o nome de eixo fácil.

Os tratamentos de superfícies, geralmente, produzem dois tipos de alinhamento do diretor conhecidos como homeotrópico e planar. No alinhamento homeotrópico o diretor é orientado perpendicularmente a superfície das placas, por sua vez o alinhamento planar favorece a orientação do diretor paralela a superfície confinadora.

A orientação do diretor nas superfícies se propaga por todo o volume da amostra e diminui a energia elástica do sistema. A energia de ancoramento é a grandeza que representa essa interação entre a amostra de um cristal líquido e a superfície limitante [11]. A contribuição da energia de ancoramento foi proposta por Rapini-Papoular [17]:

$$f_S = -\frac{1}{2}W(\vec{n}_0 \cdot \vec{n})^2, \quad (2.5)$$

onde W é a intensidade da energia de ancoramento e \vec{n}_0 é definido como o eixo fácil.

Se a intensidade do ancoramento é forte, a energia de ancoramento f_S será maior que a energia elástica do sistema, fazendo com que a orientação imposta pela superfície se propague por todo o volume da amostra. Porém, se a intensidade do ancoramento é fraco, f_S é da ordem da energia elástica do volume e as orientações das moléculas ancoradas nas superfícies podem ser afetadas por campos externos de baixa intensidade.

2.3 Efeitos de campos externos

Um outro fator importante a ser destacado, é a influência de campos externos (elétricos ou magnéticos) na orientação do diretor. Os efeitos de superfície combinados com um campo elétrico, por exemplo, geram um tipo de competição na orientação molecular dos cristais líquidos.

Considerando uma amostra de cristal líquido nemático confinada entre duas placas de vidro com ancoramento forte, as moléculas na parte superior e inferior dessa superfície tendem a manter a orientação imposta por esse ancoramento. Na presença de um campo elétrico externo, as moléculas no volume da amostra tendem a alinhar-se na direção paralela ou perpendicular desse campo aplicado. Logo, a amostra passa de um estado uniforme, em que as condições de ancoramento determinam a orientação de toda a célula, para um estado distorcido em que existe uma competição entre a orientação nas superfícies e no volume.

Com isso, a combinação desses dois fatores têm uma grande importância para aplicações de mostradores de cristais líquidos [17]. Para determinarmos a contribuição dos campos externos à energia livre do sistema é necessário que a densidade de energia elétrica seja uma função de n_i do campo aplicado [2]. A densidade de energia devido ao campo elétrico é

$$f_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon[\vec{E} \cdot \vec{n}]^2, \quad (2.6)$$

e a densidade de energia devido ao campo magnético é

$$f_{mag} = -\frac{1}{2}\chi_a[\vec{H} \cdot \vec{n}]^2, \quad (2.7)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica no vácuo.

As quantidades $\Delta\varepsilon$ e χ_a são a anisotropia dielétrica e a anisotropia de susceptibilidade magnética, respectivamente. Sendo que $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, e de maneira análoga $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ em que \parallel e \perp referem-se a orientação paralela e perpendicular que o diretor vai seguir com a aplicação do campo. Por exemplo, se a anisotropia (dielétrica ou

magnética) for positiva, o diretor vai alinhar-se paralelamente ao campo. Para o caso em que a anisotropia é negativa, o diretor orienta-se perpendicularmente ao campo aplicado.

As densidades de energia relacionadas aos efeitos de campos externos contribuem com sinal negativo, pois os campos externos provocam o alinhamento do diretor no meio, diminuindo a energia do sistema [11].

2.4 Transições de Freédericksz

Nesta seção, aborda-se o efeito do campo elétrico aplicado no problema de reorientação molecular em um cristal líquido nemático. A orientação das moléculas do cristal líquido é imposta pelas condições de ancoramento, na ausência de campos externos, e se propaga por todo o seu volume. Essa situação é representada na figura 2.2 (a), o cristal líquido encontra-se em um estado uniforme. A direção preferencial imposta pela superfície de contorno é chamada de eixo fácil (\vec{n}_0).

Quando um campo elétrico externo é aplicado, o diretor tende a alinhar-se na direção do campo no sentido perpendicular (assumindo anisotropia dielétrica positiva) à \vec{n}_0 , como ilustrado na figura 2.2 (b). Isso é possível, porque os cristais líquidos apresentam em suas propriedades, anisotropias elétricas e magnéticas, o que possibilita uma reorientação induzida, quando um campo elétrico ou magnético é aplicado.

O diretor é reorientado devido a interação dielétrica entre as moléculas do cristal líquido e o campo elétrico aplicado. Nessa configuração distorcida do diretor forma-se um ângulo de inclinação θ em relação ao seu estado inicial. No caso de um campo magnético externo, a reorientação se deve a interação diamagnética entre o cristal líquido e o campo.

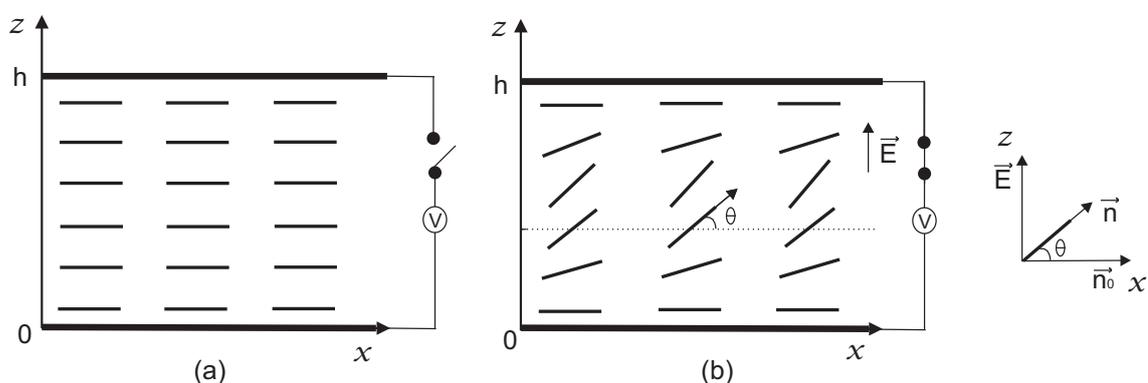


Figura 2.2: Representação esquemática de uma célula de cristal líquido nemático de espessura h (a) na ausência de campos externos, com condições de ancoramento planar forte na superfície superior e inferior (b) na presença de um campo elétrico perpendicular ao eixo fácil. Fonte: Elaborada pela autora.

Essa reorientação induzida pelo campo externo sobre o cristal líquido é definida como transição de Freédericksz [14], mas para que essa situação ocorra é necessário que a intensidade do campo aplicado atinja um valor crítico bem definido [20]. Neste capítulo, serão apresentados dois tipos de transições de Freédericksz: estática e dinâmica. Para o caso estático será analisado uma situação com ancoramento forte e fraco.

2.4.1 Transição de Freédericksz: Estática

Na presença de campos externos são acrescentados à densidade de energia livre, termos relacionados com a contribuição destes campos. Nesse caso, f_e é a densidade de energia devido ao campo elétrico aplicado. Esta quantidade contribui com sinal negativo, visto que a reorientação das moléculas devido ao campo externo tende a diminuir a energia do sistema.

A densidade de energia livre depende da soma da energia elástica e energia elétrica, dada por

$$f = f_{Frank} + f_e. \quad (2.8)$$

A densidade de energia elétrica depende da orientação do diretor quando aplica-se o campo elétrico, e pode ser expressa por

$$f_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon[\vec{E} \cdot \vec{n}]^2, \quad (2.9)$$

onde $\Delta\varepsilon$ é a anisotropia dielétrica, em que $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$. Se a anisotropia dielétrica é positiva ($\Delta\varepsilon > 0$) o diretor tende a alinhar-se paralelo ao campo elétrico aplicado, se a anisotropia dielétrica é negativa ($\Delta\varepsilon < 0$) o diretor tende a alinhar-se perpendicularmente ao campo [14].

2.4.2 Ancoramento forte

Para analisar o caso estático das transições de Freédericksz, considera-se uma amostra de cristal líquido nemático confinada entre duas placas planas de espessura h . Aplica-se então um campo elétrico na direção perpendicular a direção inicial do diretor ($\vec{E} = E\hat{k}$). A anisotropia dielétrica, neste caso, é positiva e dessa forma a tendência é que \vec{n} se alinhe paralelamente na direção de \vec{E} , como representado na figura 2.2 (b).

O ancoramento é do tipo forte, em que as condições de contorno impostas pela

superfície são fixas, $\theta(0) = 0$ e $\theta(h) = 0$. O ancoramento na superfície inferior e superior é planar, isto é, o diretor está orientado uniformemente paralelo as placas. Devido a simetria do problema, o diretor que representa esse estado físico distorcido é dado por,

$$\vec{n} = \cos \theta(z) \hat{i} + \sin \theta(z) \hat{k}. \quad (2.10)$$

Pode-se escrever a densidade de energia livre como a equação (2.8), assim

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon [\vec{E} \cdot \vec{n}]^2. \quad (2.11)$$

Substituindo a equação (2.10) na equação (2.11) obtêm-se que $\nabla \cdot \vec{n} = \cos \theta(z) \theta'(z)$ e $\nabla \times \vec{n} = -\sin \theta(z) \theta'(z) \hat{j}$, onde $\theta'(z) = \frac{\partial \theta}{\partial z}$. Com isso, o segundo termo da equação (2.11) que está associado à constante de *twist* (K_{22}) desaparece, uma vez que $(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 = 0$. Portanto, reescreve-se a densidade de energia livre com os termos não nulos que restaram, assim

$$f = \frac{1}{2} K_{11} \theta'^2(z) \cos^2 \theta(z) + \frac{1}{2} K_{33} \theta'^2(z) \sin^2 \theta(z) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \sin^2 \theta(z). \quad (2.12)$$

A energia livre total do sistema é descrita por

$$F = \int_0^h f(\theta, \theta', z) dz, \quad (2.13)$$

onde F é o funcional, representado pela integral da densidade de energia livre por unidade de área. O propósito é utilizar o cálculo variacional para encontrar uma configuração do diretor que minimize a energia livre total.

Considerando a equação (2.12), pode-se escrever a equação (2.13) como

$$F = \int_0^h \left(\frac{1}{2} K_{11} \theta'^2(z) \cos^2 \theta(z) + \frac{1}{2} K_{33} \theta'^2(z) \sin^2 \theta(z) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \sin^2 \theta(z) \right) dz. \quad (2.14)$$

Utilizando a equação de Euler-Lagrange, dada por

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) = 0. \quad (2.15)$$

A equação (2.12) deve satisfazer a equação de Euler-Lagrange, pois sua solução $\theta(z)$ minimiza a energia livre total F . Assim,

$$\begin{aligned}
& -\cos \theta(z) \sin \theta(z) (K_{11} - K_{33}) \theta'^2(z) - \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \cos \theta(z) \sin \theta(z) - K_{11} \cos^2 \theta(z) \theta''(z) \\
& \qquad \qquad \qquad - K_{33} \sin^2 \theta(z) \theta''(z) = 0 \quad (2.16)
\end{aligned}$$

Considerando que o valor de θ é muito pequeno, utiliza-se apenas o primeiro termo da série de Taylor para as funções seno e cosseno, ou seja, $\sin \theta \approx \theta$ e $\cos \theta \approx 1$. Isso resulta em

$$-(K_{11} - K_{33}) \theta(z) \theta'^2(z) - \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \theta(z) - K_{11} \theta''(z) - K_{33} \theta^2(z) \theta''(z) = 0. \quad (2.17)$$

A equação (2.17) é uma equação diferencial não linear. Para tornar o problema mais simples é possível linearizar essa equação. Assim, encontra-se uma equação diferencial de segunda ordem, linear e homogênea, dada por

$$-K_{11} \theta''(z) - \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \theta(z) = 0. \quad (2.18)$$

Cuja solução geral é

$$\theta(z) = C_1 \sin\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2}{K_{11}}} z\right) + C_2 \cos\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2}{K_{11}}} z\right). \quad (2.19)$$

Substituindo as condições de contorno homogêneas na solução geral, tem-se que quando $\theta(0) = 0$ isso impõe que a constante $C_2 = 0$. Mas, quando $\theta(h) = 0$ isso implica em,

$$C_1 \sin\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2}{K_{11}}} h\right) = 0. \quad (2.20)$$

Nesse caso, a constante $C_1 \neq 0$, pois não busca-se uma solução trivial para o problema em que $\theta(z) = 0$. Com isso, a função seno terá que ser nula, para satisfazer a segunda condição de contorno. Sendo assim,

$$\sin\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2}{K_{11}}} h\right) = 0. \quad (2.21)$$

Isso acontece quando, o argumento da função seno é igual a múltiplos inteiros de

π , dessa forma

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2}{K_{11}}} h = n\pi \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.22)$$

Pode-se expressar o campo elétrico crítico em termos da constante elástica de *splay* K_{11} . Na equação (2.22) substituindo $n = 1$ que é referente a primeira distorção, por conseguinte

$$E_c = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{K_{11}}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}}. \quad (2.23)$$

A tensão crítica não depende da espessura da célula e é dada por

$$V_c = hE_c = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}}. \quad (2.24)$$

O campo crítico representa o valor crítico necessário para que ocorra uma transição do estado uniforme, em que as condições impostas pela superfície são satisfeitas para todo volume da amostra (quando $E < E_c$), para um estado distorcido (ou não-uniforme). Nesse último caso (quando $E > E_c$), o torque elétrico sobre o diretor do cristal líquido nemático é maior que o torque induzido pela superfície no volume. Dessa forma, o último termo da equação (2.12) diminui à medida que a transição ocorre, e por consequência a energia livre do sistema também diminui [14].

Após ser atingido o valor crítico do campo elétrico, as moléculas da amostra que estão localizadas mais ao centro são facilmente distorcidas pelo campo, como representado na figura 2.2 (b). Isso acontece porque no meio da amostra a interação do diretor com a superfície é mais fraca, o que torna o diretor nemático mais vulnerável a interferências externas.

Nessa representação, conforme a figura 2.2 (b), ainda existe uma forte interação com as moléculas que estão próximas a superfície. Com o aumento da intensidade do campo elétrico essa configuração não é modificada porque as condições de ancoramento na superfície inferior e superior são infinitamente fortes.

Na situação em que a intensidade do campo elétrico é muito maior que o seu valor crítico ($E \gg E_c$), ocorre uma mudança nas propriedades ópticas do cristal líquido em comparação com o campo nulo ($\vec{E} = 0$). Esse comportamento é muito favorável para aplicações de cunho tecnológico, como por exemplo, em mostradores de cristais líquidos (*displays*) [20].

2.4.3 Ancoramento fraco

Considerando a mesma geometria de *splay* do caso anterior com as mesmas condições, embora neste caso a função que minimiza a energia livre total não será imposta nas condições de contorno. Em outras palavras, o ancoramento é fraco e assim, $\theta(z)$ não está fixo nas extremidades da superfície, podendo mudar com a atuação de um campo externo.

Neste caso, para determinar a configuração de equilíbrio do diretor, deve-se considerar a energia de superfície [14]. A densidade de energia superficial varia conforme a configuração do diretor, e pode ser representada como

$$f_s = -\frac{W}{2}(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2, \quad (2.25)$$

onde W é a intensidade da energia de ancoramento. Com a contribuição do termo de energia superficial, a energia livre total do sistema pode ser expressa por [14]

$$F = \int_0^h f[\theta(z), \theta'(z), z] dz + f_{s_1}[\theta(z)]|_{z=0} + f_{s_2}[\theta(z)]|_{z=h}. \quad (2.26)$$

O primeiro termo da equação acima, é referente a mesma energia livre apresentada no caso anterior, conforme a equação (2.12). Mas, nesta situação com ancoramento fraco são acrescentados outros dois termos que descrevem a energia da superfície inferior e superior, respectivamente.

Utilizando a equação (2.10) tem-se que, $\vec{n} \cdot \vec{n}_0 = \cos \theta(z)$. O termo com a constante elástica de *twist* (K_{22}), não tem nenhuma contribuição como já visto na situação anterior com ancoramento forte. Logo, substituindo a equação (2.12) na equação (2.26), pode-se escrever a energia livre total como

$$F = \int_0^h \left\{ \frac{1}{2} [K_{11} \cos^2 \theta(z) + K_{33} \sin^2 \theta(z)] \theta'^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \sin^2 \theta(z) \right\} dz - \frac{1}{2} W \cos^2 \theta(z)|_{z=0} - \frac{1}{2} W \cos^2 \theta(z)|_{z=h}. \quad (2.27)$$

A função $\theta(z)$ é determinada com a condição que a energia livre total F deve ser estacionária. Ou seja, ela satisfaz a equação de Euler-Lagrange que minimiza a energia livre do volume da mesma forma como descrito na subseção anterior (equação 2.18). Também considerando uma aproximação para pequenos ângulos, como no caso anterior, encontra-se uma equação diferencial de segunda ordem,

$$-K_{11}\theta''(z) - \varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2\theta(z) = 0. \quad (2.28)$$

A equação (2.28) deve satisfazer as condições de contorno, que são

$$\left(-\frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{\partial f_s}{\partial \theta}\right) \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.29)$$

e

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{\partial f_s}{\partial \theta}\right) \Big|_{z=h} = 0. \quad (2.30)$$

A partir das condições de contorno, encontram-se as expressões:

$$-(K_{11} \cos^2 \theta(z) + K_{33} \sin^2 \theta(z))\theta'(z) \Big|_{z=0} + W \sin \theta(z) \cos \theta(z) \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.31)$$

e

$$(K_{11} \cos^2 \theta(z) + K_{33} \sin^2 \theta(z))\theta'(z) \Big|_{z=h} + W \sin \theta(z) \cos \theta(z) \Big|_{z=h} = 0. \quad (2.32)$$

Considerando que o campo elétrico aplicado seja ligeiramente maior que o valor crítico, o diretor começa a inclinar-se com um ângulo θ pequeno. Assim, $\sin \theta \approx \theta$ e $\cos \theta \approx 1$, substituindo essas aproximações nas equações (2.31) e (2.32), obtêm-se

$$-K_{11}\theta'(z) \Big|_{z=0} + W\theta(z) \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.33)$$

e

$$K_{11}\theta'(z) \Big|_{z=d} + W\theta(z) \Big|_{z=h} = 0. \quad (2.34)$$

A equação diferencial (2.28) pode ser reescrita, como

$$\theta''(z) = -\frac{\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2}{K_{11}}\theta(z). \quad (2.35)$$

Definindo que $\xi^2 = \frac{K_{11}}{\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2}$ e substituindo na expressão acima, têm-se

$$\theta''(z) = -\frac{1}{\xi^2}\theta(z). \quad (2.36)$$

A solução geral da equação (2.36) deve ser simétrica em torno de $z = \frac{h}{2}$, e dessa

forma

$$\theta(z) = C_1 \cos\left(\frac{z - h/2}{\xi}\right). \quad (2.37)$$

Substituindo a condição de contorno (2.33) da superfície inferior, têm-se

$$-K_{11} \frac{C_1}{\xi} \operatorname{sen}\left(\frac{h}{2\xi}\right) + WC_1 \cos\left(\frac{h}{2\xi}\right) = 0. \quad (2.38)$$

Relacionando as funções trigonométricas, obtêm-se

$$\tan\left(\frac{h}{2\xi}\right) = \frac{\xi}{L}, \quad (2.39)$$

onde o comprimento de extrapolação da superfície é definido por $L = \frac{K_{11}}{W}$ [14]. O comprimento de extrapolação da superfície é inversamente proporcional a intensidade da energia de ancoramento.

Pode-se encontrar uma equação que descreva o campo crítico a partir da equação (2.39), da seguinte forma

$$\tan\left(\frac{h}{2\xi}\right) = \tan\left[\frac{\pi}{2} - \left(\frac{\pi}{2} - \frac{h}{2\xi}\right)\right]. \quad (2.40)$$

Logo,

$$\tan\left(\frac{h}{2\xi}\right) = \frac{1}{\left(\frac{\pi}{2} - \frac{h}{2\xi}\right)} \quad (2.41)$$

e substituindo a equação (2.41) na equação (2.39) encontra-se a expressão

$$\frac{1}{\left(\frac{\pi}{2} - \frac{h}{2\xi}\right)} = \frac{\xi}{L}. \quad (2.42)$$

Por fim, o campo crítico é encontrado

$$E_c = \frac{\pi}{h + 2L} \sqrt{\frac{K_{11}}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}}. \quad (2.43)$$

Nota-se que, a única diferença entre as situações com ancoramento forte e fraco é a distância entre as placas. Na última situação houve um acréscimo de $h + 2L$ na distância entre as placas. Analisando esse fato, se $W \rightarrow \infty$ então $L \rightarrow 0$, e assim retorna-se a expressão para o campo crítico com ancoramento forte.

2.4.4 Transições de Freédericksz: Dinâmica

Para analisar o caso da dinâmico das transições de Freédericksz, pode-se utilizar como exemplo uma amostra de cristal líquido nemático confinado entre duas placas paralelas. Essas placas são separadas por uma distância h , e será adotado a geometria de *twist* para tratar o problema. Na ausência de campos externos, as moléculas seguem a direção imposta pela superfície e alinham-se ao longo do eixo y . Nessa geometria, o diretor sofre deformações de torção associada a constante elástica de *twist*.

Considerando para esse caso um ancoramento forte e planar, na ausência de um campo externo o diretor está uniformemente orientado paralelo à superfície das placas na direção y . Quando um campo elétrico de anisotropia dielétrica positiva é aplicado na amostra, o diretor rotaciona na direção do campo ($\vec{E} = E\hat{i}$) formando um ângulo $\theta(z)$ no plano (x, y) .

A configuração do diretor é dada por

$$\vec{n} = \sin \theta(z)\hat{i} + \cos \theta(z)\hat{j}. \quad (2.44)$$

Substituindo a equação (2.44) na equação (2.11), encontra-se a densidade de energia livre

$$f = \frac{1}{2}K_{22}\theta'^2(z) - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2 \sin^2 \theta(z). \quad (2.45)$$

A dinâmica da transição de um estado uniforme para um estado distorcido, não é tão simples como nos casos estáticos apresentados anteriormente. A complexidade vem do movimento das moléculas. Quando um campo externo rotaciona, a direção das moléculas pode gerar também um movimento de translação.

A rotação do diretor é controlada pela dinâmica de superamortecimento, onde os torques elástico e elétrico estão equilibrados pelo torque de viscosidade rotacional e o termo de inércia pode ser descartado [14]. Pode-se expressar isso, como

$$\gamma_r \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\delta \theta} \quad (2.46)$$

onde γ_r é a viscosidade de rotação (Ns/m^2). O termo à direita na equação (2.46) corresponde a equação de Euler-Lagrange (2.15). Logo, aplicando a equação (2.15) na equação (2.45), encontra-se

$$\gamma_r \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_{22}\theta''(z) + \varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2 \sin \theta(z) \cos \theta(z). \quad (2.47)$$

Assumindo um campo elétrico ligeiramente maior que seu valor crítico ($E \approx E_c$), pode-se fazer as seguintes aproximações: $\cos \theta \approx 1$ e $\sin \theta \approx \theta$. Com isso,

$$\gamma_r \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_{22} \frac{\partial^2 \theta(z)}{\partial z^2} + \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \theta(z). \quad (2.48)$$

Após aplicar o campo elétrico e o diretor distorcer em relação a sua configuração inicial, pode-se remover o campo e analisar o tempo que o diretor leva para se estabelecer em um estado de equilíbrio. Para isso ocorrer, resolve-se a equação

$$\gamma_r \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_{22} \frac{\partial^2 \theta(z)}{\partial z^2}. \quad (2.49)$$

Utilizando o método de separação de variáveis, com as condições de contorno $\theta(0, t) = \theta(h, t) = 0$. Supondo que $\theta(z, t) = \Theta(z)T(t)$, a solução geral da equação (2.49) é

$$\theta_n(z, t) = C_n e^{-\alpha t} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{h} z\right) \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.50)$$

onde $\alpha = \frac{K_{22} n^2 \pi^2}{\gamma_r h^2}$.

Pelo princípio da superposição, têm-se:

$$\theta(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{-\alpha t} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{h} z\right). \quad (2.51)$$

A configuração inicial do diretor é representada pela condição inicial $\theta(z, t) = \theta_0(z)$, assim

$$\theta_0(z) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{h} z\right). \quad (2.52)$$

O tempo de relaxação é encontrado através da relação $\alpha = \frac{1}{\tau}$, dessa forma

$$\theta(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{h} z\right), \quad (2.53)$$

onde

$$\tau_n = \frac{\gamma_r}{K_{22}} \frac{h^2}{\pi} \frac{1}{n^2} \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.54)$$

Em que τ_n são autofunções que relaxam com tempos independentes. O tempo que o diretor nemático gasta para encontrar uma configuração de equilíbrio é dado quando $n = 1$, que corresponde ao maior tempo de relaxação

$$\tau_1 = \frac{\gamma_r}{K_{22}} \frac{h^2}{\pi}. \quad (2.55)$$

O tempo de relaxação é inversamente proporcional a constante elástica de *twist*, e diretamente proporcional ao quadrado da espessura da célula. Quanto maior a espessura da célula, maior será o tempo de relaxação que o material irá apresentar. Para utilização em *displays* é interessante que esse tempo de resposta seja muito pequeno, para isso é necessário que a espessura da célula seja também muito pequena.

3 FASE NEMÁTICA *TWIST-BEND*

3.1 Características estruturais da Fase Nemática *Twist-Bend*

O surgimento de novas fases líquido cristalinas é um acontecimento raro e de fundamental importância [21], tanto para desenvolvimento científico quanto para a utilização na indústria tecnológica. Segundo Borshch *et al.* [22], as interações moleculares polares que favorecem as deformações do tipo *bend* poderiam originar uma nova ordem nemática. Isso foi predito teoricamente anos atrás, e desde então surgiram diversos estudos teóricos e experimentais para explicar as propriedades físicas dessa nova fase.

A existência dessa nova fase também foi discutida por Dozov [4], que introduziu o termo *twist-bend* para classificá-la. Segundo Dozov, as estruturas que constituem essa nova fase podem ser favorecidas por moléculas em forma de banana. Também é sugerido que para a estabilidade da fase é necessário que a constante elástica *bend* seja negativa ($K_{33} < 0$).

As moléculas em forma de banana são assim chamadas, por possuírem uma estrutura rígida com o centro-dobrado. Na fase nemática *twist-bend* (N_{tb}) as moléculas se agrupam de maneira a formar uma estrutura helicoidal oblíqua como representado na figura 3.1(b), em que o diretor mantém um ângulo oblíquo constante (θ) com o eixo da hélice $0 < \theta < \pi/2$ [22].

Na fase colestérica a estrutura helicoidal é formada por moléculas quirais figura 3.1(c), mas na fase N_{tb} essa condição não é necessária para formação da estrutura. As moléculas que formam a fase N_{tb} não são quirais, mas apresentam uma quiralidade estrutural e isso é uma peculiaridade muito importante a ser destacada.

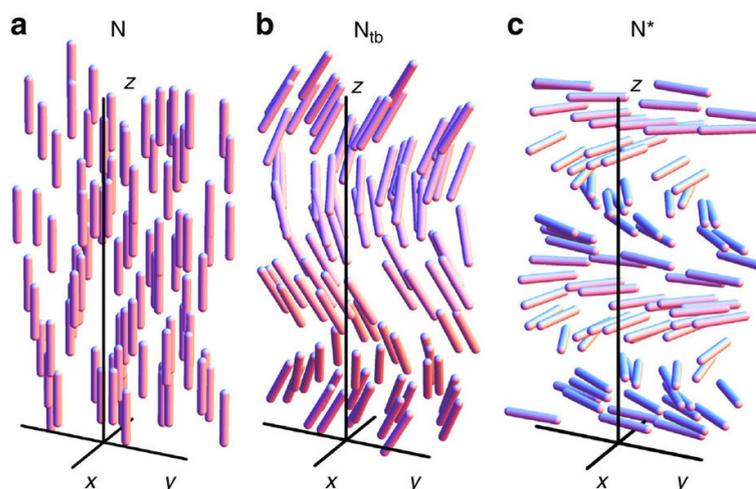


Figura 3.1: Ilustração da estrutura molecular das fases (a) nemática, (b) nemática *twist-bend* e (c) colestérica. Fonte: Borshch, V. *et al.* com permissão da referência [22], *Nature Communications*.

Os dímeros são moléculas com duas extremidades rígidas e uma ligação flexível. As primeiras observações experimentais da fase N_{tb} foram demonstradas em materiais diméricos [19], como o CB7CB, e posteriormente em moléculas rígidas de centro-dobráveis [23].

Atualmente, surgiram evidências experimentais que confirmam as previsões teóricas em materiais diméricos [22] e também em moléculas rígidas de centro-dobrado [23]. Utilizando uma técnica chamada de *freeze-fracture* microscopia eletrônica de transmissão (FF-MET) foram observadas por Borshch *et al.* [22] texturas em dois materiais diméricos que evidenciam a estrutura helicoidal oblíqua da fase N_{tb} com o passo da hélice em escala nanométrica.

A técnica FF-MET também foi utilizada por Chen *et al.* [23], para observar a estrutura interna do cristal líquido UD68. Esse material é constituído por moléculas rígidas com centro-dobrado. Chen *et al.* [23] forneceram evidências de que esse material possui uma estrutura helicoidal, quiral e periódica.

Essas evidências experimentais permitiram classificar a fase N_{tb} como uma nova ordem de cristal líquido nemático [1], desencadeando um enorme interesse para descrever as características ainda não exploradas da nova fase.

3.2 Teoria elástica da fase Nemática Twist-Bend

Modelos teóricos têm sido propostos para descrever as características dessa nova fase nemática *twist-bend*. Um bom exemplo disso é o trabalho de Barbero *et al.* [1], que propõe uma teoria elástica para a fase N_{tb} , da mesma forma que é proposta para a física

dos cristais líquidos nemáticos convencionais.

A teoria considera uma extensão natural da energia elástica de Frank para demonstrar a estabilidade da fase N_{tb} , onde intervêm dois diretores como elementos de simetria. As moléculas se agrupam formando uma estrutura helicoidal, que gira em torno de uma direção preferencial a mais na fase, produzida por \vec{t} , como representado na figura 3.2.

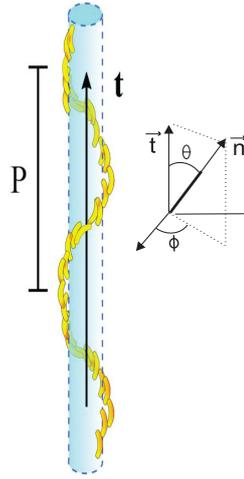


Figura 3.2: Representação da estrutura helicoidal oblíqua da fase nemática *twist-bend*, onde o eixo da hélice é definido na direção vertical por \vec{t} . Fonte: Barbero, G. *et al.*, com permissão da referência [1], *Physical Review E* (adaptada).

O diretor \vec{n} mantém um ângulo oblíquo constante com o diretor adicional \vec{t} , que está ao longo do eixo z ($\vec{t} = \hat{u}_z$). Com isso, a configuração do diretor \vec{n} da fase N_{tb} é dado pela expressão

$$\vec{n} = [\cos \phi(z)\hat{u}_x + \sin \phi(z)\hat{u}_y] \sin \theta + \cos \theta \hat{u}_z, \quad (3.1)$$

onde $\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z$ são os vetores unitários e ϕ e θ são os ângulos azimutal e oblíquo, respectivamente. O ângulo azimutal é definido por $\phi = qz = (\frac{2\pi}{P_{tb}})z$, onde q é o módulo do vetor de onda e P_{tb} é o passo da hélice da fase N_{tb} .

A densidade de energia elástica que descreve a fase N_{tb} , pode ser obtida da referência [1]:

$$\begin{aligned} f_d = f_0 - \frac{1}{2}\eta(\vec{n} \cdot \vec{t})^2 + \kappa_1 \vec{t} \cdot [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})] + \kappa_2 \vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}) + \kappa_3 (\vec{n} \cdot \vec{t})(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \\ + \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - (K_{22} + K_{24})\vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \\ + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} + \mu_1[\vec{t} \cdot (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \nu_1[\vec{t} \cdot \vec{\nabla}(\vec{t} \cdot \vec{n})]^2 + \nu_2[\vec{t} \cdot \vec{\nabla}(\vec{n} \cdot \vec{t})](\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \\ + \nu_3[\vec{\nabla}(\vec{t} \cdot \vec{n})]^2 + \nu_4[(\vec{t} \cdot \vec{\nabla})\vec{n}]^2 + \nu_5[\vec{\nabla}(\vec{n} \cdot \vec{t})] \cdot (\vec{t} \cdot \vec{\nabla})\vec{n} + \nu_6\vec{\nabla}(\vec{n} \cdot \vec{t}) \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde η surge como um novo parâmetro elástico que favorece o alinhamento entre o diretor \vec{n} e o eixo helicoidal \vec{t} . Os termos κ_1 , κ_2 e κ_3 fornecem uma contribuição para a energia elástica de Frank [1].

O modelo elástico teórico propõe que a função do diretor \vec{t} é análoga ao acoplamento do diretor \vec{n} a um campo externo, pois tende a alinhar o diretor \vec{n} na sua direção. Logo, o diretor adicional \vec{t} é tratado como um campo interno intrínseco.

Como demonstrado por Barbero *et al.* [1], a configuração do diretor dado pela equação (3.1) simplifica a densidade de energia elástica da equação (3.2). Dessa forma, a densidade de energia elástica é reescrita com os termos não nulos

$$f_d = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\vec{n} \cdot \vec{t}) + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \nu_4[(\vec{t} \cdot \vec{\nabla})\vec{n}]^2, \quad (3.3)$$

onde $f_1 = f_0 - \frac{1}{2}K_{22}q_0^2$ e $q_0 = \frac{\kappa_2}{K_{22}}$. E por conseguinte, assume-se $x = \sin^2 \theta$ como o parâmetro de ordem de transição. Com isso,

$$f_d = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1 - x) + \frac{1}{2}K_{22}(qx - q_0)^2 - \frac{1}{2}K_{33}q^2(x^2 - xb_0), \quad (3.4)$$

onde $b_0 = 1 + \frac{2\nu_4}{K_{33}}$ define um novo parâmetro elástico que desempenha o papel de renormalizar a constante elástica K_{33} e q_0 é o vetor de onda.

É possível observar que quando $x = 0$ a equação (3.4) recai na densidade de energia livre da fase nemática, e se $x = 1$ e $q = q_0$, isso resulta na densidade de energia livre de uma fase colestérica. É um colestérico, mas com uma constante elástica (ν_4) diferente da fase colestérica usual porque as unidades constituintes desse sistema físico não são as mesmas que constituem a fase colestérica usual.

Para analisar a estabilidade da fase em $x < 1$ é necessário minimizar a densidade de energia elástica em relação a x e q , obtendo assim

$$x^* = -\frac{b_0K_{33} \mp K_{22}q_0\sqrt{\frac{b_0K_{33}}{\eta}}}{K_{22} - K_{33}} \quad (3.5)$$

e

$$q^* = \pm\sqrt{\frac{\eta}{b_0K_{33}}}. \quad (3.6)$$

Portanto, x^* e q^* representam o estado de equilíbrio em que os sinais de q^* correspondem a torções destrogena (ou helicidade direita) e levogero (ou helicidade esquerda), respectivamente. A configuração de equilíbrio de x^* e q^* é satisfeita se e somente se $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \geq 0$, com isso o estado fundamental desse sistema é estável sempre que a constante

elástica de *twist* for maior que a constante elástica de *bend* ($K_{22} > K_{33}$). Substituindo a equação (3.6) na equação (3.5) obtém-se

$$x^* = \frac{K_{22}q_0/q * -b_0K_{33}}{K_{22} - K_{33}}. \quad (3.7)$$

Pode-se notar que ao realizar essa substituição é obtida a mesma expressão para x^* (equação 3.5) independentemente do sinal de q^* . Portanto, ambos os sinais de q^* são possíveis indicando que tanto a helicidade direita quanto a esquerda podem ocorrer [1].

Neste trabalho, serão explorados os efeitos de campos magnéticos externos na estrutura da fase N_{tb} utilizando o modelo elástico [1] supracitado.

4 EFEITOS DE CAMPOS MAGNÉTICOS NA ESTRUTURA DO NEMÁTICO *TWIST-BEND*

Neste capítulo, são apresentados os resultados analíticos e numéricos considerando uma recente teoria elástica para a fase nemática *twist-bend* (N_{tb}) proposta por Barbero *et al.* [1], descrita no capítulo anterior.

Os cristais líquidos colestéricos podem ter sua estrutura helicoidal desenrolada pela ação de um campo magnético induzido aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice. Quando o campo atinge um valor crítico ocorre uma transição e a fase colestérica transforma-se em uma fase nemática, como demonstrado por Wojtowicz *et al.* [24]. Nesse sentido, é relevante demonstrar analiticamente se esse efeito apresentado nas estruturas dos materiais colestéricos também se aplica a nova ordem nemática *twist-bend*.

Um dos principais objetivos deste trabalho é investigar o comportamento da estrutura helicoidal da nova classe de materiais N_{tb} sob efeitos de campos magnéticos externos de maneira equivalente aos resultados supracitados para a fase colestérica.

Primeiramente, analisou-se o efeito do campo magnético externo, \vec{H} , em um cristal líquido N_{tb} , aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice. Depois, em outra situação, considerou-se a ação do campo magnético aplicado paralelamente ao eixo da hélice. Além disso, foram encontrados o campo magnético crítico e o tempo de relaxação para esse último caso. Os resultados numéricos foram obtidos através do programa computacional *Mathematica*.

4.1 Campo magnético perpendicular ao eixo da hélice $\vec{H} \perp \vec{t}$

Com o propósito de estudar o efeito do campo magnético externo em uma amostra de cristal líquido N_{tb} confinado a uma temperatura constante, utiliza-se a densidade de energia elástica associada às distorções no diretor dada pela equação (3.4) e o termo relacionado com a contribuição da densidade de energia devido ao campo magnético f_{mag} . Assim, tem-se

$$f = f_d + f_{mag}. \quad (4.1)$$

A densidade de energia magnética é definida por [9]

$$f_{mag} = -\frac{1}{2}\chi_a(\vec{H} \cdot \vec{n})^2, \quad (4.2)$$

onde χ_a é a anisotropia de susceptibilidade magnética [9].

Os resultados apresentam o caso em que um campo magnético externo \vec{H} é aplicado perpendicularmente ao eixo helicoidal \vec{t} , ao longo da direção y . Neste estudo simplificado, assume-se que o campo magnético aplicado não altera o ângulo oblíquo θ que é fixo. Também, considera-se que a anisotropia de susceptibilidade magnética é positiva ($\chi_a > 0$). Substituindo a expressão para \vec{n} da equação (3.1) na equação (4.2), tem-se

$$f_{mag} = -\frac{1}{2}\chi_a H^2 x \sin^2 \phi(z), \quad (4.3)$$

onde $x = \sin^2 \theta$. Com isso, a densidade de energia do sistema (equação 4.1), na presença de um campo magnético resulta em

$$f = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) + \frac{1}{2}K_{22}(\phi'x - q_0)^2 - \frac{1}{2}K_{33}\phi'^2(x^2 - xb_0) - \frac{1}{2}\chi_a H^2 x \sin^2 \phi(z). \quad (4.4)$$

O sistema apresenta uma periodicidade espacial da hélice, λ . Levando isso em conta, pode-se escrever a energia livre total do sistema [24] por unidade de área como

$$\frac{F(\lambda)}{S_1} = \int_0^\lambda \left[\frac{\gamma}{2} - K_{22}q_0x\phi' + \frac{1}{2}\alpha\phi'^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 x \sin^2 \phi(z) \right] dz, \quad (4.5)$$

onde S_1 é a área do sistema no plano (x, y) , $\gamma = 2f_1 - \eta(1-x) + K_{22}q_0^2$ e $\alpha = -K_{33}(x^2 - xb_0) + K_{22}x^2$.

Com a finalidade de encontrar a solução $\phi(z)$ que minimiza a energia livre F , utiliza-se a equação de Euler-Lagrange dada por

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} = 0, \quad (4.6)$$

que resulta em

$$\alpha \frac{d^2 \phi}{dz^2} + \chi_a H^2 x \sin \phi \cos \phi = 0. \quad (4.7)$$

Rearranjando os termos, obtém-se a seguinte equação diferencial

$$\xi^2 \frac{d^2 \phi}{dz^2} + \sin \phi \cos \phi = 0, \quad (4.8)$$

onde $\xi = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{\alpha}{x\chi_a}}$ é definido por De Gennes [9] como o comprimento de coerência magnética. A equação diferencial de segunda ordem (4.8) pode ser resolvida por integração. Lembrando que $\frac{d}{d\phi} \sin \phi = \cos \phi$ e $\phi = \phi(z)$, pode-se reescrever a equação (4.8) da

seguinte forma

$$\frac{d}{dz} \operatorname{sen} \phi = \frac{d \operatorname{sen} \phi}{dz} \frac{d\phi}{dz} = \cos \phi \frac{d\phi}{dz}. \quad (4.9)$$

Ao multiplicar a equação (4.8) por $\frac{d\phi}{dz}$, tem-se

$$\frac{d\phi}{dz} \frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{1}{\xi^2} \cos \phi \frac{d\phi}{dz} \operatorname{sen} \phi \quad (4.10)$$

e pode-se reescrever, tal que

$$\frac{d\phi}{dz} \frac{d}{dz} \frac{d\phi}{dz} = -\frac{1}{\xi^2} \operatorname{sen} \phi \frac{d}{dz} \operatorname{sen} \phi. \quad (4.11)$$

A expressão acima é do tipo: $f(z) \frac{d}{dz} f(z)$. Isso pode ser reescrito como $\frac{d}{dz} [f(z)f(z)] = f(z) \frac{d}{dz} f(z) + f(z) \frac{d}{dz} f(z)$ e prova-se que

$$f(z) \frac{d}{dz} f(z) = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} [f(z)]^2. \quad (4.12)$$

Levando em conta a expressão (4.12), é possível reescrever a equação (4.11) como segue

$$\frac{d}{dz} \left[\left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + \frac{1}{\xi^2} \operatorname{sen}^2 \phi \right] = 0, \quad (4.13)$$

isso implica em

$$\left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + \frac{1}{\xi^2} \operatorname{sen}^2 \phi = \frac{1}{C^2 \xi^2}. \quad (4.14)$$

A equação de Euler-Lagrange (4.8) tem a sua primeira integral

$$\left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 = \frac{1}{\xi^2} \left(\frac{1}{C^2} - \operatorname{sen}^2 \phi \right), \quad (4.15)$$

onde C^2 é uma constante de integração. Reescrevendo a equação (4.15), tem-se

$$\frac{d\phi}{dz} = \pm \frac{1}{C\xi} \sqrt{(1 - C^2 \operatorname{sen}^2 \phi)}. \quad (4.16)$$

Os sinais representados na equação (4.16) referem-se aos dois possíveis sentidos

da torção helicoidal, ambos sinais são equivalentes [24]. A fim de simplificar os problemas que seguem, adota-se a helicidade positiva.

Da equação (4.16) obtém-se uma expressão para comprimento de onda das modulações, como segue

$$\lambda = \int_0^\lambda dz, \quad (4.17)$$

realizando uma mudança de coordenadas e substituindo a equação (4.16) na equação (4.17), encontra-se

$$\lambda = 2C\xi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi}}. \quad (4.18)$$

Finalmente, o comprimento de onda das modulações é determinado por

$$\lambda = 2\xi C E_1(C) \quad (4.19)$$

onde $E_1(C) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi}}$ é a integral elíptica do primeiro tipo.

A média da densidade de energia livre por período, g , é definida por

$$g = \frac{2F(\lambda)}{S\lambda}. \quad (4.20)$$

Para encontrar os valores críticos do campo magnético é necessário substituir as equações (4.15) e (4.16) na equação (4.5), e considerar as substituições $\frac{1}{2}\alpha\phi'^2 = \frac{1}{2}\alpha\frac{1}{C^2\xi^2} - \frac{1}{2}\alpha\frac{1}{\xi^2}\sin^2\phi$ e $H^2x\chi_a = \frac{\alpha}{\xi^2}$. Dessa forma, a equação (4.5) pode ser reescrita como

$$\frac{F(\lambda)}{S_1} = \frac{\gamma}{2} \int_0^\lambda dz - K_{22}q_0x \int_0^\lambda \phi' dz + \frac{1}{2}\alpha \int_0^\lambda \phi'^2 dz - \frac{1}{2}\frac{\alpha}{\xi^2} \int_0^\lambda \sin^2\phi dz. \quad (4.21)$$

Da equação (4.15) pode-se obter a seguinte relação $\sin^2\phi = \frac{1}{C^2} - \xi^2\frac{d\phi}{dz}\frac{d\phi}{dz}$, com essa contribuição e após um tratamento analítico para solucionar as integrais, a equação (4.20) torna-se

$$g = \gamma - \frac{2K_{22}q_0x\pi}{\lambda} - \frac{\alpha}{C^2\xi^2} + \frac{2\alpha}{\lambda C\xi} \int_0^\pi \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi. \quad (4.22)$$

Para determinar uma equação que relacione a constante C como uma função do

campo magnético, H , minimiza-se a equação (4.22), de modo que

$$\frac{dg}{dC^2} = \frac{d\lambda}{dC^2} \frac{dg}{d\lambda}, \quad (4.23)$$

que resulta em

$$\frac{d\lambda}{dC^2} \left[\frac{2K_{22}q_0x\pi}{\lambda^2} - \frac{4\alpha}{\lambda^2 C \xi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi \right] = 0. \quad (4.24)$$

A integral $E_2(C) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi$ é definida como a integral elíptica do segundo tipo, onde $0 < C^2 < 1$. A minimização de g permite calcular a relação $C(H)$, assim sendo

$$\frac{2K_{22}q_0x\pi}{\lambda^2} - \frac{4\alpha}{\lambda^2 C \xi} E_2(C) = 0 \quad (4.25)$$

e substituindo a definição de ξ , encontra-se a relação

$$\frac{C}{E_2(C)} = \frac{2\sqrt{\alpha\chi_a/x}}{\pi K_{22}q_0} H. \quad (4.26)$$

Para $C = 1$, a integral elíptica de segundo tipo converge para 1, portanto a equação (4.26) permite definir o campo magnético crítico como

$$H_c = \frac{\pi K_{22}q_0}{2\sqrt{\alpha\chi_a/x}}. \quad (4.27)$$

Para um cristal líquido colestérico $x = 1$. Dessa forma, a equação (4.27) torna-se a mesma encontrada por Wojtowicz *et al.* [24] quando $b_0 = 1$.

A figura 4.1 mostra o comportamento do campo crítico H_c como uma função de x para diferentes valores de b_0 . Nessa figura, foram usados os valores $q_0 = 3.14 \times 10^8 m^{-1}$, $\chi_a = 4\pi \times 10^{-7} N/A^2$, $K_{22} \sim 10^{-11}$ e $K_{33} \sim 10^{-12}$. O campo crítico não é definido em $x = 0$, pois nesse ponto o cristal líquido encontra-se na fase nemática uniforme. Quando b_0 aumenta a intensidade de H_c diminui, além disso a fase colestérica ($x = 1$) apresenta valores críticos para o campo quando $b_0 \neq 1$.

A simetria das moléculas que formam a fase N_{tb} é diferente da simetria das moléculas quirais que formam a fase colestérica, por esse motivo quando $b_0 \neq 1$ a fase colestérica tem deformações *twist* e *bend* provenientes da fase N_{tb} .

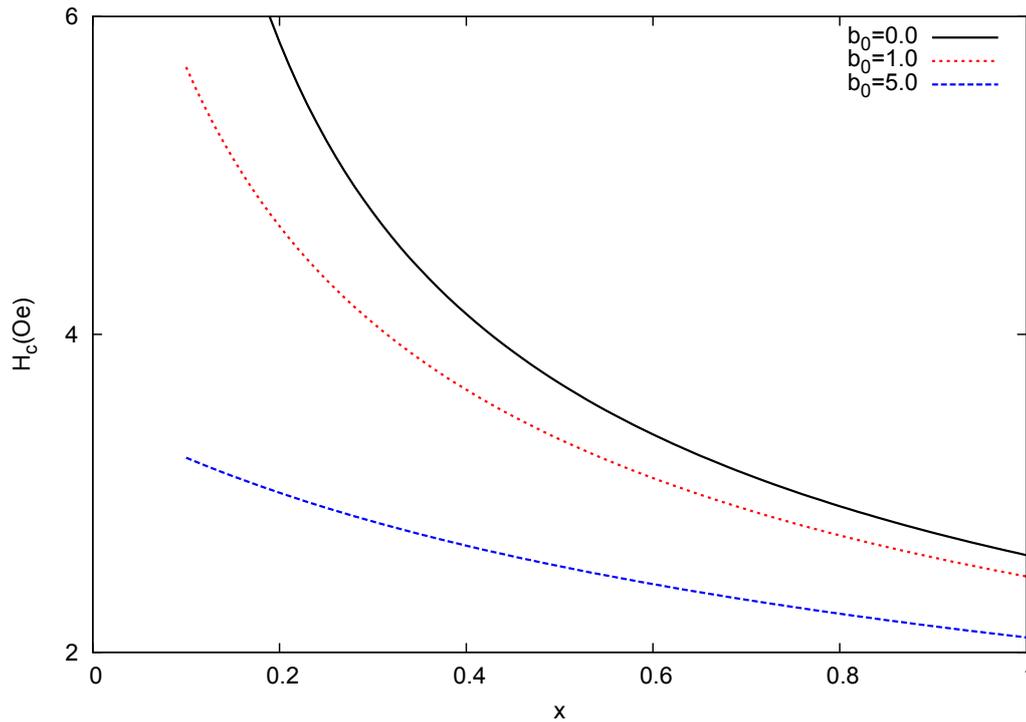


Figura 4.1: Gráfico do campo crítico H_c versus x para diferentes valores de b_0 . Na fase nemática uniforme ($x = 0$) não existe um campo crítico definido. Como x varia em relação aos valores da fase colestérica ($x = 1$), o campo crítico diminui a medida que x aumenta. O aumento de b_0 diminui a intensidade do campo crítico.

A equação (4.26) pode ser definida em termos do campo crítico, H_c , como

$$\frac{H}{H_c} = \frac{C}{E_2(C)}. \quad (4.28)$$

Por fim, substituindo a equação (4.19) na equação (4.26), encontra-se o comprimento de onda das modulações λ sob condições de campo magnético

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 E_1(C)E_2(C), \quad (4.29)$$

onde $\lambda_0 = \frac{\alpha\pi}{K_{22}q_0x}$ é o comprimento de onda natural da modulação (quando $\vec{H} = 0$).

Para analisar o efeito do campo magnético ao longo do eixo y , é necessário explorar o comportamento da componente \vec{n}_y do diretor, sendo $n_y^2 = \sin^2 \theta \sin^2 \phi(z)$. A figura 4.2 mostra o comportamento de $n_y^2(\phi)$ como uma função da posição ao longo do eixo z/λ_0 , para diferentes valores de H/H_c .

Na figura 4.2, a curva da função $n_y^2(\phi)$ tem um comportamento senoidal quando a relação H/H_c é nula. O aumento da intensidade do campo faz com que o comportamento senoidal da componente do diretor seja distorcido, de modo que em $H/H_c = 0.99$ a curva

assemelha-se a uma onda quadrada.

A distorção de $n_y^2(\phi)$ aumenta o passo da hélice (λ), isso representa o processo de desenrolamento da estrutura helicoidal. À medida que a intensidade do campo magnético aumenta, a hélice desenrola até formar uma fase nemática uniforme [5, 24].

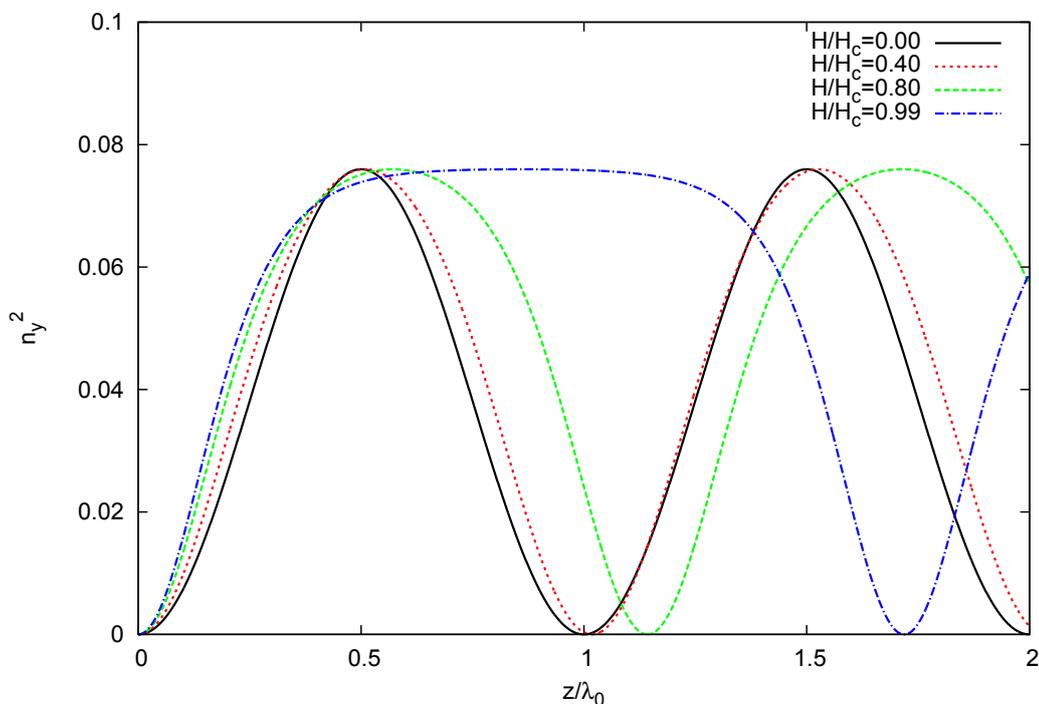


Figura 4.2: Componente do diretor $n_y^2(\phi)$ em função de z/λ_0 para diferentes valores de H/H_c .

A partir das equações (4.28) e (4.29), pode-se encontrar o passo da hélice como uma função do campo crítico $\lambda(H)$. Para encontrar essa relação, é necessário conhecer o valor da constante C e resolver as integrais elípticas. Esse último passo foi realizado numericamente no programa *Mathematica*, onde as soluções numéricas das integrais elípticas de primeiro e segundo tipo permitiram encontrar a função $\lambda(H)$.

Quando o campo magnético atinge o seu valor crítico, λ diverge e ocorre uma transição entre as fases N_{tb} para nemática [5]. A figura 4.3 representa essa situação com o comportamento da relação de λ/λ_0 em função do campo externo H/H_c .

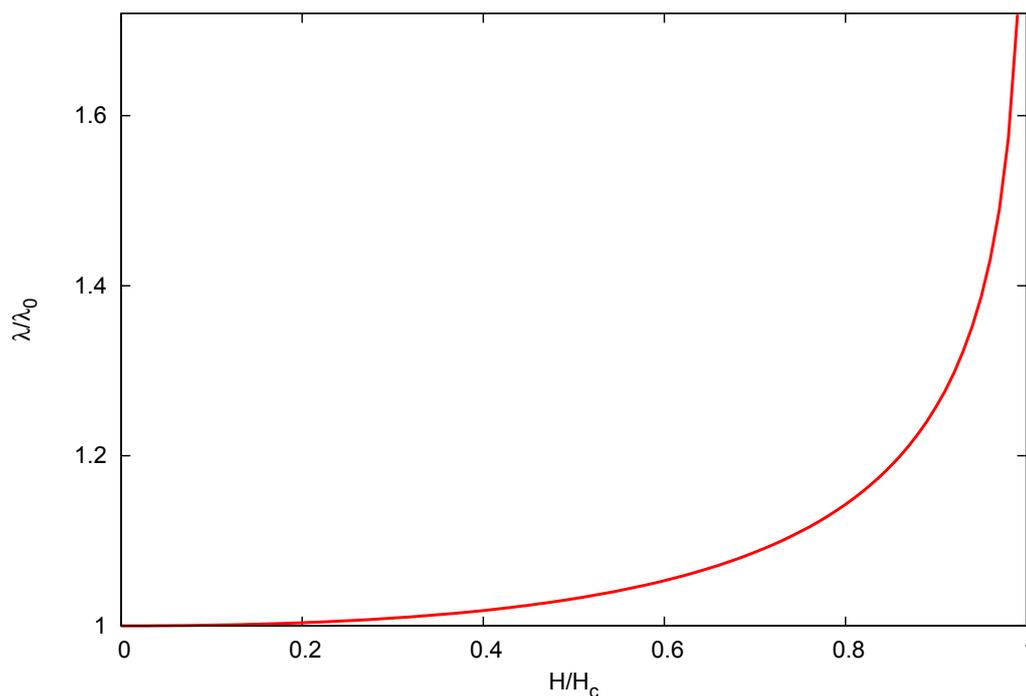


Figura 4.3: Relação entre o passo da hélice para valores finitos do campo e o passo da hélice quando o campo é nulo, λ/λ_0 , em função do campo magnético reduzido H/H_c .

4.2 Campo magnético paralelo ao eixo da hélice $\vec{H} \parallel \vec{t}$

Para analisar o efeito de um campo magnético aplicado paralelamente ao eixo helicoidal ao longo da direção z , considera-se uma amostra de cristal líquido nemático *twist-bend* N_{tb} confinada a uma temperatura constante. O confinamento se dá entre duas placas paralelas de espessura h , em que as moléculas do material N_{tb} encontram-se fortemente ancoradas nas superfícies superior e inferior das placas.

Os resultados são obtidos supondo que $\theta = \theta(z)$ em toda a amostra. Assume-se que nas superfícies, $\theta(0) = 0$ e $\theta(h) = 0$. Esta configuração frustra o diretor que quer formar um ângulo θ no volume como requerido pela fase N_{tb} . Desta forma, o campo aplicado uniformiza a amostra, tornando $\theta(z) = 0$ em toda a amostra. Uma representação dessa situação é encontrada na figura 4.4.

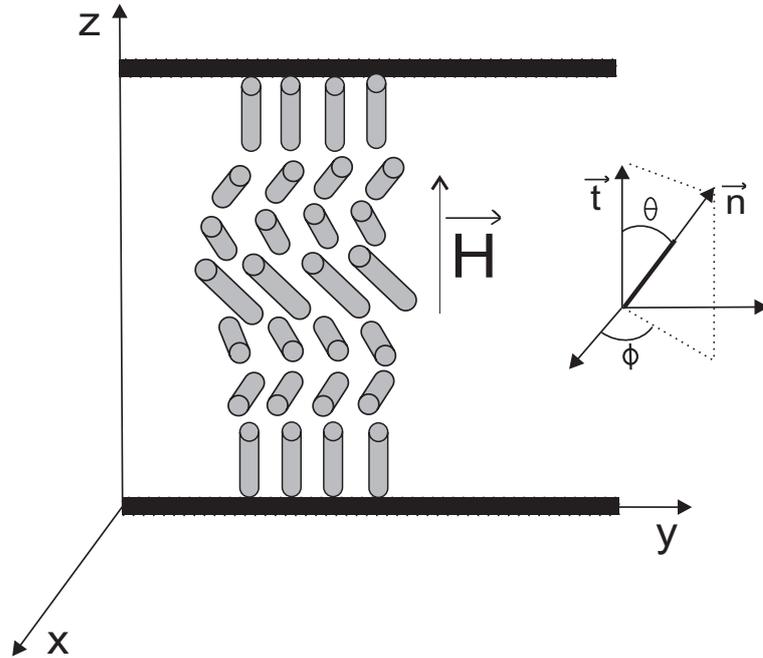


Figura 4.4: Representação de uma célula de cristal líquido nemático *twist-bend* com aplicação de um campo magnético externo \vec{H} paralelo ao eixo helicoidal \vec{t} . Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.1 Campo crítico

A densidade de energia livre (equação 3.2) é acrescida da densidade de energia devido ao campo magnético, assim

$$\begin{aligned}
 f = f_0 - \frac{1}{2}\eta(\vec{n} \cdot \vec{t})^2 + \kappa_1 \vec{t} \cdot [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})] + \kappa_3(\vec{n} \cdot \vec{t})(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \\
 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - (K_{22} + K_{24})\vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \\
 + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) + \mu_1[\vec{t} \cdot (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \nu_1[\vec{t} \cdot \vec{\nabla}(\vec{t} \cdot \vec{n})]^2 + \nu_2[\vec{t} \cdot \vec{\nabla}(\vec{n} \cdot \vec{t})(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})] \\
 + \nu_3[\vec{\nabla}(\vec{t} \cdot \vec{n})]^2 + \nu_4[(\vec{t} \cdot \vec{\nabla})\vec{n}]^2 + \nu_5[\vec{\nabla}(\vec{n} \cdot \vec{t})] \cdot (\vec{t} \cdot \vec{\nabla})\vec{n}] + \nu_6\vec{\nabla}(\vec{n} \cdot \vec{t}) \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \\
 - \frac{1}{2}\chi_a(\vec{H} \cdot \vec{n})^2 \quad (4.30)
 \end{aligned}$$

onde o ângulo oblíquo é definido como $\theta = \theta(z)$ e o ângulo azimutal é $\phi = qz$, diferentemente do resultado anterior para o campo magnético perpendicular ao eixo da hélice em que θ era constante.

Utilizando a equação (3.1) para o diretor da fase N_{tb} na equação (4.30) simplifica-se a densidade de energia livre de modo que

$$\begin{aligned}
f = f_0 - \frac{1}{2}\eta \cos^2 \theta(z) + \kappa_1 \sin \theta(z) \cos \theta(z) \theta'(z) - \kappa_3 \sin \theta(z) \cos \theta(z) \theta'(z) \\
+ \frac{1}{2}K_{11} \sin^2 \theta(z) \theta'^2(z) + \frac{1}{2}K_{22}[q - 2q_0 - q \cos 2\theta(z)]^2 \\
+ \frac{1}{2}K_{33} \cos^2 \theta(z)[q^2 \sin^2 \theta(z) + \theta'^2(z)] + \sin^2 \theta(z) \theta'^2(z)[\mu_1 \cos^2 \theta(z) \\
+ \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5] + \nu_4[q^2 \sin^2 \theta(z) + \theta'^2(z)] - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \cos^2 \theta(z). \quad (4.31)
\end{aligned}$$

A configuração de equilíbrio deve satisfazer a seguinte condição,

$$\frac{\partial f}{\partial q} = 0. \quad (4.32)$$

Assumindo uma aproximação para pequenos ângulos, essa condição resulta em

$$q^* = \frac{K_{22}q_0}{K_{33}b_0}, \quad (4.33)$$

onde $b_0 = 1 + \frac{2\nu_4}{K_{33}}$.

A configuração de equilíbrio deve também satisfazer a equação de Euler-Lagrange visto que a solução dessa equação minimiza a energia livre total. Dessa segunda condição, tem-se

$$\begin{aligned}
-\frac{\delta f}{\delta \theta} = -\eta \cos \theta(z) \sin \theta(z) + K_{11} \cos \theta(z) \sin \theta(z) \theta'^2(z) + K_{11} \sin^2 \theta(z) \theta''(z) \\
- \frac{1}{2}K_{22}[q - 2q_0 - q \cos 2\theta(z)] \sin 2\theta(z) q - K_{33}q^2[\cos^3 \theta(z) \sin \theta(z) \\
- \cos \theta(z) \sin^3 \theta(z)] - K_{33} \cos \theta(z) \sin \theta(z) \theta'^2(z) + K_{33} \cos^2 \theta(z) \theta''(z) \\
+ 2 \cos \theta(z) \sin \theta(z)[\mu_1 \cos^2 \theta(z) + \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5] \theta'^2(z) \\
- 2\mu_1 \cos \theta(z) \sin^3 \theta(z) \theta'^2(z) - 2\nu_4 q^2 \cos \theta(z) \sin \theta(z) + 2 \sin^2 \theta(z)[\mu_1 \cos^2 \theta(z) \\
+ \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5] \theta''(z) + 2\nu_4 \theta''(z) - \chi_a H^2 \cos \theta(z) \sin \theta(z) = 0. \quad (4.34)
\end{aligned}$$

Utilizando as aproximações para pequenos ângulos: $\sin \theta \approx \theta$ e $\cos \theta \approx 1$ e ignorando os termos de ordem superior, isso resulta em:

$$-\frac{\delta f}{\delta \theta} = (K_{33} + 2\nu_4) \theta''(z) - (\eta - 2K_{22}q_0 + K_{33}q^2 + 2\nu_4q^2 + \chi_a H^2) \theta(z) = 0. \quad (4.35)$$

Substituindo as expressões para q^* e b_0 , definidas anteriormente na equação

(4.35), obtém-se

$$K_{33}b_0\theta''(z) - \left(\eta - \frac{K_{22}^2q_0^2}{K_{33}b_0} + \chi_a H^2\right)\theta(z) = 0. \quad (4.36)$$

Definindo

$$A = \eta - \frac{K_{22}^2q_0^2}{K_{33}b_0} + \chi_a H^2 \quad (4.37)$$

e

$$B = K_{33}b_0, \quad (4.38)$$

a equação (4.36) é escrita de maneira simplificada. Assim, a equação (4.36) torna-se

$$B\theta''(z) - A\theta(z) = 0, \quad (4.39)$$

cuja solução geral é

$$\theta(z) = C_1 \cos\left(\sqrt{\frac{A}{B}}z\right) + C_2 \sin\left(\sqrt{\frac{A}{B}}z\right). \quad (4.40)$$

Como consideramos para esse caso um ancoramento forte, as condições de contorno devem ser tais que $\theta(0) = \theta(h) = 0$. Com isso, podemos substituí-las na solução geral do problema. A primeira condição de contorno ($\theta(0) = 0$) determina que,

$$C_1 = 0. \quad (4.41)$$

A segunda condição de contorno ($\theta(h) = 0$) define que

$$C_2 \sin\left(\sqrt{\frac{A}{B}}h\right) = 0. \quad (4.42)$$

O resultado dessa segunda condição não deve ser trivial ($C_2 = 0$) para que seja possível encontrar o campo crítico a partir desses resultados. Então, busca-se um resultado não-trivial. Para tal, a função seno deve ser nula a fim de satisfazer a segunda condição de contorno. Assim, $\sin\left(\sqrt{\frac{A}{B}}h\right) = 0$ somente quando

$$\sqrt{\frac{A}{B}}h = n\pi \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.43)$$

Essa relação, obtida da segunda condição de contorno, representa os modos de distorção do diretor [25], onde A e B estão definidos nas equações (4.37) e (4.38), respectivamente.

Considera-se uma situação em que o campo magnético é ligeiramente maior que valor crítico ($H \cong H_c$) a ponto de modificar a configuração do sistema, mas com pequenas deformações. Nesse caso, analisa-se apenas a primeira distorção do diretor, que ocorre quando $n = 1$, com a finalidade de encontrar uma equação que defina o campo magnético crítico H_c . Se $n = 1$, a equação (4.43) resulta em $\sqrt{\frac{A}{B}}h = \pi$ e substituindo os respectivos valores de A e B , obtém-se

$$\sqrt{\frac{\eta - \frac{K_{22}^2 q_0^2}{K_{33} b_0} + \chi_a H^2}{K_{33} b_0}} h = \pi. \quad (4.44)$$

Finalmente, encontra-se uma expressão para o campo magnético crítico dada por

$$H_c = \pm \sqrt{\frac{h^2 K_{22}^2 q_0^2 + b_0 K_{33} (b_0 K_{33} \pi^2 - h^2 \eta)}{K_{33} b_0 h^2 \chi_a}}. \quad (4.45)$$

Esse resultado sugere que, quando $H > H_c$, a configuração inicial do diretor sofre uma transição orientacional ao longo da espessura da amostra de cristal líquido N_{tb} , indicando uma transição de Freédericksz. Na equação (4.45), estão presentes as constantes elásticas de *twist* e *bend*, que são os tipos de distorções produzidas pelo campo magnético após atingir o seu valor crítico.

O campo magnético crítico também depende dos parâmetros elásticos η e b_0 presentes na teoria elástica da fase N_{tb} [1], onde η favorece o alinhamento do diretor com o eixo helicoidal e b_0 depende das constantes elásticas ν_4 e K_{33} . Esses novos parâmetros elásticos e a espessura da célula (h) controlam a intensidade do campo.

É importante analisar duas situações para a equação (4.45). Na primeira situação considera-se $b_0 = 1$, $\eta = 0$ e $q_0 = 0$, então

$$H_c = \pm \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{K_{33}}{\chi_a}}. \quad (4.46)$$

Essa expressão condiz ao campo magnético crítico para um cristal líquido nemático convencional. Esse resultado é conhecido e foi demonstrado no capítulo 2 para efeitos de campos elétricos no cristal líquido nemático.

Portanto, a intensidade do campo crítico necessário para induzir a transição de Freédericksz diminui à medida que a espessura h aumenta. Essa relação de grandezas inversamente proporcionais não pode ser justificada no resultado da equação (4.45) pois

existem parâmetros elásticos cujos valores são desconhecidos.

Na segunda situação, se $b_0 = 1$, $\eta = 0$ e $q_0 \neq 0$, por consequência

$$H_c = \pm \sqrt{\frac{h^2 K_{22}^2 q_0^2 + K_{33}^2 \pi^2}{h^2 K_{33} \chi_a}}. \quad (4.47)$$

Essa relação, por sua vez, representa o campo magnético crítico para um cristal líquido colestérico usual.

A importância da análise destas situações está no propósito de confirmar a veracidade do resultado encontrado na equação (4.45). Visto que, na ausência dos parâmetros elásticos que definem a fase N_{tb} , de acordo com a teoria elástica proposta para a fase [1], se $b_0 = 1$ então ν_4 deve ser nulo e definindo $\eta = 0$ retorna-se à situações usuais já estabelecidas para a teoria elástica dos cristais líquidos nemáticos e colestéricos.

Os resultados numéricos para esse estudo, dependem ainda de novas teorias e métodos experimentais que tornem viável o cálculo das constantes e parâmetros elásticos da fase nemática *twist-bend*.

4.2.2 Tempo de relaxação

Na situação anterior, demonstrou-se analiticamente que existe um valor crítico para o campo magnético que altera a configuração de equilíbrio do sistema, passando de um estado uniforme para um estado distorcido em que a orientação do diretor varia espacialmente no volume da amostra.

O estado de equilíbrio do sistema pode ser recuperado quando removemos o campo magnético, restando assim somente a interação entre as moléculas com as superfícies confinadoras da amostra, esse processo é caracterizado por um parâmetro chamado de tempo de relaxação [26], como já desenvolvido no capítulo 2.

Ao aplicar um campo magnético em um material líquido cristalino são produzidos torques magnéticos que competem com os torques elásticos, pois o campo atua sobre a anisotropia da susceptibilidade magnética, determinando assim a estrutura interna do cristal líquido [27].

A equação que governa o movimento das moléculas até a situação de equilíbrio do sistema é dado pela soma dos torques elástico, magnético e viscoso [28]

$$T_{elastico} + T_{magnetico} + T_{viscoso} = 0. \quad (4.48)$$

Analiticamente, define-se como

$$\gamma_r \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\delta \theta}. \quad (4.49)$$

O termo à esquerda da equação (4.49) representa o torque viscoso que é proporcional à variação temporal do ângulo θ entre o diretor e o eixo \vec{t} da hélice, sendo γ_r a viscosidade de rotação. O termo à direita da equação (4.49) representa a variação espacial da densidade de energia livre do sistema de onde obtêm-se os torques elásticos e magnéticos.

Da equação (4.36) sabe-se que

$$-\frac{\delta f}{\delta \theta} = K_{33}b_0\theta''(z) - \left(\eta - \frac{K_{22}^2q_0^2}{K_{33}b_0} + \chi_a H^2\right)\theta(z) = 0. \quad (4.50)$$

Portanto, escreve-se a equação (4.49) da maneira que segue

$$\gamma_r \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_{33}b_0\theta''(z) - \left(\eta - \frac{K_{22}^2q_0^2}{K_{33}b_0} + \chi_a H^2\right)\theta(z) = 0. \quad (4.51)$$

Ao desligar o campo magnético, $\vec{H} = 0$, conseqüentemente o efeito do torque magnético no sistema é removido e as moléculas tendem a obter uma nova configuração de equilíbrio. Com isso, a equação (4.51) torna-se

$$\gamma_r \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_{33}b_0 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \left[\frac{K_{22}^2q_0^2}{K_{33}b_0} - \eta\right]\theta, \quad (4.52)$$

como t e z são variáveis independentes, a equação (4.52) é uma equação de derivadas parciais separáveis e homogênea.

Para resolver esse problema, supõe-se uma solução particular na forma do produto de duas funções dessas variáveis, tal que

$$\theta(z, t) = \Theta(z)T(t). \quad (4.53)$$

Substituindo essa solução particular na equação (4.52), tem-se

$$\gamma_r \frac{T'}{T} = K_{33}b_0 \frac{\Theta''}{\Theta} + \left(\frac{K_{22}^2q_0^2}{K_{33}b_0} - \eta\right). \quad (4.54)$$

Como o termo à esquerda da equação (4.54) depende somente de t , e o termo à direita depende somente de z , define-se ambos os termos iguais a uma constante de separação $-\lambda^2$, isso resulta em

$$\gamma_r \frac{T'}{T} = -\lambda^2 \quad (4.55)$$

e

$$K_{33}b_0 \frac{\Theta''}{\Theta} + \left(\frac{K_{22}^2 q_0^2}{K_{33}b_0} - \eta \right) = -\lambda^2. \quad (4.56)$$

Com isso, o problema foi separado em duas equações de derivadas parciais lineares e homogêneas,

$$\gamma_r T' + \lambda^2 T = 0 \quad (4.57)$$

e

$$B_1 \Theta'' + (\lambda^2 + A_1) \Theta = 0, \quad (4.58)$$

onde $A_1 = \frac{K_{22}^2 q_0^2}{K_{33}b_0} - \eta$ e $B_1 = K_{33}b_0$. Cujas soluções das equações são

$$T(t) = C_1 e^{-\frac{\lambda^2}{\gamma_r} t} \quad (4.59)$$

e

$$\Theta(z) = C_2 \cos\left(\sqrt{\frac{\lambda^2 + A_1}{B_1}} z\right) + C_3 \operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{\lambda^2 + A_1}{B_1}} z\right). \quad (4.60)$$

Conseqüentemente, uma solução particular da equação dinâmica é $\theta(z, t) = \Theta(z)T(t)$, e assim

$$\theta(z, t) = D_1 e^{-\frac{\lambda^2}{\gamma_r} t} \cos\left(\sqrt{\frac{\lambda^2 + A_1}{B_1}} z\right) + D_2 e^{-\frac{\lambda^2}{\gamma_r} t} \operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{\lambda^2 + A_1}{B_1}} z\right) \quad (4.61)$$

onde $D_1 = C_1 C_2$ e $D_2 = C_1 C_3$.

Aplicando na solução particular as condições de ancoramento forte $\theta(0, t) = 0$ e $\theta(h, t) = 0$, tem-se da primeira condição que

$$D_1 = 0. \quad (4.62)$$

A segunda condição de contorno ($\theta(h, t) = 0$) define que

$$D_2 e^{-\frac{\lambda^2}{\gamma_r} t} \operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{\lambda^2 + A_1}{B_1}} h\right) = 0. \quad (4.63)$$

O resultado dessa segunda condição deve ser não-trivial ($D_2 \neq 0$), para que isso seja possível a função seno deve ser nula para satisfazer a segunda condição de contorno, pois a função exponencial não pode ser nula.

Assim, $\operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{\lambda^2 + A_1}{B_1}} h\right) = 0$ somente quando

$$\sqrt{\frac{\lambda^2 + A_1}{B_1}} h = n\pi \quad \text{com } n = 1, 2, 3... \quad (4.64)$$

Os autovalores são

$$\lambda^2 = \left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 B_1 - A_1 \quad \text{com } n = 1, 2, 3... \quad (4.65)$$

e as autofunções correspondentes são

$$\Theta(z) = D_2 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{h} z\right). \quad (4.66)$$

Conhecidos os autovalores e autofunções, a equação (4.61) é escrita formando uma série infinita baseado no teorema do princípio da superposição, assim a solução da equação dinâmica é

$$\theta(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} D_n e^{-\alpha t} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{h} z\right), \quad (4.67)$$

onde $\alpha = \frac{(\frac{n\pi}{h})^2 B_1 - A_1}{\gamma_r}$ e D_n são as constantes da série. Os tempos de relaxação do diretor são obtidos da expressão

$$\tau_n = \frac{1}{\alpha}. \quad (4.68)$$

Tomando $n = 1$ e após reorganizar os termos, encontra-se o tempo de relaxação do diretor dado por

$$\tau = \frac{\gamma_r h^2}{\pi^2 K_{33} b_0 - h^2 \left(\frac{K_{22}^2 q_0^2 - \eta}{K_{33} b_0}\right)}. \quad (4.69)$$

A equação (4.69) representa o tempo de relaxação para a fase N_{tb} . Após removido o campo magnético crítico, o diretor relaxa até uma configuração de equilíbrio. Esse tempo de relaxação depende das constantes elásticas de *twist* e *bend*, da espessura da célula h , do coeficiente da viscosidade de rotação, do número de onda e dos parâmetros elásticos b_0 e η .

Se o parâmetro η e a constante elástica ν_4 forem nulos, características elásticas da fase N_{tb} , então $b_0 = 1$, pois $b_0 = 1 + \frac{2\nu_4}{K_{33}}$. Então, a equação (4.69) torna-se

$$\tau = \frac{K_{33}\gamma_r h^2 P^2}{\pi^2(P^2 K_{33} - 4h^2 K_{22}^2)}, \quad (4.70)$$

onde $q_0 = \frac{2\pi}{P}$ é o vetor de onda, sendo P o passo da hélice o qual minimiza a energia livre elástica. Essa expressão é o tempo de relaxação para cristais líquidos colestéricos usuais.

Em outra análise, definindo $b_0 = 1, \eta = 0$ e $q_0 = 0$, encontra-se a expressão que define o tempo de relaxação de um cristal líquido nemático usual. Quantitativamente, obtém-se

$$\tau = \frac{\gamma_r}{K_{33}} \left(\frac{h}{\pi}\right)^2. \quad (4.71)$$

Os resultados mostram a dependência das constantes elásticas usuais da teoria elástica de Frank e também dos parâmetros adicionais propostos na teoria elástica do contínuo para a fase N_{tb} [1], onde η é descrito como uma constante de acoplamento entre o diretor e eixo \vec{t} da estrutura helicoidal. O parâmetro ν_4 desempenha o papel de re-normalizar a constante elástica do tipo *bend*, K_{33} . Neste trabalho, esse último parâmetro foi definido em termos do parâmetro b_0 . Os valores desses parâmetros adicionais ainda não foram observados experimentalmente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado teoricamente o efeito de um campo magnético sobre a organização do diretor de uma fase nemática *twist-bend* (N_{tb}). Para realizar esse estudo utilizou-se a densidade de energia livre, proposta por Barbero *et al.* [1], reescrita em termos dos parâmetros q_0 e b_0 . Com isso, foram analisadas duas situações: na primeira situação um campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao eixo helicoidal ($\vec{H} \perp \vec{t}$), no segundo caso, \vec{H} foi aplicado paralelamente à direção de \vec{t} ($\vec{H} \parallel \vec{t}$). Em ambas as situações, os campos estão acrescentando à densidade de energia livre um termo que representa a interação orientacional entre o diretor e o campo aplicado, diminuindo a energia do sistema.

Na primeira caso, $\vec{H} \perp \vec{t}$, o ângulo de inclinação θ é constante, e quando $\vec{H} \parallel \vec{t}$ determinou-se que $\theta = \theta(z)$. Quando $\vec{H} \perp \vec{t}$ notou-se que acima de um certo valor para o campo, a configuração do diretor era distorcida. Isso foi representado pela componente do diretor na direção y , o qual apresentou a perda do padrão senoidal com o aumento da intensidade do campo \vec{H} . Esse resultado demonstra o desenrolamento da hélice quando o campo atinge o seu valor crítico H_c .

O campo crítico da primeira situação, H_c , depende da constante elástica de *twist*, do número de onda, do parâmetro de ordem x e do parâmetro elástico b_0 . Analisando o parâmetro de ordem, pode-se constatar que: se $x = 0$, o campo crítico é nulo, nesse caso a fase é nemática e encontra-se perfeitamente alinhada. Quando $x = 1$ e $b_0 = 1$, H_c se reduz ao campo crítico da fase colestérica.

Um fato a ser destacado é que a simetria da fase N_{tb} possibilita o surgimento de fases colestéricas, mesmo quando $b_0 \neq 1$ [5]. Porém, essa fase colestérica não é a usual que tem o campo crítico bem conhecido, já que a configuração do diretor esta associada as deformações naturais da fase N_{tb} . Portanto, é uma fase colestérica com um campo crítico diferente para o desenrolamento da hélice.

Na segunda situação, $\vec{H} \parallel \vec{t}$, o campo crítico envolve deformações de torção e flexão associada às constantes elásticas de *twist* e *bend*, respectivamente. Também depende dos parâmetros elásticos η e b_0 , do número de onda e da espessura da célula. Analisando os parâmetros, quando $b_0 = 1$, $\eta = 0$ e $q_0 = 0$ o campo crítico H_c se reduz a um campo crítico bem conhecido da fase nemática. Quando $b_0 = 1$, $\eta = 0$ e $q_0 \neq 0$ encontra-se a expressão que descreve o campo crítico da fase colestérica.

Investigou-se também o processo dinâmico da relaxação do diretor da fase N_{tb} . Esse tempo de relaxação depende das constantes elásticas de *twist* e *bend*, da espessura da célula h , do coeficiente da viscosidade de rotação, do número de onda e dos parâmetros elásticos b_0 e η . Se o parâmetro η e a constante elástica ν_4 forem nulos, então $b_0 = 1$ e encontra-se o tempo de relaxação para a fase colestérica. Se $b_0 = 1, \eta = 0$ e

$q_0 = 0$, obtém-se o tempo de relaxação característico da fase nemática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R.; ROSSETO, M. P.; ZOLA, R. S.; LELIDIS, I. Elastic continuum theory: Towards understanding of the twist-bend nematic phases. **Physical Review E**, v. 92, n. 3, p. 030501, 2015.
- [2] DE SOUZA, R. T. **Efeitos de superfície em nemáticos confinados: Simulação computacional e teoria elástica**. 2012. 108 f. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- [3] MEYER, R. B. Molecular fluids. **Gordon and Breach, New York**, 1976.
- [4] DOZOV, I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. **Europhysics Letters**, v. 56, n. 2, p. 247-253, 2001.
- [5] ZOLA, R. S.; RIBEIRO DE ALMEIDA, R. R.; BARBERO, G.; LELIDIS, I.; DALCOL, D. S.; ROSSETO, M. P.; EVANGELISTA, L. R. Behaviour of twist-bend nematic structure under a uniform magnetic field. **submetido ao Molecular Crystals and Liquid Crystals**. No prelo.
- [6] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica 2: Fluidos, oscilações e ondas, calor**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.
- [7] FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **Lições de Física**. 1. ed. Bookman, 2008.
- [8] SLUCKIN, T. **Fluidos fora da lei-A história dos cristais líquidos: de curiosidades a tecnologia**. IST Press, 2006.
- [9] DE GENNES, P. G.; PROST, J. **The physics of Liquid Crystals**. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1993.
- [10] CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. 2. ed. Cambridge University Press, 1992.
- [11] BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333-342, 2005.
- [12] FIGUEIREDO NETO, A. M. Existem mais estados entre o sólido e o líquido do que supõe a nossa vã filosofia: os cristais líquidos. **Revista USP**, n. 66, p. 100-109, 2005.
- [13] FIGUEIREDO NETO, A. M.; SALINAS, S. R. A. **The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties**. Oxford: Clarendon Press, 2005.
- [14] YANG, D.-K.; Wu, S.-T. **Fundamentals of Liquid Crystal Devices**. Inglaterra: John Wiley and Sons Ltd., 2014.
- [15] EVANGELISTA, L. R.; BARBERO, G. **An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals**. Singapura: World Scientific Press, v. 1, 2001.

- [16] LIARTE, D. B.; BIERBAUM, M.; MOSNA, R. A.; KAMIEN, R. D.; SETHNA, J. P. Weirdest Martensite: Smectic Liquid Crystal Microstructure and Weyl-Poincaré Invariance. **Physical Review Letters**, v. 116, n. 14, p. 147802, 2016.
- [17] ZOLA, R. S. **Effects of electric field, surface alignment and guest materials in cholesteric liquid crystals**. 2012. 220 f. Tese (Doutorado em Física). Kent State University, Kent, 2012.
- [18] FRANK, F. C. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. **Discussions of the Faraday Society**, v. 25, p. 19-28, 1958.
- [19] RIBEIRO DE ALMEIDA, R. R. **Estudo das propriedades dielétricas de fluidos isotrópicos e anisotrópicos**. 2015. 93 f. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- [20] VERTOGEN, G.; DE JEU, W. H. **Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals**. Springer Science and Business Media, 2012.
- [21] CHEN, D.; PORADA, J. H.; HOOPER, J. B.; KLITTNICK, A.; SHEN, Y.; TUCHBAND, M. R.; KORBLOVA, E.; BEDROV, D.; WALBA, D. M.; GLASER, M. A.; MACLENNAN, J. E.; CLARK, N. A. Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 110, n. 40, p. 15931-15936, 2013.
- [22] BORSHCH, V.; KIM, Y.-K.; XIANG, J.; GAO, M.; JÁKLI, A.; PANOV, V. P.; VIJ, J. K.; IMRIE, C.T.; TAMBA, M. G.; MEHL, G. H.; LAVRETOVICH, O. D. Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. **Nature communications**, n. 2635, v. 4, 2013.
- [23] CHEN, D.; NAKATA, M.; SHAO, R.; TUCHBAND, M. R.; SHUAI, M.; BAUMEISTER, U.; WEISSFLOG, W.; WALBA, D. M.; GLASER, M. A.; MACLENNAN, J. E.; CLARK, N. A. Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen. **Physical Review E**, n. 2, v. 89, p. 022506, 2014.
- [24] WOJTOWICZ, P. J.; SHENG, P.; PRIESTLEY, E. B. **Introduction to Liquid Crystals**. New York: Plenum Press, 1975.
- [25] FERREIRA DE SOUZA, R. **Influência da Viscosidade de Superfície, Energia de Ancoramento, Espessura e Ângulo na Superfície no Tempo de Relaxamento de Cristais Líquidos Nemáticos**. 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.
- [26] BECHTOLD, I. H. **Efeitos de superfícies de contorno na orientação de cristais líquidos liotrópicos**. 2000. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [27] MEYER, R. B. Effects of electric and magnetic fields on the structure of cholesteric liquid crystals. **Applied Physics Letters**, n. 9, v. 12, p. 281-282, 1968.
- [28] FERREIRA, H. H. V. **Estudo da relaxação ótica de cristais líquidos sob efeito de campos externos**. 1978. 56 f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1978.