

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

PATRICK DOS SANTOS SIMONÁRIO

**TEORIA DE *COARSE-GRAINING* PARA FASES NEMÁTICAS MODULADAS**

Maringá  
2018

PATRICK DOS SANTOS SIMONÁRIO

**TEORIA DE *COARSE-GRAINING* PARA FASES NEMÁTICAS MODULADAS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Luiz Roberto Evangelista

Maringá  
2018

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

S596t Simonário, Patrick dos Santos  
Teoria de *coarse-graining* para fases nemáticas  
moduladas / Patrick dos Santos Simonário. --  
Maringá, PR, 2018.  
137 f.: il. col.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de  
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

1. Nemático twist-bend. 2. Teoria elástica. 3.  
Método *coarse-graining*. I. Evangelista, Luiz  
Roberto, orient. II. Universidade Estadual de  
Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de  
Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III.  
Título.

CDD 23.ed. 530.429

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

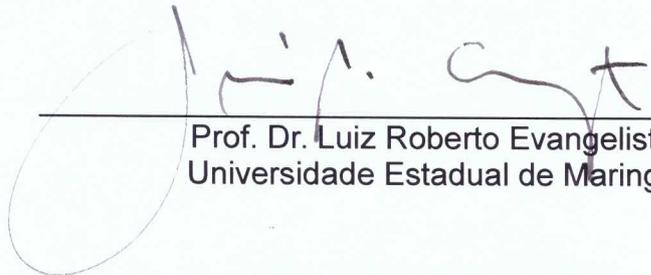
PATRICK DOS SANTOS SIMONÁRIO

**TEORIA DE COARSE-GRAINING PARA FASES NEMÁTICAS MODULADAS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

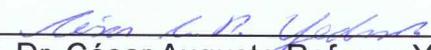
Aprovado em: Maringá, 23 de março 2018.

**BANCA EXAMINADORA**



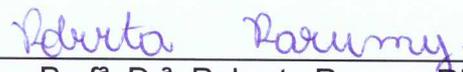
---

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista  
Universidade Estadual de Maringá



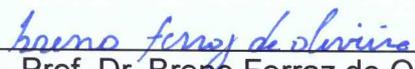
---

Prof. Dr. César Augusto Refosco Yednak  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Pato Branco



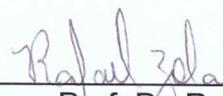
---

Prof.ª Dr.ª Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Apucarana



---

Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira  
Universidade Estadual de Maringá



---

Prof. Dr. Rafael Soares Zola  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Apucarana e  
Programa de Pós-Graduação em Física/UEM



*A meus pais, Marly e Pedro,  
pelo amor e dedicação.*

## AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grato a diversas pessoas e instituições pelo apoio na realização desta tese.

Agradeço a meus pais, Marly e Pedro, pela confiança e carinho prestados durante todo o período acadêmico, e pela compreensão das inúmeras vezes que não pude os visitar.

Aos professores Luiz R. Evangelista e Epifanio G. Virga, pela paciência, dedicação e apoio. Sem sombra de dúvidas, sem a orientação deles, esta tese seria muito menos do que é.

Aproveito para agradecer ao povo de Pavia, Itália, que me acolheu como eu se fosse um deles. Em especial aos colegas Federico e Carlo do *Dipartimento di Matematica* da Universidade de Pavia, e aos grandes amigos Ali e Alberto do *Collegio Alessandro Volta*.

Aos colegas de pós-graduação, professores e servidores do Departamento de Física da UEM.

Aos colegas de pesquisa Renato F. de Souza, Rafael S. Zola e Rodolfo T. de Souza pelas discussões, ajudas, ou apenas um bate papo.

Aos amigos Pablo N. Portes e Vinicius B. Oliveira, pela “união instável” de quase doze anos.

À Gabriela.

Aos amigos pelas diversas conversas a respeito dos mais variados assuntos. Sem mencionar nomes para não ser injusto, agradeço a todos que fizeram parte desta tese das mais variadas maneiras: seja por uma opinião sobre a escrita, seja por uma conversa jogada fora nos momentos de descontração.

À agência CAPES pela contribuição financeira durante os anos de doutorado aqui e na Itália, às Universidade Estadual de Maringá e *Università degli studi di Pavia* por me oferecerem um cantinho durante o doutorado.

Agradeço também a quem acredita na pesquisa científica, na esperança de retribuir em breve.

*“Perhaps it is convenient to invoke the testimony of L. Boltzmann who, in several parts of his writings, asserts that no scientific theory could exclude other theories because this eliminates the possibility of progress in science.”*

*‘Referee’ anônimo*

## RESUMO

Desenvolvemos a teoria de *coarse-graining* para a nova fase nemática *twist-bend*,  $N_{tb}$ . Esta fase é formada por moléculas curvadas, chamada “formato de banana”, aquirais que formam um ângulo fixo com o eixo óptico; as moléculas giram em torno do eixo óptico em ambos os sentidos, horário e anti-horário – dizemos que o estado fundamental é duplamente degenerado –. Para termos uma melhor compreensão da fase, começamos com um desenvolvimento histórico, mostrando as principais características das três fases mais comuns dos cristais líquidos, a saber, nemática, esmética e colestérica. A  $N_{tb}$  tem características das três fases mencionadas acima, tais como a densidade molecular constante, a formação de (pseudo)camadas de comprimento nanométrico, um passo bem definido e um estado duplamente degenerado. O desenvolvimento teórico segue a teoria elástica de Frank, com a introdução de um novo diretor  $\mathbf{t}$  – o eixo óptico –, com vínculo com o diretor molecular dado pelo ângulo de cone  $\vartheta_0$ . As teorias tipo de Frank para a fase *twist-bend* são “locais”, ou de escala molecular. Para entender o padrão de listras necessitamos uma mudança de escala, e isto é feito pelo método de *coarse-graining*: deixamos de lado o diretor das moléculas e o ângulo de giro da teoria elástica molecular, e desenvolvemos uma nova teoria elástica baseada em variações do eixo óptico e do ângulo de cone. A teoria de *coarse-graining* desenvolvida é comparada com outras teorias, derivadas de diferentes maneiras e utilizando teorias locais diferentes.

**Palavras chave:** Fase nemática *twist-bend*. Teoria elástica. Método de *coarse-graining*.

## ABSTRACT

We develop a coarse-graining theory for the newest twist bend nematic phase,  $N_{tb}$ . This phase is formed by achiral banana-shaped molecules having a fixed cone angle with the optical axis; the molecules spin around the optical axis on both senses, clockwise and counterclockwise – we say that the ground state is two-fold degenerate –. To have a better understanding of the phase, we start with a historical development, pointing out the main features of the three most common liquid crystal phases, namely, nematic, smectic and cholesteric. The  $N_{tb}$  have features of the three phases above mentioned, such as a constant molecular density, the formation of (pseudo-)layers with nanometric length, a well defined pitch, and a two-fold degenerate state. The theoretical development follows the Frank's elastic theory, with the introduction of a new director  $\mathbf{t}$  – the optical axis –, constrained with the molecular director  $\mathbf{n}$  by a cone angle  $\vartheta_0$ . The Frank-like theories for the twist-bend phase are of molecular length-scale. Understanding the striped pattern needs a change in length-scale, and this is done by the coarse-graining method: we left aside the molecular director and the spin angle in the molecular elastic theory, and develop a new elastic theory focused on variations of the optical axis and the cone angle. The coarse-grained theory developed is compared with other ones, derived in different ways and by using different local theories.

**Keywords:** Twist-bend nematic phase. Elastic theory. Coarse-graining method.

# Publicações científicas do acadêmico

Na próximas páginas apresentaremos as publicações científicas – apenas títulos, *abstract* e/ou primeira página do artigo – de Patrick dos Santos Simonário.

(1) Simonário, P. S., Freire, F. C. M., Evangelista, L. R., Teixeira-Souza, R., *Pseudo-molecular approach for the elastic constants of nematic liquid crystals interacting via anisotropic dispersion forces*, Physics Letters A **378**, 453-8 (2014).

Physics Letters A 378 (2014) 453–458

---



Contents lists available at ScienceDirect

**Physics Letters A**

[www.elsevier.com/locate/pla](http://www.elsevier.com/locate/pla)



---

**Pseudo-molecular approach for the elastic constants of nematic liquid crystals interacting via anisotropic dispersion forces** 

P.S. Simonário <sup>a,\*</sup>, F.C.M. Freire <sup>a</sup>, L.R. Evangelista <sup>a</sup>, R.T. Teixeira-Souza <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil  
<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana, Rua Marçílio Dias, 635, 86812-460 Apucarana, Paraná, Brazil

---

<p><b>article info</b></p> <p><i>Article history:</i> Received 4 November 2013 Received in revised form 9 December 2013 Accepted 10 December 2013 Available online 12 December 2013 Communicated by V.M. Agranovich</p> <p><b>Keywords:</b> Elastic constants Liquid crystals Lattice models</p>	<p><b>abstract</b></p> <p>The bulk and the surface-like elastic constants of a nematic liquid crystal are calculated for an ensemble of particles interacting via anisotropic dispersion forces using the pseudo-molecular method. The geometrical anisotropy of the molecules is also taken into account in the calculations by choosing a molecular volume of ellipsoidal shape. Analytical expressions for the elastic constants are obtained as a function of the eccentricity in the molecular volume shape. The method allows one to explore the dependence on the molecular orientation with respect to the intermolecular vector by analyzing the magnitude and the behaviour of macroscopic elastic parameters defining the nematic phase.</p> <p style="text-align: right;">© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.</p>
--	---

---

Trabalho com os principais resultados do mestrado.

(2) Simonário, P. S., deAndrade, T. M., Freire, F. C. M., *Elastic constants of a disc-like nematic liquid crystal: pseudo-molecular approach*, *Brazilian Journal of Physics* **46** (1), 26-34 (2016).

Braz J Phys (2016) 46:26-34  
DOI 10.1007/s13538-015-0375-2



CONDENSED MATTER

## Elastic Constants of a Disc-Like Nematic Liquid Crystal: Pseudo-Molecular Approach

P. S. Simonário<sup>1</sup> · T. M. deAndrade<sup>1</sup> · F. C. M. Freire<sup>1</sup>

Received: 24 June 2015 / Published online: 23 October 2015  
© Sociedade Brasileira de Física 2015

**Abstract** The pseudo-molecular method is employed to obtain analytical expressions for the elastic constants of an ensemble of anisotropic particles, in both disc-like and rod-like geometries. These particles interact via a phenomenological pair potential constructed from the non-spherical correction to the dispersion forces between two identical molecules. The molecular shape appears in the calculations of the elastic constants in two different cases. The first case considers a molecular volume of ellipsoidal shape continuously deformed from a positive (prolate spheroid, rod-like molecule) to large negative (oblate spheroid, disc-like molecule) values of a parameter describing some kind of eccentricity. The second one considers a molecular volume shape continuously deformed from a cylinder (calamitic molecule) to a plane disc by changing the ratio between the diameter of the cylinder and its long axis. The particular cases of Maier-Saupe and Nehring-Saupe interactions are obtained as simple limiting cases of the general pair potential interaction. These general results may be helpful to understand the limits of the pseudo-molecular method, and to understand the origin of elastic constants in discotic liquid crystals from a molecular perspective.

**Keywords** Elastic constants · Liquid crystals · Lattice models · Pseudo-molecular method

P. S. Simonário  
psimonario@dfi.uem.br

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-200, Maringá, Paraná, Brazil

### 1 Introduction

The pseudo-molecular method [1–6] has been successfully applied to determine the elastic constants of nematic liquid crystal (NLC) for the Maier-Saupe [7, 8], Nehring-Saupe [9, 10], and quadrupolar [11, 12] interaction energies, among others. The method is very simple and has some limitations [6], but it brings a direct way to connect the elastic constants with the intermolecular interaction responsible for the NLC phase. In a recent paper [13], the method was employed to obtain analytical expressions for the elastic constants of NLC whose intermolecular interaction is given by an “elastic model,” constructed from the non-spherical correction to the dispersion forces between two identical diatomic molecules [14–19]. This kind of interaction permits us to appreciate the dependence of the pair potential on the molecular orientation with respect to the intermolecular vector in a simple lattice model [18, 19]. When faced in a phenomenological way, this pair interaction embodies as particular cases of some important intermolecular interactions responsible for the nematic ordering, such as the Maier- (MS) and Nehring-Saupe (NS) interactions [1].

In this work, we use the method to obtain analytical expressions for the elastic constants of a disc-like NLC system interacting by means of this lattice interaction. The calculations are done in two distinct scenarios: one considers the molecular volume has an ellipsoidal shape, deformed to a oblate spheroid, whereas the other considers this volume represented by long cylinders, deformed to a disc. This procedure allows us to explore the behavior of the elastic constants by promoting a continuous change in the geometry of the molecule.

(3) Shyianovskii, S. V., Simonário, P. S., Virga, E. G., *Coarse-graining elastic theory for twist-bend nematic phases*, *Liquid Crystals* **44** (1), 31-44 (2017).

LIQUID CRYSTALS, 2016



INVITED ARTICLE

### Coarse-graining elastic theory for twist-bend nematic phases

S. V. Shyianovskii<sup>a</sup>, P. S. Simonário<sup>b</sup> and E. G. Virga<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Liquid Crystal Institute and Chemical Physics Interdisciplinary Program, Kent State University, Kent, OH, USA; <sup>b</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brazil; <sup>c</sup>Dipartimento di Matematica, Università di Pavia, Pavia, Italy

#### ABSTRACT

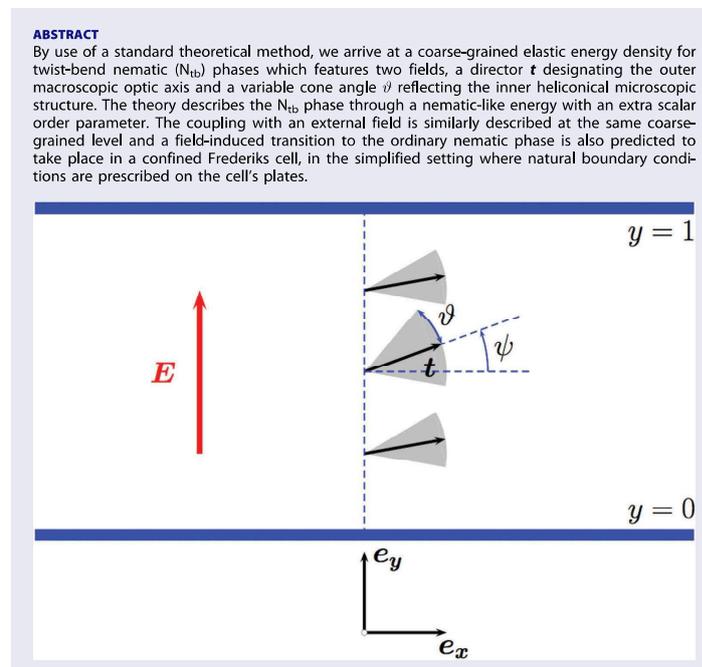
By use of a standard theoretical method, we arrive at a coarse-grained elastic energy density for twist-bend nematic ( $N_{tb}$ ) phases which features two fields, a director  $\mathbf{t}$  designating the outer macroscopic optic axis and a variable cone angle  $\vartheta$  reflecting the inner heliconical microscopic structure. The theory describes the  $N_{tb}$  phase through a nematic-like energy with an extra scalar order parameter. The coupling with an external field is similarly described at the same coarse-grained level and a field-induced transition to the ordinary nematic phase is also predicted to take place in a confined Frederiks cell, in the simplified setting where natural boundary conditions are prescribed on the cell's plates.

#### ARTICLE HISTORY

Received 9 June 2016

#### KEYWORDS

Twist-bend nematic phases; elastic theory; coarse-grained elastic energy; field-coarse-graining theory; field-



Trabalho publicado após período de doutorado sanduíche de 09/2015 a 11/2015 sob supervisão de E. G. Virga, na Universidade de Pavia, Pavia, Itália.

# Lista de Figuras

- 1.1 Sistema cabeça-cauda representando uma molécula anfifílica. A cabeça tem afinidade com o solvente dos liotrópicos; a cauda, uma cadeia carbônica, não possui afinidade com o solvente. . . . . 10
- 1.2 Micelas em configuração de caudas “escondidas” do solvente: à esquerda, um cilindro; à direita, um paralelepípedo. . . . . 11
- 1.3 Representação da fase esmética-A. No sistema  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ , com o eixo- $\mathbf{e}_x$  saindo do plano da página, os objetos que constituem a fase são livres para ocupar qualquer posição nas camadas no plano- $\mathbf{e}_x\mathbf{e}_y$ . As linhas tracejadas servem apenas para mostrar a disposição em camadas da fase. . . . . 11
- 1.4 Ilustração para representar a fase nemática. Note que as partículas têm mais liberdade que na fase esmética, e os eixos longos têm o eixo- $\mathbf{e}_z$  como direção preferencial. . . . . 12
- 1.5 Representação dos cristais líquidos colestéricos, em suas camadas no plano- $\mathbf{e}_x\mathbf{e}_y$ . Conforme avançamos no eixo- $\mathbf{e}_z$ , a direção preferencial das partículas muda. O esquema de setas abaixo indica a mudança e identifica o passo. . . . . 12
- 1.6 Representação da fase nemática discótica. As setas apontam para a direção preferencial dos discos. . . . . 13

1.7	Transição de fases para os termotrópicos, no sentido horário. Em (a) a ilustração representa um sólido cristalino que, ao aumentar a temperatura, vai para a fase esmética (b): as camadas ainda existem e as moléculas podem ocupar qualquer lugar nelas. Ao aumentar a temperatura, as camadas desaparecem e temos a fase nemática (c). Por fim, aumentando a temperatura, encontramos um líquido isotrópico (d), no qual as moléculas apontam para qualquer direção. Para passar do líquido isotrópico até o sólido cristalino, basta resfriar a amostra e fazer todo o processo inversamente. . . . .	14
1.8	Isotermas no diagrama $Pv$ (aqui $v = V/N$ com $N$ sendo o número de mols do fluido) mostram as transições de fase de primeira e segunda ordens. Nas regiões em que dois volumes coexistem à mesma temperatura, ocorrem transições de primeira ordem. A isoterma $T_c$ indica uma transição de segunda ordem. . . . .	17
2.1	Representação do diretor das fases esmética e nemática. Por conveniência, definiremos o diretor paralelo ao eixo- $e_z$ . No caso da fase esmética, as moléculas podem ocupar qualquer lugar dentro do plano- $e_x e_y$ ; nas fases nemática e isotrópica, qualquer lugar do volume lhes é permitido. . . . .	20
2.2	Distorções <i>splay</i> , <i>twist</i> e <i>bend</i> dos diretores da fase nemática. A dupla seta serve para enfatizar o caráter apolar da fase. . . . .	22
2.3	Quiralidade representada pela letra <b>P</b> , cuja imagem no espelho se mostra diferente da original; a letra <b>I</b> representa um objeto sem quiralidade, já que sua imagem no espelho é exatamente igual a ela. . . .	24
2.4	Representação da fase nemática quiral, $N^*$ . A quiralidade faz com que as moléculas se desviem ligeiramente nos dois sentidos. Na ilustração acima, o desvio é no sentido horário representado pelo esquema de setas. . . . .	24
2.5	Fases esmética-A ( $SmA$ ), $SmC$ e $SmC^*$ . As ilustrações da parte inferior mostram a distribuição das moléculas no plano- $e_x e_y$ , aleatoriamente para ambos os casos, porém as setas à direita indicam a inclinação $\alpha$ com a normal ao plano das moléculas. Os cones ao lado indicam a posição no plano- $e_x e_y$ que as moléculas quirais da fase $SmC^*$ ocupam. A figura mostra uma passo inteiro. . . . .	26

- 2.6 Distorções da fase esmética do tipo *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente. O vetor  $\mathbf{u}$  indica a direção das camadas. Os pontos e listras em vermelho para as distorções *bend* e *twist* indicam as discordâncias em aresta (para o *bend*) e em espiral (para o *twist*). . . . . 28
- 2.7 Em (a), o caso é para  $\mathbf{p}_{\parallel} \neq \mathbf{0}$  e induz uma distorção do tipo *splay*; em (b), o caso é para  $\mathbf{p}_{\perp} \neq \mathbf{0}$  e induz uma distorção do tipo *bend*. As setas em preto indicam o tipo de polarização que cada uma das moléculas assimétricas têm. . . . . 29
- 2.8 Figura do trabalho de Memmer, mostrando por simulações (a) a densidade de moléculas constante e (b) o arranjo helicoidal formado pelas moléculas curvadas, que pode ser compreendido pela escala de cores relacionado com o ângulo de giro em torno de um eixo vertical. 33
- 2.9 Ilustração retirada do trabalho de Chen e colaboradores para mostrar o padrão encontrado pela técnica FFTEM para um cristal líquido na fase  $N_{tb}$ . A seta magenta acima e à direita indica a direção da sombra na figura A; as figuras B e C foram aumentadas para mostrar a formação de uma estrutura semelhante a camadas; a barra amarela nas figuras indica a escala de 100 nanômetros. . . . . 34
- 2.10 Ilustração representativa da fase nemática *twist-bend*. À esquerda, o arranjo helicoidal das moléculas tipo banana. O diretor é representado em vermelho e o eixo de polarização aponta na direção de  $\mathbf{n}$ . O passo é representado ao lado por  $p$ , e as moléculas formam um ângulo  $\vartheta_0$  com  $\mathbf{t}$ . À direita, uma molécula sozinha girando ao redor de  $\mathbf{t}$ , representado pelo ângulo  $\varphi$ . . . . . 36
- 3.1 Teoria do enxame de Bose. Cada um dos enxames mostrados está limitado por linhas vermelhas, apenas a fim de ilustração. As setas em preto mostram o diretor de cada enxame. . . . . 41
- 3.2 Distorções do tipo *splay*, *twist* e *bend*, representando as constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ , respectivamente. . . . . 48
- 3.3 Transição de fase nemático-isotrópico. Os bastões mais escuros estão contidos nos enxames e ainda apresentam alguma orientação; os bastões mais claros estão aleatoriamente orientados, na fase isotrópica. . . . . 54

---

3.4	Reprodução da Fig. 2.10 do Capítulo 2. Representa a configuração molecular da fase nemática <i>twist-bend</i> . As moléculas também podem girar em torno de $\mathbf{t}$ no outro sentido. . . . .	58
4.1	Padrão de listras da escala visível para os compostos (a) KA(0.2); (b) CB7CB; O quadro acima da figura (a) indica o padrão de difração obtido e a seta branca indica o alinhamento das paredes da amostra; (c) representação esquemática da parte em branco da figura (a), mostrando como a ondulação das pseudocamadas forma o padrão de listras; em (c), $p$ representa o passo, ou a largura das pseudocamadas, e $l$ o período de ondulação. A referência e a imagem podem ser encontrados <i>online</i> na página do Artigo. . . . .	70
4.2	Representação das pseudocamadas. As duas primeiras mostram o arranjo molecular, em duas perspectivas, da ordem de grandeza do passo $p$ . A terceira mostra a formação das pseudocamadas para uma grande quantidade de moléculas, e pode ser pensado como – pelo menos – uma ordem de grandeza maior que o passo. . . . .	71
4.3	Constantes $\bar{k}_i, \bar{h}_i$ ( $i = 1 - 4$ ) reescaladas por $\bar{K}$ em função do ângulo de cone, para a aproximação isotrópica das constantes elásticas na escala molecular. . . . .	88
4.4	Varição das constantes reescaladas $\hat{k}_{ii}$ (abaixo $\hat{h}_{ii}$ ), em azul, e $\hat{k}_{0i}$ (abaixo $\hat{h}_{0i}$ ), em vermelho, ( $i = 1 - 4$ ), em função do ângulo de cone $\vartheta \in ]0; \pi/2[$ . . . . .	104

# Lista de Tabelas

- 2.1 Resumo dos principais dados encontrados para a fase *twist-bend*. . . 36
- 4.1 Constantes elásticas das densidades de energia na escala aumentada. † Cada constante elástica está “normalizada” pela respectiva constante da aproximação adotada: as constantes da primeira linha são normalizadas por  $\bar{K}$ ; da segunda linha,  $\hat{K}$ ; da terceira linha,  $\check{K}$ . . . 103

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	História dos cristais líquidos . . . . .	3
1.2	Classificações . . . . .	8
1.3	Transições de fase . . . . .	15
1.4	Considerações finais . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Cristais líquidos termotrópicos</b>	<b>18</b>
2.1	Fase nemática uniaxial . . . . .	19
2.2	Fase colestérica ou nemática quiral . . . . .	23
2.3	Fase esmética . . . . .	25
2.4	Fase nemática <i>twist-bend</i> . . . . .	28
2.5	Considerações finais . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	<b>38</b>
3.1	Teoria do enxame . . . . .	39
3.2	Energia de Frank para as fases nemáticas . . . . .	41
3.3	Diferentes caminhos para a energia de Frank . . . . .	50
3.3.1	Energia de Frank pelos tensores cartesianos . . . . .	51
3.3.2	Teoria de Landau-de Gennes e a teoria do enxame . . . . .	53

3.4	Energias com dois diretores para os <i>twist-bend</i> . . . . .	57
3.4.1	Energia com termos lineares da distorção . . . . .	59
3.4.2	Energia somente com termos de segunda ordem . . . . .	61
3.5	Outras energias para a fase <i>twist-bend</i> . . . . .	63
3.5.1	Predição da fase <i>twist-bend</i> e polarização espontânea . . . . .	63
3.5.2	Energia de quarta ordem com o termo de <i>bend</i> negativo . . . . .	64
3.5.3	Energia de segunda ordem e moléculas ferroelétricas . . . . .	65
3.6	Considerações finais . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Teoria de <i>coarse-graining</i></b>	<b>69</b>
4.1	Fundamentos: “do colestérico ao esmétrico” . . . . .	73
4.2	Aplicação à fase nemática <i>twist-bend</i> . . . . .	75
4.3	Energia somente com termos de segunda ordem . . . . .	82
4.4	Energia com termos lineares . . . . .	90
4.5	Outras teorias de mudança de escala . . . . .	105
4.6	Considerações finais . . . . .	110
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>111</b>
<b>A</b>	<b>Vetores e tensores</b>	<b>121</b>
<b>B</b>	<b>Cálculo tensorial</b>	<b>130</b>
<b>C</b>	<b>Grupos ortogonais</b>	<b>133</b>
<b>D</b>	<b>Permissões para o uso de figuras</b>	<b>137</b>

# 1 Introdução

Esta tese busca explicar, utilizando teorias matemáticas, o comportamento de fases moduladas de cristais líquidos por meio de uma mudança de escala apropriada. O primeiro capítulo tem como finalidade apresentar a física dos cristais líquidos ao leitor menos familiarizado.

Pensando nesse sentido, a intenção é que o conhecimento surja no decorrer de cada página, com os créditos devidamente dados nas referências. Fizemos o máximo esforço para que cada capítulo possa ser lido separadamente, a fim de que os leitores com nível mais avançado não se sintam prejudicados e consultem somente a parte de seu interesse. Pagamos o preço, porém, de sermos repetitivos a quem desejar lê-la inteiramente. Obviamente, os capítulos estão conectados mas, pensemos, por exemplo, no leitor queira apenas lembrar os conceitos da teoria elástica do contínuo, tema que aparece no terceiro capítulo. Nosso intuito é que ele ou ela possa recorrer somente a esta parte, pensando que já se tenha um conhecimento prévio do que foi exposto anteriormente, como a nomenclatura e o comportamento das fases líquido-cristalinas. É um desafio e tanto para uma tese e esperamos algum êxito em nossa empreitada.

O trabalho foi dividido da seguinte maneira. Na sequência do primeiro capítulo, discutimos os principais fundamentos da física dos cristais líquidos, iniciando com uma breve introdução histórica e, depois, uma descrição mais expositiva dos cristais líquidos e seus constituintes. Os cristais líquidos que estudamos têm o comportamento de nosso interesse de acordo com variações na temperatura. Então, é conveniente fazer uma introdução dos conceitos termodinâmicos empregados, que fazem maior sentido no decorrer do texto.

No segundo capítulo, apresentamos as principais características dos cristais líquidos formados com a variação da temperatura. É a primeira vez que somos obrigados a utilizar conceitos matemáticos, para introduzir o vetor diretor e os parâmetros de ordem. Mostramos como esses conceitos são empregados, buscando apoio em referências da física experimental para que a compreensão seja mais ampla. Tam-

bém é onde introduzimos o tipo de cristal líquido de maior interesse para o nosso trabalho, a saber, a fase nemática *twist-bend*. Começamos com a sua predição teórica, mas o foco principal é a comprovação experimental e as características encontradas que servem de base para o desenvolvimento de teorias matemáticas para explicar a fase.

No terceiro capítulo, o leitor finalmente tem contato com uma “teoria para os cristais líquidos”. Começamos com um apanhado histórico das teorias dos cristais líquidos, e depois construímos uma teoria para os nemáticos usuais – os mesmos usados em *displays* – e para os colestéricos, ambos conhecidos desde os primórdios do estudo desses materiais. Derivamos a teoria para os nemáticos e colestéricos de uma forma menos usual, com as ferramentas utilizadas apresentadas nos apêndices. Apresentamos também, mais expositivamente, duas alternativas para obtermos resultados semelhantes: uma construída em uma notação mais direta que a primeira, e a outra utilizando conceitos teóricos relacionados às transições de fases. As três nos guiaram para introduzir duas teorias para a fase nemática *twist-bend*, construídas com base em dois diretores, ao invés de um, como na fase nemática tradicional. Para finalizar, apresentamos outras teorias para os *twist-bend*, comparando-as com as teorias de dois diretores, e mostrando as principais características de cada uma.

O quarto capítulo é o principal do nosso trabalho. Devido ao comportamento exótico dos *twist-bend*, uma alternativa para compreender a fase é promover uma mudança de escala nas teorias propostas no terceiro capítulo. Isso foi feito pelo método de *coarse-graining*. O método foi aplicado nas teorias com dois diretores: a primeira aplicação, do trabalho de S. V. Shiyonovskii e colaboradores [1], foi feita durante o doutorado sanduíche do autor; a segunda, até a redação final desta tese, ainda é um resultado inédito na literatura. Novamente, o aparato matemático utilizado foi incluído nos apêndices do texto.

Finalizamos o trabalho respondendo a algumas perguntas sobre os comportamentos encontrados no decorrer da pesquisa e pensando nas perspectivas futuras. Para os *twist-bend*, é como se tivéssemos que reconstruir uma nova física dos cristais líquidos, e é história para os próximos anos de pesquisa!

O leitor já deve ter percebido que existem várias expressões e termos técnicos que aparecem em outros idiomas – no nosso caso, aparecem derivados do grego, latim ou expressões em inglês. Tais termos aparecem em itálico e, quando for conveniente, tentamos traduzi-los. Mesmo que não seja possível uma tradução direta, procuramos explicar, em nossa língua, as palavras estrangeiras o contexto em que são empregadas. Expressões importantes, que podem ser utilizadas vez ou outra

no trabalho, aparecem em destaque pela primeira vez no texto, com explicações logo na sequência.

Após essa apresentação, falamos sobre a história dos cristais líquidos.

## 1.1 História dos cristais líquidos

A história dos cristais líquidos, sem sombra de dúvidas, não pode ser contada integralmente em algumas páginas de uma tese de doutorado. O site “*Liquid crystals database*”<sup>1</sup> revela que, no dia 23 de março de 2018, existem 107.773 tipos diferentes de cristais líquidos, apresentados em 125.996 referências e com 424.513 propriedades físicas encontradas. Fazer um levantamento histórico de tamanha quantidade de dados é muito penoso e extenso! Vamos nos ater aos personagens e eventos mais úteis para a compreensão deste texto.

Já estamos avisados que o principal objeto de estudo do nosso trabalho é a chamada **fase nemática twist-bend**. Um dos trabalhos responsável pela comprovação experimental da fase [2], usa o seguinte trecho como motivação:

“O surgimento de uma nova simetria no equilíbrio (estado fundamental) de uma fase de cristal líquido (CL) nemática é um evento raro e tipicamente importante. Os primeiro e segundo nemáticos são as fases “*helical*”<sup>2</sup> e “*blue-phase*”, que ocorrem em moléculas quirais, descobertos em 1886 por Reinitzer, para o benzoato de colesterila – descoberta que marca o nascimento da ciência dos cristais líquidos. O terceiro nemático, fase aquiral uniaxial, também descoberto no Séc. XIX, formou a base para a tecnologia LCD [mostradores de cristal líquido, ou do inglês “*liquid crystal displays*”] e a revolução da computação portátil do Séc. XX. Apesar desta conquista, o Séc. XX pode ser reconhecido somente pelo quarto nemático, as fases liotrópicas biaxiais devido a Saupe. Agora, no começo do Séc. XXI, a estrutura em forma de hélice do quinto nemático é observada: hélices exoticamente quirais para moléculas aquirais.”<sup>3</sup>

<sup>1</sup>O leitor interessado pode visitar o endereço <http://liqcryst.lci-publisher.com/en/> para obter informações semelhantes.

<sup>2</sup>O termo em inglês “*helical*” deriva de hélice; o termo é aplicado, então, a cristais líquidos cujas moléculas formam estruturas semelhantes a uma hélice.

<sup>3</sup> Tradução direta do autor de “*The appearance of new nematic liquid crystal (LC) equilibrium symmetry (ground state) is a rare and typically important event. The first and second nematics were the helical phase and blue phase of chiral molecules, both found in 1886 in cholesteryl benzoate by Reinitzer, discoveries that marked the birth of LC science. The third nematic, the achiral uniaxial phase, also found in the 19th century, ultimately formed the basis of LC display technology and the*”

Somente nesse excerto, temos ingredientes para explicarmos os cristais líquidos e contarmos a história desde o surgimento, até aplicações tecnológicas e o estudo de novos componentes. Também vemos a importância do tipo de cristal líquido que estudamos. As devidas explicações dos termos presentes no trecho acima aparecem no decorrer de todo o trabalho.

O nascimento da ciência dos cristais líquidos se deve ao botânico Friedrich Reinitzer, com seu estudo em colesterol de cenouras, iniciado em 1886, e publicado em 1888 [3–5]. Reinitzer reportou em seu estudo um “duplo ponto de fusão” no benzoato de colesterila. Ao aquecer a substância a 145,5°C, observa-se um fluido turvo esbranquiçado; continuando o aquecimento, até 178,5°C, o fluido torna-se transparente. Resfriando o fluido transparente, uma nuvem azulada se forma dentro do recipiente, que desaparece quando o líquido retorna à cor esbranquiçada.

Apesar de as substâncias analisadas por Reinitzer já terem sido estudadas anteriormente, foi a primeira vez que efeitos do que hoje conhecemos como cristal líquido – o duplo ponto de fusão e a nuvem azulada – foi reportado. Assim, o trabalho *“Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins”* (do alemão: “Contribuições para o conhecimento do colesterol”), de 3 de maio de 1888, foi o primeiro dedicado aos cristais líquidos. Para dar algum sentido na nossa citação inicial, o tipo de cristal líquido observado por Reinitzer, apresentou dois **estados** diferentes – *“helical”* e *“blue-phases”* –; o estado de hélice é conhecido como **colestérico** ou **nemático quiral** [6].

Para melhor entender o efeito observado, ainda em 1888, Reinitzer se correspondeu com Otto Lehmann [5], físico especialista em microscopia. Em 1889, Lehmann publicou seu primeiro trabalho sobre cristais líquidos – *“Über fliessend Krystalle”*, do alemão “Sobre cristais que fluem” –, que começa com a seguinte pergunta [4]:

“Cristais que fluem! Isto não é uma contradição de termos?”<sup>4</sup>

O trabalho de Lehmann foi primeiro a utilizar o termo “cristal líquido”, popularmente conhecido nos dias de hoje. A ideia foi chamar a atenção mesmo, ao usar dois termos tão contrastantes. Lehmann continuou a trabalhar com os cristais líquidos até o ano de sua morte, em 1922, sendo indicado ao Prêmio Nobel entre os anos de 1913-22 [5].

---

*portable computing revolution of the 20th century. Despite this achievement, the 20th can claim only the fourth nematic, the lyotropic biaxial phases found by Saupe. Now, early in the 21st, the heliconical structure of the fifth nematic is observed, an exotic chiral helix from achiral molecules.*”, da Ref. [2].

<sup>4</sup>Tradução direta, feita pelo autor, da sentença *“Flowing crystals! Is that not a contradiction in terms?”*.

Outro nome importante nesse período inicial é o de Daniel Vorländer, visto que os primeiros cristais líquidos começaram a ser sintetizados por ele e seu grupo no começo do século passado. Os primeiros foram descobertos ao acaso, com base no conhecimento prévio do que era encontrado na natureza. Mesmo assim, tentando encontrar padrões das moléculas que formavam cristais líquidos, o grupo de Vorländer foi bastante produtivo: entre os anos de 1901-34, produziu cerca de 250 tipos diferentes, e o primeiro padrão encontrado era que as moléculas deveriam ser alongadas [7, 8].

Com uma grande quantidade de cristais líquidos conhecida por diversos grupos, seria natural haver uma confusão para classificá-los. Assim, em 1922, Georges Friedel sugeriu uma nomenclatura para os cristais líquidos, usada até hoje [4]. A primeira sugestão de Friedel foi acabar com o termo “cristal líquido”, dado por Lehmann:

“Eu uso **mesomórfico** para designar aqueles estados da matéria observados por Lehmann nos anos seguintes a 1889, para os quais ele inventou os termos **cristal líquido** e **fluido cristalino**. Lehman teve o grande mérito de chamar a atenção para esses materiais, mas ele errou muito em nomeá-los. Esses nomes lamentáveis aparecem repetidamente nos últimos 30 anos.”<sup>5</sup>

Desde Friedel, alguns autores preferem denominar os cristais líquidos como mesofase ou estado mesomórfico – intermediário entre o sólido e o líquido. A escolha da denominação de Lehmann ou de Friedel varia entre autores por toda a história, e não há um consenso sobre esta ou aquela. Não entramos nesse mérito e, por simplicidade, dizemos que os estados líquido-cristalinos estudados são fases bem definidas.

Dentro do estado mesomórfico, Friedel dividiu os cristais líquidos em três tipos diferentes: **esmétricos** – do grego *σμηγμα* (*smegma*), que significa **sabão** –, **nemáticos** – *νημα* (*nema*), que significa **fio**, e ainda cita os **colestéricos**, que já aparecia em trabalhos anteriores.

Além da nomenclatura aceita até hoje, outra grande contribuição de Friedel foi nos estudos pioneiros sobre os esmétricos, fase em que as moléculas estão dispostas em camadas. Além de estabelecer este padrão, ele foi o primeiro a observar di-

<sup>5</sup>Do original “I use the term mesomorphic to designate those states of matter observed by Lehmann in the years following 1889, and for which he invented the terms liquid crystal and crystalline fluid. Lehmann had the great merit of drawing attention to those materials, but he erred greatly in naming them. The unfortunate names have been repeated again and again over the last 30 years.”

versos efeitos ópticos da fase. Entramos em mais detalhes sobre os esméticos no decorrer do texto.

O que Friedel chama simplesmente de “nemático”, o excerto acima da Ref. [2] chama de “nemático uniaxial”, descoberto na passagem do séc. XIX para o XX. Esse tipo de cristal líquido é o responsável pelo grande avanço nos estudos dos mostradores de cristal líquido (sigla LCD, do inglês) e a revolução tecnológica envolvida. Para explicar melhor, precisamos recorrer a outros personagens muito ativos e importantes no desenvolvimento dos cristais líquidos.

Em 1933, o primeiro encontro mundial dedicado a esses materiais foi organizado pela *Faraday Society*, em Londres. Nomes importantes da história dos cristais líquidos estavam presentes. Citamos, por exemplo, V. K. Fredericks e V. Zolina, com trabalho a respeito de perturbações magnéticas causando reorientações de cristais líquidos – efeito hoje conhecido como transição de Fredericks, um dos pilares de aplicações tecnológicas dos cristais líquidos – [4]; H. Zocher e C. W. Oseen [9], cujos trabalhos traziam objeções a respeito da “teoria do enxame”<sup>6</sup>, proposta por E. Bose no começo do século XX, e defendida no encontro da *Faraday Society* por L. S. Ornstein and W. Kast [10], além de *Sir* W. H. Bragg, conhecido por seus trabalhos em sólidos e difração de raios-X, que no encontro apresentou estudos sobre as texturas vistas nos esméticos [4].

No começo da segunda metade do séc. XX, G. H. Brown e W. G. Shaw publicaram um artigo de revisão que reacende o interesse aos cristais líquidos, em 1957 [11]; temos também o trabalho de F. C Frank, do ano seguinte, com sua proposta de teoria desses materiais [12], baseado-se nos argumentos de Zocher e Oseen [5, 6, 13]<sup>7</sup>. Também em 1958, incluímos o trabalho de W. Maier e A. Saupe, sobre uma teoria de campo médio<sup>8</sup> [4].

Ainda no campo teórico, no início da segunda metade do séc. XX, mencionamos os avanços de J. L. Ericksen e F. M. Leslie sobre a hidrodinâmica dos cristais líquidos [14, 15], Ericksen sobre as desigualdades para estabilizar a energia de Frank [16] e P. G. de Gennes que, inspirado pela teoria de transições de fase de L. D. Landau, apresentou uma expressão mais geral e que engloba as transições de fases líquido-cristalinas [17].

---

<sup>6</sup>Tradução livre de “*swarm theory*”. Teoria semelhante a dos materiais ferromagnéticos, afirma que as moléculas dos cristais líquidos se agrupam em aglomerados, chamados enxames; cada enxame tem uma direção preferencial não correlacionada com a direção dos enxames vizinhos.

<sup>7</sup>O trabalho de Frank foi apresentado no segundo encontro sobre cristais líquidos da *Faraday Society* de Londres [3, 5].

<sup>8</sup>Teoria de campo médio estuda o comportamento de uma grande quantidade de partículas confinadas – como os cristais líquidos – a partir de um modelo de interação simples entre duas partículas.

Os primeiros estudos a respeito da tecnologia LCD são do início da década de 1970. Porém, a história dos LCD começou pelo menos vinte e cinco anos antes. Em 1936, B. Levin e N. Levin, em nome da empresa *Marconi's wireless telegraph company* registraram, na Inglaterra, a patente intitulada "*Improvements in or relating to light valves*" – traduzido diretamente para "Melhorias em ou relacionadas a válvulas de luz"<sup>9</sup> –, a qual reportava a descoberta de que cristais líquidos na fase nemática teriam uma resposta elétrica muito rápida e eficiente, o que permitiria criar válvulas de luz muito mais eficazes [3, 4].

O primeiro trabalho apresentado como possível aplicação de mostradores de cristais líquidos foi em 1968, de autoria de G. H. Heilmeier e colaboradores, membros do *RCA Laboratories*, em Princeton, Estados Unidos [18]. O efeito de "espalhamento dinâmico"<sup>10</sup>, que aparecia em cristais líquidos nemáticos confinados em células com eletrodos, permitia a aplicação de campos elétricos e os induzia a mudar de fase. Nas palavras dos autores:

"[Se o] eletrodo de trás é montado com um fundo preto, a célula aparece preta. Quando um campo DC da ordem de  $5 \times 10^3$  V/cm é aplicado, o líquido se torna turbulento e espalha luz. Designamos este estado como **modo de espalhamento dinâmico**, DSM [do inglês, *Dynamic scattering mode*]. Neste estado, a célula é branca. Aumentando o campo, aumenta-se o brilho de modo que uma escala de cinza é obtida."<sup>11</sup>

O trabalho do grupo do *RCA Laboratories* foi apresentado no ILCC<sup>12</sup> de 1968, o que trouxe bastante atenção para a aplicação de cristais líquidos em *displays*. O trabalho da equipe de Heilmeier ganhou diversos prêmios na época.

A partir desse trabalho, os ILCCs seguintes trouxeram diversas aplicações de cristais líquidos em *displays*. Em 1974 já havia cinco tipos diferentes de tecnologias de mostradores de cristais líquidos: (i) espalhamento dinâmico; (ii) por transição de Fredericks; (iii) nemático torcido<sup>13</sup>; (iv) efeito memória em colestéricos; (v) mudança

<sup>9</sup>Válvulas de luz são dispositivos que controlam a intensidade de luz que uma fonte emite.

<sup>10</sup>Do inglês "*Dynamic scattering*".

<sup>11</sup>Tradução livre do excerto "*[If the] back electrode is faced into a black background, the cell appears black. When a dc field of the order of  $5 \times 10^3$  is applied, the liquid becomes turbulent and scatters light. We have designated this state as the dynamic scattering mode (DSM). In this state the cell appears white. Increasing the field results in increased brightness so that a gray scale is obtainable.*", presente na Ref. [18].

<sup>12</sup>Sigla para *International Liquid Crystals Conference*, ou "Conferência internacional de cristais líquidos". Encontro internacional para discussões sobre cristais líquidos, que teve sua origem na Universidade de Kent, em Kent, Estados Unidos [5].

<sup>13</sup>Do inglês, *twisted nematic*.

de fase nemática-colestérica [5]. É importante lembrar que todos esses dispositivos ainda não funcionavam à temperatura ambiente – a fase nemática do cristal líquido estudado por Heilmeyer na Ref. [18], por exemplo, ocorria no intervalo entre 116-133 °C. Em 1973 começaram estudos em cristais líquidos que formavam fase nemática à temperatura ambiente e somente na década de 1980 que *displays* com cristais líquidos começaram a ser produzidos comercialmente.

Merece destaque em pesquisas de ciência pura o trabalho de revisão de S. Chandrasekhar e N. V. Madhusudana, sobre dinâmica molecular em cristais líquidos [19], e os mesmos autores que, em 1977, descobriram que moléculas em formato de disco também podem formar fases de cristais líquidos [5]. Também ocorreram diversos avanços no estudo dos cristais líquidos liotrópicos, incluindo uma fase nemática biaxial, devido a L. J. Yu e A. Saupe [20]. Esse é cristal líquido do séc. XX, o “**quarto nemático**”.

Nas décadas de 1980-90, a física dos cristais líquidos cresceu de maneira colossal. A maioria dos trabalhos era voltada a aplicações tecnológicas, desenvolvimento e estudos de novos materiais e propriedades, além de trabalhos em simulações computacionais, que começaram na década de 1980, mas que cresceram nas décadas seguintes com a melhora significativa dos computadores.

Para finalizar, citamos os trabalho de P. J. Barnes e colaboradores [21] que, ao estudar moléculas de um novo composto, formado por dímeros<sup>14</sup> ligados por uma cadeia carbônica flexível, apresentavam uma forma curvada e produziam um padrão semelhante aos vistos nas fases esmélicas. Os autores sugeriram mais estudos para classificar este composto, por exemplo, por experimentos de difração de raios-X. Outros testes foram realizados em moléculas curvadas nas décadas seguintes, porém, somente no Séc. XXI elas receberam a devida atenção. Mais precisamente, nos anos de 2011 e 2013 descobriu-se que essas moléculas formavam a nova fase **nemática twist bend** – o “**quinto nemático**”! [2].

## 1.2 Classificações

Até agora usamos indiscriminadamente o termo “cristais líquidos” e derivados, sem especificar formalmente e dizer o que são cristais líquidos de fato. Para o leitor menos familiarizado, é hora de explicar os nomes e expressões usados comumente na área.

<sup>14</sup>Moléculas formadas por duas partes iguais, ou dois monômeros, ligados entre si.

A definição de cristal líquido pode ser mais bem explicada se antes abrirmos um parêntese para lembrar, separadamente, as definições – bastante simples e sem nos atermos a detalhes técnicos – de **cristal** e de **líquido**. Dizemos cristalina uma estrutura sólida em que as moléculas, ou grupos de moléculas, apresentam ordem de longo alcance. Cada molécula ou grupo está em um ponto fixo do que é chamado de rede cristalina. Pensemos no diamante: as moléculas de carbono estão agrupadas na forma de duas redes cúbicas, uma maior, exterior, e uma menor, interna e disposta diagonalmente em relação à primeira. A configuração “cubo dentro do cubo” estende-se incontavelmente em todas as direções em um sistema tridimensional [22].

Por outro lado, em um líquido, as moléculas são livres para ocupar qualquer posição aleatória dentro do recipiente que as contém. Outra consequência da liberdade dada a elas é que, definido um eixo de simetria, a média das direções é nula, e dizemos que o líquido é **isotrópico**.

A frase de Otto Lehmann usa a expressão “cristais que fluem”. Sendo assim, descrevemos um cristal líquido como uma substância que apresenta ordem de longo alcance dos cristais e a fluidez dos líquidos. No estado líquido-cristalino, os constituintes têm liberdade para ocupar qualquer lugar no meio<sup>15</sup>, o que dá a possibilidade de haver fluidez na fase. Porém, por conta da forma das partículas, os estados de mínima energia apresentam uma ordem de longo alcance. Por exemplo, uma aproximação bastante usada para certos tipos de cristais líquidos é por objetos alongados, como bastões. Na configuração de mínima energia, os eixos longos apontam, em média, para uma mesma direção preferencial, mas são livres para ocupar qualquer lugar dentro do recipiente.

Além das moléculas alongadas, por vezes representadas como cilindros ou esferóides prolatos, também há moléculas representadas como discos (cilindros com o raio maior do que a altura) ou como esferóides oblatos [23, 24]<sup>16</sup>, moléculas curvadas, em formato de bananas, ou ainda grandes aglomerados de moléculas que formam objetos semelhantes a cilindros e paralelepípedos. Em todos os casos, há um alinhamento preferencial por causa da simetria, e uma liberdade molecular que causa fluidez do composto.

---

<sup>15</sup>Vamos admitir que esta afirmação seja verdadeira agora, mas no decorrer do texto, veremos que não é bem assim! Não haverá qualquer prejuízo na compreensão do que vem adiante. Porém, em algumas fases líquido-cristalinas, as moléculas são “livres” em uma porção menor do que todo o espaço que as confina.

<sup>16</sup>Um esferóide prolato, também conhecido como elipsóide, é uma figura tridimensional formada pela rotação de uma elipse em torno do eixo mais longo, e se assemelha a um grão de arroz, ou uma bola de futebol americano. Já o esferóide oblato é uma figura tridimensional formada pela rotação de uma elipse em torno de um eixo mais curto, e se assemelha a uma lentilha ou uma lente biconvexa.

A primeira divisão dentro dos cristais líquidos vem de **como** a fase é criada. Comentamos na seção anterior que Reinitzer notou o “duplo ponto de fusão” quando variava a temperatura do benzoato de colesterila. Cristais líquidos que formam fases com a variação de temperatura, chamamos de **termotrópicos**. Ainda ocorre a formação da fase quando, na presença de um meio **solvente** – geralmente água, ou água em adição com algum outro líquido – adiciona-se uma substância conhecida como **surfactante**<sup>17</sup>. Quando há formação de fase de acordo com a concentração de solvente/surfactante, chamamos os cristais líquidos de **liotrópicos**. Os liotrópicos também modificam seus estados ao variar a temperatura, porém, a principal característica tem a ver com as concentrações dos compostos [5, 25].

As moléculas constituintes dos cristais líquidos liotrópicos são **anfifílicas**: formadas por uma parte **hidrofílica**, solúvel em meio aquoso, e uma parte **hidrofóbica**, insolúvel em água<sup>18</sup>. A ilustração a seguir esquematiza o sistema cabeça-cauda de uma molécula anfifílica:

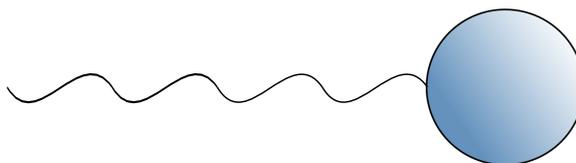


Figura 1.1: Sistema cabeça-cauda representando uma molécula anfifílica. A cabeça tem afinidade com o solvente dos liotrópicos; a cauda, uma cadeia carbônica, não possui afinidade com o solvente.

Ao adicionar o surfactante em um solvente, respeitando as concentrações e temperatura, as moléculas se organizam e grandes aglomerados, chamados **micelas**. O formato das micelas varia de acordo com o tipo de surfactante e a concentração: podem agrupar-se formando paralelepípedos, cilindros, discos, esferóides prolatos e oblatos, longos planos, entre outros. São as micelas que se organizam em uma direção (ou direções) preferencial(is) e têm liberdade para ocupar qualquer lugar do recipiente. A ilustração a seguir mostra dois exemplos de micelas.

Ao contrário dos liotrópicos, na categoria dos termotrópicos não há formação de micelas, e são as próprias moléculas que se agrupam em uma direção preferencial e ocupam qualquer lugar da **amostra**<sup>19</sup>.

<sup>17</sup>Surfactantes são substâncias que mudam as propriedades de um líquido, principalmente nas fronteiras entre o líquido em um sólido, ou um líquido e um gás. São as moléculas do surfactante que formam grandes aglomerados capazes de gerar a fase líquido cristalina.

<sup>18</sup>As três palavras que aparecem em destaque derivam do grego. Dizemos que anfifílico significa “dupla preferência”, hidrofílica “gosta de água”, e hidrofóbica “não gosta de água”.

<sup>19</sup>É comum usar amostra para designar o que até agora foi chamado de “recipiente que contém as

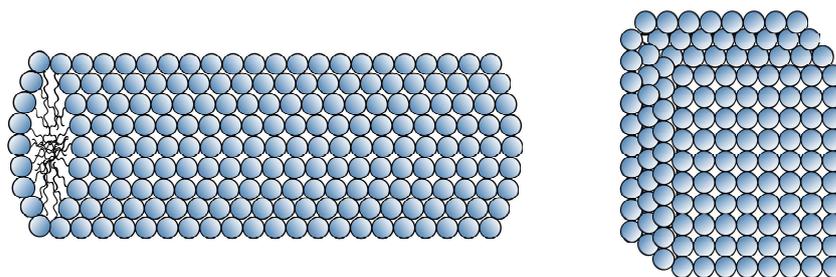


Figura 1.2: Micelas em configuração de caudas “escondidas” do solvente: à esquerda, um cilindro; à direita, um paralelepípedo.

Para explicar o que cada um dos termos acima significa, trataremos os constituintes de cada fase sem especificar se são micelas, dos liotrópicos, ou moléculas dos termotrópicos. Podemos encontrar as fases nemática e colestérica tanto para os termotrópicos, como para os liotrópicos. O análogo às fases esmélicas dos termotrópicos é chamada **fase lamelar** nos liotrópicos.

O que Friedel denominou esmélicos são substâncias que possuem propriedades mecânicas e ópticas semelhantes a alguns tipos específicos de sabões à temperatura ambiente. A principal característica da fase esmélica está relacionada com a disposição molecular em camadas, que foram pela primeira vez observadas em experimentos de difração de raios-X feitos por Edmond Friedel, filho de G. Friedel [6]. A ilustração a seguir mostra a fase esmélica moléculas alongadas.

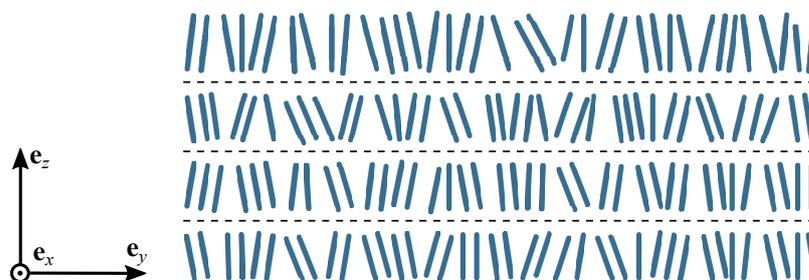


Figura 1.3: Representação da fase esmélica-A. No sistema  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ , com o eixo- $\mathbf{e}_x$  saindo do plano da página, os objetos que constituem a fase são livres para ocupar qualquer posição nas camadas no plano- $\mathbf{e}_x\mathbf{e}_y$ . As linhas tracejadas servem apenas para mostrar a disposição em camadas da fase.

Existem diversos tipos de fases esmélicas, que variam de acordo com a posição e a liberdade que os objetos possuem nas camadas [6, 26]. Comentamos a respeito dessas subdivisões a seguir e no próximo capítulo.

Sobre a fase nemática, já afirmamos que o nome deriva da palavra grega “filas moléculas”. A partir de agora, para formalizar o trabalho, trataremos o recipiente que contém cristais líquidos como amostra.

mento”. Isto porque a estrutura da fase, vista em microscópio, próxima a **defeitos**<sup>20</sup>, se assemelham a linhas. A ilustração a seguir representa objetos alongados formando a fase nemática.

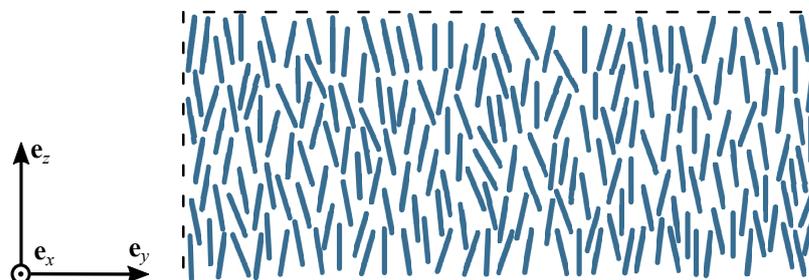


Figura 1.4: Ilustração para representar a fase nemática. Note que as partículas têm mais liberdade que na fase esmética, e os eixos longos têm o eixo- $e_z$  como direção preferencial.

O trabalho de Friedel também cita os cristais líquidos colestéricos. Por motivações históricas, ainda chamamos a fase de colestérica, já que o primeiro cristal líquido, encontrado por Reinitzer, deriva do colesterol. Sabemos hoje em dia que os colestéricos se formam devido a outras propriedades estruturais, mas deixaremos o assunto para discutirmos com mais detalhes no próximo capítulo. A figura na sequência ilustra o comportamento dessa fase.

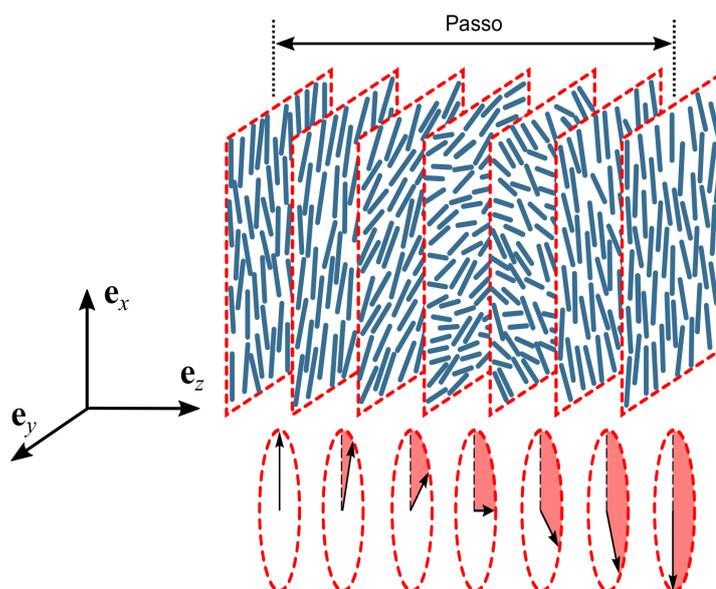


Figura 1.5: Representação dos cristais líquidos colestéricos, em suas camadas no plano- $e_x e_y$ . Conforme avançamos no eixo- $e_z$ , a direção preferencial das partículas muda. O esquema de setas abaixo indica a mudança e identifica o passo.

<sup>20</sup>Defeitos são regiões da amostra onde a direção preferencial das moléculas não pode ser definida.

À medida que avançamos no eixo- $e_z$  – chamado **eixo da hélice** –, a direção preferencial das partículas muda ligeiramente, formando um pequeno ângulo em relação à direção anterior. Essa variação ocorre indefinidamente dentro da amostra, e a cada meia-volta – quando os objetos estão novamente alinhados – temos um **passo**. Os objetos da fase colestérica podem girar nos dois sentidos do esquema de setas vistos na Fig. 1.5; é a estrutura desses objetos que determina a direção que eles giram.

Também encontramos a fase nemática para moléculas em formato de disco, conforme a ilustração a seguir. Além disso, J. Malthe e colaboradores em 1981 revelam “[...] a primeira evidência de uma fase colestérica em moléculas puramente discóticas”<sup>21</sup> [27]. Algo equivalente à fase esmética para partículas discóticas é chamado **fase colunar**, na qual os discos se empilham e formam cilindros, e esses cilindros se organizam de maneira simétrica, formando hexágonos, por exemplo [5, 6, 19].

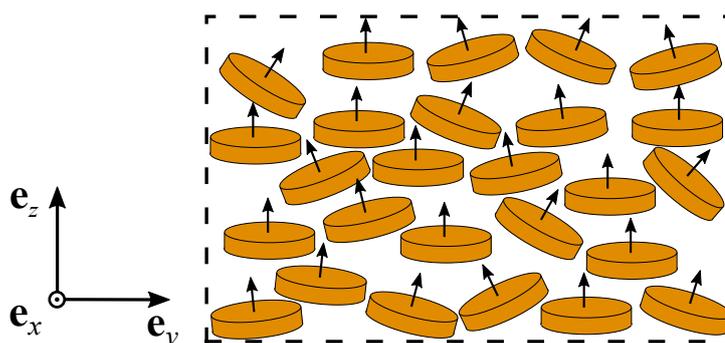


Figura 1.6: Representação da fase nemática discótica. As setas apontam para a direção preferencial dos discos.

Algumas considerações sobre os esméticos e nemáticos citados no trabalho de Friedel merecem nossa atenção. Ele diz que alguns cristais líquidos, ao aumentar a temperatura, saem de uma fase cristalina, seguindo para as fases esmética e nemática, até finalmente transformar-se em um líquido isotrópico. A ilustração a seguir mostra como se dá uma **transição de fase** para os termotrópicos, conceito discutido brevemente a seguir, no final do capítulo.

Por enquanto, basta saber que um mesmo tipo de substância pode apresentar diferentes fases, variando-se a temperatura. É importante lembrar que nem todas as substâncias apresentam comportamento semelhante ao da Fig. 1.7. Por exemplo, alguns compostos podem ir da fase nemática para a colestérica, ou da fase nemática para outro tipo de fase nemática. Também pode haver diversas transições entre

<sup>21</sup>Tradução livre da sentença “[...] the first evidence of a cholesteric phase in a pure disc-like molecule”, retirada da Ref. [27].

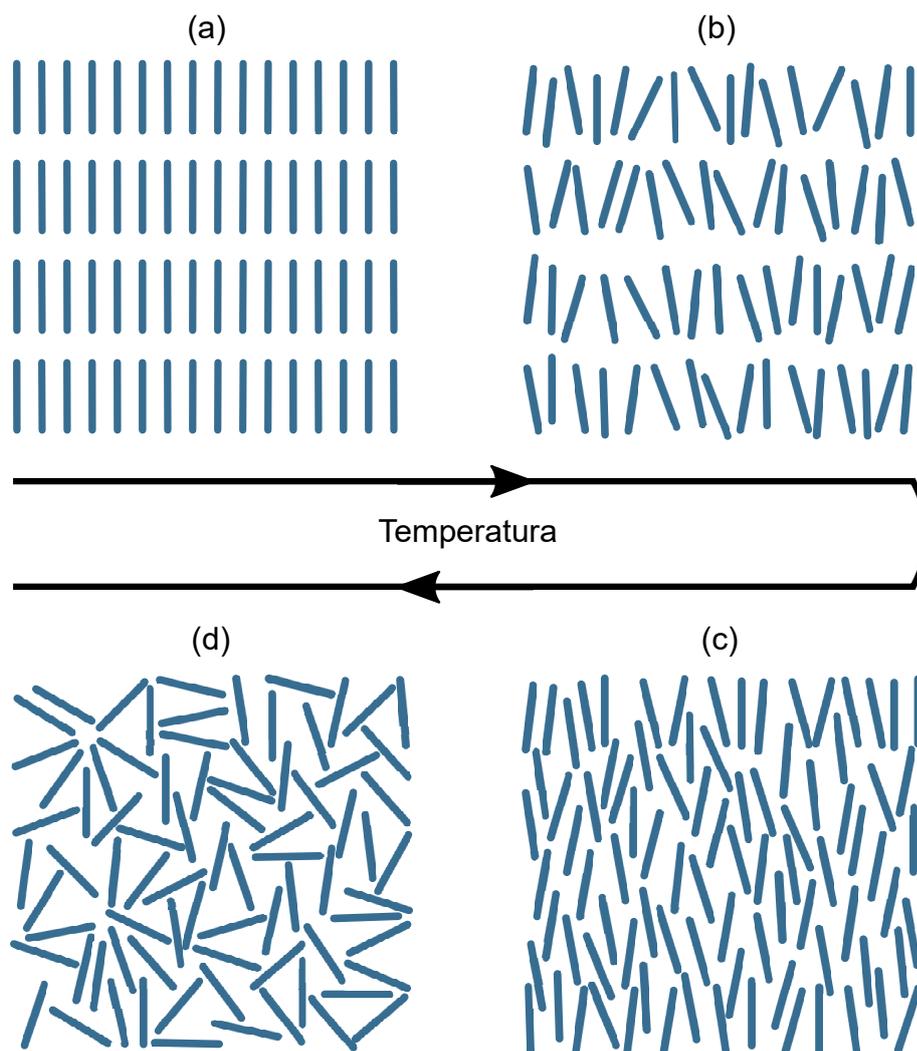
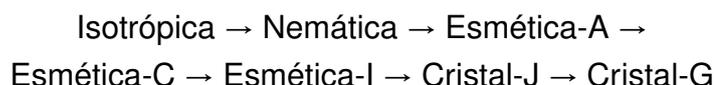


Figura 1.7: Transição de fases para os termotrópicos, no sentido horário. Em (a) a ilustração representa um sólido cristalino que, ao aumentar a temperatura, vai para a fase esmética (b): as camadas ainda existem e as moléculas podem ocupar qualquer lugar nelas. Ao aumentar a temperatura, as camadas desaparecem e temos a fase nemática (c). Por fim, aumentando a temperatura, encontramos um líquido isotrópico (d), no qual as moléculas apontam para qualquer direção. Para passar do líquido isotrópico até o sólido cristalino, basta resfriar a amostra e fazer todo o processo inversamente.

fases esméticas. A Ref. [26] cita um composto que possui a transição



no resfriamento, como uma das mais complexas da natureza. As fases Cristal-J e Cristal-G são extensões da fase esmética.

Para entender um pouco mais sobre as transições de fase, muito importante no

contexto da física dos cristais líquidos, explicaremos alguns conceitos, baseando-nos em princípios da termodinâmica clássica.

### 1.3 Transições de fase

Veja novamente a Fig. 1.7. Vamos imaginar uma situação hipotética em que forneçamos calor continuamente a uma amostra de cristal líquido termotrópico na fase cristalina até atingirmos o estado de líquido isotrópico. Nesse processo, temos as temperaturas de transição  $T_{(a) \rightarrow (b)}$ ,  $T_{(b) \rightarrow (c)}$ ,  $T_{(c) \rightarrow (d)}$ . Em  $T_{(b) \rightarrow (c)}$  ocorre a transição da fase esmética para a fase nemática. Se pudéssemos enxergar essa transição no nível das moléculas, Figs. 1.7(b) e 1.7(c), confirmaríamos que ambas as fases acontecem simultaneamente em um intervalo próximo a  $T_{(b) \rightarrow (c)}$ : regiões da amostra onde as moléculas se dispõem em camadas e regiões onde as têm maior liberdade.

À medida que fornecemos calor, a tendência é que as regiões da fase esmética diminuam, até todas as moléculas se encontrem na fase nemática. O mesmo acontece se continuarmos a aquecer a amostra até atingir  $T_{(c) \rightarrow (d)}$ : simultaneamente teríamos moléculas nas fases nemática e isotrópica. As regiões da fase nemática diminuem até que toda a amostra se encontre na fase desordenada.

À coexistência de fases a uma temperatura definida damos o nome de **transição de fase de primeira ordem** [28]. Grosso modo, se pudéssemos imaginar um gráfico de calor fornecido em função da temperatura, haveria uma descontinuidade na curva quando atingisse a temperatura de transição de fase. A mudança de temperatura “espera” o calor ser usado para mudar de fase, e quando a transição termina, volta a crescer de novo.

Suponhamos agora a seguinte situação: a amostra de cristal líquido recebe calor como anteriormente e inicialmente encontra-se na fase esmética. Ao atingir  $T_{(b) \rightarrow (c)}$  toda a amostra esmética se “transforma” em nemática, sem coexistência de fases. Dizemos que nesse caso há uma **quebra espontânea de simetria** e a transição é de **segunda ordem**.

Do ponto de vista da termodinâmica clássica, explicar transições de fase requer mais detalhes. Para começar, precisamos dos conceitos dos **processos isotérmicos quase-estáticos** [28]. Por enquanto, deixamos de lado os cristais líquidos. Consideramos um experimento imaginário no qual um fluido qualquer está confinado em um recipiente, com uma parede ligada a uma fonte de calor e a outra livre

para variar, como um pistão. Além disso, temos sensores para aferir três parâmetros de interesse no nosso sistema: pressão, volume e temperatura.

Inicialmente, o sistema está em equilíbrio, com as três grandezas bem definidas. Ao aumentarmos um pouco a quantidade de calor fornecida, o sistema sai do equilíbrio e há um acréscimo na pressão e na temperatura. Para que a temperatura volte àquela do equilíbrio, movemos o pistão de modo a aumentarmos o volume. Ao atingir o equilíbrio, temos novos valores de pressão e volume para a mesma temperatura. Repetindo o processo sistematicamente para pequenos acréscimos no calor fornecido, temos no gráfico de pressão em função do volume<sup>22</sup>, uma curva de um processo isotérmico. Se o processo for feito de maneira lenta e gradativa, para que haja poucas variações da situação de equilíbrio, dizemos que se trata de um processo quase-estático. É neste regime que desenvolvemos a transição de fase [28].

A figura a seguir mostra algumas isotermas no diagrama de Clapeyron. Observe que para as isotermas abaixo de  $T_c$ , existe um patamar com volumes diferentes do mesmo fluido e à mesma pressão. Isto significa que na região do patamar, duas fases coexistem, caso de uma transição de primeira ordem. Conforme subimos a temperatura, os volumes ficam cada vez mais próximos, até que em  $T_c$  a transição entre as duas fases é indistinguível. Na isoterma  $T_c$ , quando a transição ocorre sem a coexistência de fases, temos a transição de segunda ordem.  $T_c$  é chamada **temperatura crítica**.

Para ilustrar, mostramos as transições de fase ao variarmos a temperatura, mas podemos ter essas transições de outras formas. Por exemplo, nos liotrópicos, podemos encontrar transições de fases ao variar a concentração de solvente ou surfactante, a uma temperatura fixa. Podemos encontrar nos cristais líquidos transições de fases induzidas por campos elétricos ou magnéticos, como no experimento de Heilmeyer [18]. De uma maneira mais geral, as transições de fase acontecem quando variamos os **parâmetros de ordem** do sistema em questão. O parâmetro de ordem do exemplo da isoterma Fig. 1.8 é a densidade, que varia em diferentes fases. No próximo capítulo, definiremos parâmetros de ordem para as fases líquido-cristalinas e mostramos como usá-los em relação à transições de fase dos cristais líquidos.

<sup>22</sup>Conhecido como diagrama  $PV$  ou diagrama de Clapeyron.

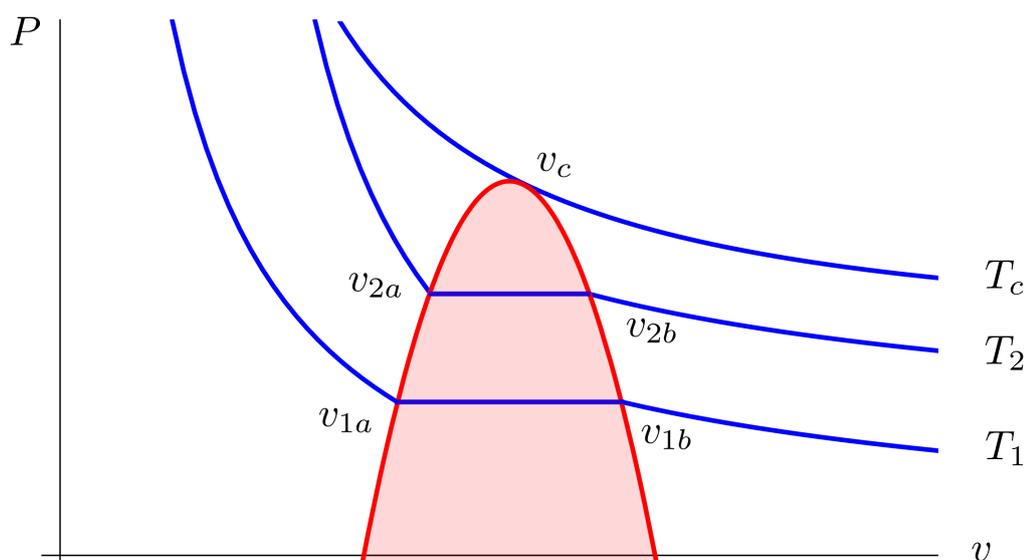


Figura 1.8: Isothermas no diagrama  $Pv$  (aqui  $v = V/N$  com  $N$  sendo o número de mols do fluido) mostram as transições de fase de primeira e segunda ordens. Nas regiões em que dois volumes coexistem à mesma temperatura, ocorrem transições de primeira ordem. A isoterma  $T_c$  indica uma transição de segunda ordem.

## 1.4 Considerações finais

Introduzimos o leitor ao nosso principal objeto de estudo: os cristais líquidos. Acreditamos que a melhor maneira de se fazer isso é apresentando alguns fatos históricos sobre o descobrimento desses compostos e o desenvolvimento científico com o passar dos anos. Assim, foi possível mostrar ao leitor menos familiarizado a nomenclatura introduzida no começo do século passado e que é comumente utilizada até hoje. Daqui em diante trabalhamos somente com os cristais líquidos termotrópicos, e a melhor maneira de apresentar as transições de fases é usando a termodinâmica clássica.

No próximo capítulo, discutimos as características dos cristais líquidos termotrópicos que aparecerão no decorrer do trabalho. Ele é um pouco mais técnico do que foi visto até agora, mas tentamos deixar o aparato matemático para os próximos capítulos. A seguir, apresentamos detalhes simples das fases nemática, esmética e colestérica, com o objetivo de introduzir formalmente a fase nemática *twist-bend*.

## 2 Cristais líquidos termotrópicos

No capítulo anterior, dissertamos brevemente sobre as duas principais subdivisões dentro dos cristais líquidos – os liotrópicos e termotrópicos – além das fases mais conhecidas em cada uma delas. Como o nosso trabalho é devotado aos termotrópicos, apresentamos aqui as fases de nosso interesse com um olhar mais técnico. Introduzimos duas grandezas físicas de extrema importância no trabalho: o **vetor diretor** e os **parâmetros de ordem**.

Para definirmos o vetor diretor e os parâmetros de ordem, precisamos da ajuda dos **tensores**. Grosso modo, tensor é uma entidade matemática, ligada a parâmetros geométricos, utilizada para generalizar o conceito de **escalar**, **vetor** e **aplicação vetorial**, conhecida como **tensor de ordem dois** e representado por uma matriz quadrada. Dizemos que o escalar é um tensor de ordem zero; vetor é um tensor de ordem um; qualquer entidade com ordem maior que um é considerada um tensor. O vetor, ou tensor de ordem um, é representado por vezes como uma matriz coluna; o tensor de ordem dois é representado por uma matriz quadrada. Por ora, não nos preocupemos com tensores de ordens superiores.

Daqui em diante, em uma **notação tensorial** representamos vetores por letras minúsculas em negrito (**a, b, c, ...**); tensores de ordem dois por letras maiúsculas em negrito (**A, B, C, ...**); tensores de ordem superior por outro tipo de fonte maiúscula em negrito (**A, B, C, ...**). Em **notação cartesiana**, escrevemos os tensores em termos de suas componentes, usando índices. Assim, componentes de vetores são objetos em letras minúsculas com um índice ( $a_i, b_j, c_k, \dots$ ); componentes de tensores de segunda ordem são letras maiúsculas com dois índices ( $A_{ij}, B_{kl}, C_{mn}, \dots$ ); componentes de tensores de ordens maiores aparecerão em letras maiúsculas com o respectivo número de índices:  $A_{ijk}, B_{ijkl}, C_{ijklm}$ , e assim por diante. Quando trabalhamos com a notação cartesiana, respeitamos a **convenção de Einstein para índices repetidos**: índices repetidos representam uma somatória sobre determinada componente. O formalismo e as principais propriedades dos tensores podem ser encontrados no Apêndice A.

Apresentamos também a nossa região de interesse, onde o vetor diretor e os parâmetros de ordem são definidos. Representamos por  $\mathcal{A}$ , um subespaço do espaço euclidiano em três dimensões,  $\mathbb{R}^3$ , a **amostra** do cristal líquido. Uma região formada pela parte do **volume**<sup>1</sup>  $\mathcal{V}$  e pela **superfície**  $\mathcal{S}$ . A maioria das construções são em  $\mathcal{V}$ , onde as moléculas se encontram sem sofrerem qualquer tipo de interações das paredes,  $\mathcal{S}$ . Quando estivermos interessados em trabalhar com o volume e superfície, utilizamos a representação da amostra total  $\mathcal{A} := \mathcal{V} \cup \mathcal{S}$ . O conceito de uma **região aberta** como  $\mathcal{V}$  pode parecer um pouco abstrato do ponto de vista físico, mas podemos pensar em uma região cujas dimensões são muito maiores do que a superfície, isto é, o número de moléculas em  $\mathcal{V}$  é muito maior do que as que sofrem interferência de  $\mathcal{S}$ , e assim podemos desconsiderá-las sem qualquer prejuízo. A partir de agora, sempre que necessário, informamos se as construções matemáticas são em  $\mathcal{V}$ ,  $\mathcal{S}$  ou a amostra por completo  $\mathcal{A}$ . Como já antecipamos, a base do espaço  $\mathcal{A}$  é dada pelos vetores unitários  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z \equiv \mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_y)$ .

Esse capítulo é uma revisão mais técnica do que já vimos anteriormente, explicando – mesmo que de maneira breve – os principais aspectos de como as fases acima citadas são identificadas e utilizadas.

## 2.1 Fase nemática uniaxial

As principais características dos nemáticos são a capacidade de organizar-se numa direção preferencial e a fluidez, que permite às moléculas ocuparem qualquer lugar em  $\mathcal{V}$ . A direção preferencial das moléculas é definida pelo **vetor diretor**,  $\mathbf{n} \in \mathbb{S}^2$ .

A ilustração a seguir mostra o vetor diretor paralelo ao eixo- $\mathbf{e}_z$ , nos casos das fases esmética e nemática. A última parte mostra um líquido isotrópico, cujas moléculas não têm uma direção preferencial.

Definimos a fase nemática (N) de acordo com três afirmações, fazendo uso do diretor  $\mathbf{n}$  [29, 30]:

- (i) As moléculas estão em média alinhadas com o diretor e são **uniaxiais**, ou seja, existe uma simetria em torno de  $\mathbf{n}$ ;
- (ii) Os centros de massa das moléculas não estão correlacionados, o que garante o caráter viscoso do cristal líquido;

<sup>1</sup>Em língua inglesa, o volume é conhecido como **bulk**; então, ao invés de representá-lo por  $\mathcal{V}$ , é comum encontrar a notação  $\mathcal{B}$  para o volume.

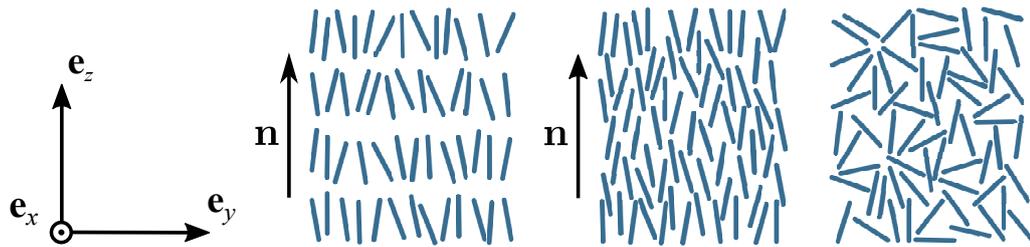


Figura 2.1: Representação do diretor das fases esmética e nemática. Por conveniência, definiremos o diretor paralelo ao eixo- $e_z$ . No caso da fase esmética, as moléculas podem ocupar qualquer lugar dentro do plano- $e_x e_y$ ; nas fases nemática e isotrópica, qualquer lugar do volume lhes é permitido.

(iii) As moléculas são apolares, isto é, não há distinção entre  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ .

Em 1907, Vorländer afirmou que, para os cristais líquidos nemáticos, “a estrutura química deve ser a mais uniaxial possível”, e ainda que “o quão mais extensa for a estrutura com respeito ao comprimento da molécula, mais o estado líquido-cristalino será favorecido.”<sup>2</sup> [4]. Sendo assim, pensamos inicialmente nos cristais líquidos nemáticos como moléculas alongadas que satisfazem as três afirmações anteriores com base no vetor diretor.

A Ref. [7] apresenta um modelo estatístico mostrando que a temperatura de transição entre a fase nemática e o líquido isotrópico depende de alguns fatores, dentre eles a razão comprimento/largura das moléculas. Existe um consenso de que essa razão varia entre 2 e 10 [7], com o eixo do comprimento acompanhando o diretor.

Além da liberdade em  $\mathcal{V}$ , as moléculas nemáticas giram em torno dos seus eixos de simetria. Como esperado, rotações em torno do eixo mais curto são mais lentas que em torno do eixo mais longo. Para o primeiro, são da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  rotações por segundo; para o segundo, da ordem de  $10^{11}$  a  $10^{12}$  rotações por segundo [6, 19, 26].

Toda essa mobilidade das moléculas nos leva a um ponto importante da primeira afirmação da definição da fase nemática: as moléculas estão **em média** alinhadas com o diretor, ou seja, não existe uma “fase nemática perfeita”.

Quantificamos a organização das moléculas introduzindo um **parâmetro de ordem nemático**,  $S$ . O parâmetro obedece à seguinte regra:  $S = 0$  na fase isotrópica, quando não existe preferência na orientação das moléculas;  $S = 1$  para a ordem nemática ideal, quando todas as moléculas estão exatamente na mesma direção de

<sup>2</sup>Traduções livres do inglês “The chemical structure must be as uniaxial as possible.” e “The more the structure is extended with respect to the length of the molecule, the more the crystalline-liquid state will be favoured.”, da Ref. [4].

$\mathbf{n}$ . Portanto, em princípio, a fase nemática ocorre para  $S \in ]0; 1[$ , e está diretamente ligado à variações de temperatura.

Consideramos  $i$  moléculas nemáticas, com o eixo de simetria dado por  $\mathbf{a}_i$ . O quanto estas moléculas se encontram fora da direção preferencial,  $\mathbf{n}$ , é dado pela dispersão  $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}_i)^2 \rangle = \langle \cos^2(\theta_i) \rangle$ , para  $\theta_i$  o ângulo entre  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{a}_i$ . O símbolo  $\langle \bullet \rangle$  representa uma **média estatística** do sistema, sobre todas as  $i$  partículas. Na fase isotrópica, todas as direções do sistema de coordenadas ( $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ ) são equiprováveis – tem a mesma probabilidade. Assim, a dispersão em torno do diretor  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{e}_z$  é tal que

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}_i)^2 \rangle_{\text{iso}} = \frac{1}{3};$$

o subscrito *iso* se refere ao caso isotrópico. Por outro lado, na fase nemática, admitimos que as moléculas estão alinhadas com  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{e}_z$ , isto é, não há dispersão e a probabilidade é 1. Precisamos então construir um parâmetro de ordem para os casos intermediários entre ordem e desordem completas e “normalizar” a expressão, de modo que o caso mais disperso se anule. Desta forma, definimos o parâmetro de ordem escalar  $S$  da seguinte maneira:

$$S := \frac{3}{2} \left[ \langle \cos^2(\theta) \rangle - \frac{1}{3} \right] = \langle P_2[\cos(\theta)] \rangle;$$

por simplicidade, eliminamos o subscrito  $i$ . Na expressão acima,  $P_2[\bullet]$  representa o segundo polinômio de Legendre [6, 31]. Do jeito que definimos  $S$ , ele é nulo quando o cristal líquido se encontra na fase isotrópica, e não nulo e menor que 1 na fase nemática; também temos casos em que  $\theta = \pi/2$  – as moléculas estão perpendiculares ao diretor –, o que leva  $S = -1/2$ . Então, o parâmetro de ordem se encontra no intervalo  $S \in [-1/2; 1]$ . Experimentos mostram que a fase nemática usual ocorre para  $S \in ]0,3; 0,7[$  [13].

O parâmetro de ordem escalar apenas oferece o grau de organização das moléculas. Para entendermos o que ocorre com as moléculas em  $\mathcal{V}$ , estendemos a noção de parâmetro de ordem. A forma mais direta de analisarmos o comportamento de um meio anisotrópico, é definindo um **parâmetro de ordem tensorial**. A fase nemática tem uma simetria semelhante à de um quadrupolo [5]. Então, emprestamos a notação da eletrodinâmica e admitimos o parâmetro de ordem tensorial como um tensor de segunda ordem, simétrico e de traço nulo<sup>3</sup>, definido por

$$\mathbf{Q} := S \left[ \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right]. \quad (2.1)$$

<sup>3</sup>No Apêndice A mostramos a correspondência entre tensores de segunda ordem com as matrizes quadradas. Assim, o traço de um tensor é a soma dos elementos de sua “diagonal principal”.

Em Eq. (2.1),  $S$  é o parâmetro de ordem escalar,  $\mathbf{I}$  é o tensor identidade (veja Eq. A.3 do Apêndice A) e  $\otimes$  indica um **produto tensorial** (veja Apêndice A, Eq. (A.4)):

$$(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \mathbf{c} := (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \mathbf{a}, \quad (2.2)$$

para  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  pertencentes ao espaço vetorial de interesse.

Na notação cartesiana, escrevemos os elementos do parâmetro de ordem tensorial da seguinte maneira:

$$Q_{ij} = S \left[ n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right];$$

os índices representam as  $i, j$ -ésimas componentes do diretor e  $\delta_{ij}$  representa a delta de Kronecker, definida na Eq. (A.1) do Apêndice A. Quando  $i \neq j$  a delta de Kronecker é nula; quando  $i = j$ , a delta vale 1.

Diversas grandezas físicas dos cristais líquidos medidas em laboratório são proporcionais ao tensor  $\mathbf{Q}$ . Assim, podemos encontrá-lo utilizando-nos de medidas experimentais das anisotropias dielétrica e magnética, coeficientes de difusão, mobilidade iônica, entre outras grandezas [30]. A generalização de P. G. de Gennes para a teoria de L. D. Landau é feita usando o parâmetro de ordem proporcional à anisotropia da susceptibilidade magnética [17]. A teoria de Landau-de Gennes para as transições de primeira ordem é explorada com maiores detalhes no próximo capítulo. Por ora, adiantamos que ela propõe uma energia para os cristais líquidos próximo da temperatura de transição nemático-isotrópica, apresentando essa energia como uma série de potências do parâmetro de ordem.

Flutuações em torno da **orientação natural** ocorrem na fase nemática. Elas aparecem devido ao movimento das moléculas, ou mesmo por agentes externos, como a temperatura. Três tipos de distorções em  $\mathbf{n}$  são detectadas nesses casos. São denominadas *splay*, *twist* e *bend* e ilustradas a seguir.

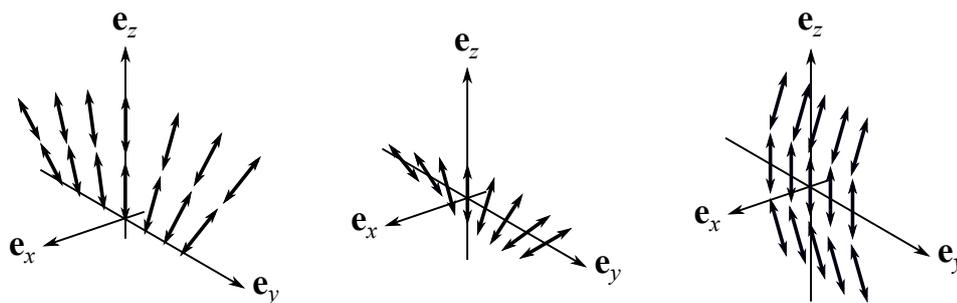


Figura 2.2: Distorções *splay*, *twist* e *bend* dos diretores da fase nemática. A dupla seta serve para enfatizar o caráter apolar da fase.

Essas distorções são medidas experimentalmente pela **transição de Fredericks** [5, 6, 13, 31, 32]. Precisamos, em geral, de três configurações experimentais diferentes para encontrar cada uma das distorções. Essas configurações dependem do tipo de alinhamento das moléculas em  $\mathcal{S}$  e da direção dos campos elétrico e/ou magnético aplicados para realinhar as moléculas em  $\mathcal{A}$ . Os resultados obtidos para as distorções aparecem em termos das grandezas relacionadas aos campos aplicados e grandezas próprias de cada material, como os tensores permissividade elétrica  $\epsilon$  e suscetibilidade magnética  $\chi$ , ambas proporcionais a  $\mathbf{Q}$ .

Não vamos nos aprofundar em características experimentais da fase nemática. Nossa intenção é apenas introduzir os parâmetros de ordem, as distorções que ocorrem na fase nemática e relacioná-los, como uma maneira de caracterizar fisicamente os cristais líquidos. Além dos parâmetros elétricos e magnéticos já citados, podemos encontrar parâmetros hidrodinâmicos, como viscosidade e tensão superficial, parâmetros ópticos, como a birrefringência, parâmetros difusivos, entre outros [6].

## 2.2 Fase colestérica ou nemática quiral

O primeiro cristal líquido encontrado por Reinitzer em 1888 era colestérico. Na verdade, o nome colestérico deriva do fato de ele ter sido encontrado quando Reinitzer estudava composto do colesterol de cenouras. Reinitzer percebeu que a substância apresentava o chamado “duplo ponto de fusão”: à temperatura mais alta, a substância era um líquido transparente; à temperatura mais baixa, o líquido se tornava esbranquiçado, em uma aparência leitosa [3, 4]. Obviamente, o duplo ponto de fusão é uma característica importante dos cristais líquidos, mas além disso, a principal dos colestéricos é a **quiralidade**.

A palavra deriva do grego  $\chiειρ$ , que significa mão. Assim como nossas mãos, as moléculas quirais são diferentes da sua imagem no espelho. Para exemplificar a quiralidade, pensamos em duas letras do nosso alfabeto: **P** e **I**. A imagem espelhada de **P** é diferente dela, e assim dizemos que **P** possui quiralidade; o mesmo não acontece com **I**, cuja imagem espelhada é igual a ela mesma. Dizemos então que a letra **I** é **aquiral**. A ilustração abaixo mostra as duas letras e suas imagens espelhadas para compreendermos visualmente o efeito da quiralidade.

A quiralidade molecular é um efeito bastante comum na química. Sendo assim, os cristais líquidos colestéricos fazem parte de um grupo muito maior que os derivados

P Q I I

Figura 2.3: Quiralidade representada pela letra **P**, cuja imagem no espelho se mostra diferente da original; a letra **I** representa um objeto sem quiralidade, já que sua imagem no espelho é exatamente igual a ela.

do colesterol. Como a fase nemática, as moléculas dos colestéricos têm liberdade para ocupar qualquer lugar na amostra e possuem uma direção preferencial, variável em  $\mathcal{V}$ . Exceto pela quiralidade, o comportamento das moléculas do colestérico e da fase nemática são bastante parecidos [6]. Por isso, a fase colestérica também é chamada **nemática quiral**,  $N^*$ . Recordemo-nos da Fig. 1.5 do capítulo anterior.

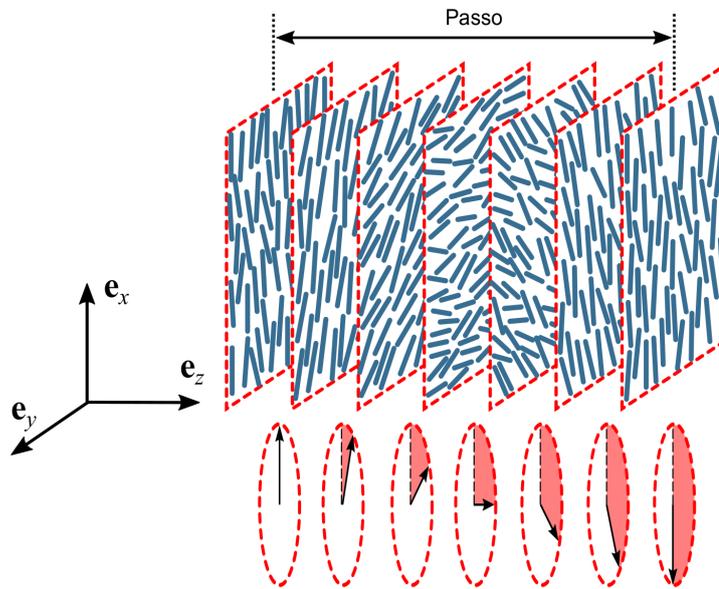


Figura 2.4: Representação da fase nemática quiral,  $N^*$ . A quiralidade faz com que as moléculas se desviem ligeiramente nos dois sentidos. Na ilustração acima, o desvio é no sentido horário representado pelo esquema de setas.

Na quiralidade oposta, as moléculas girariam em seus planos no sentido anti-horário. Mostramos a quiralidade dos colestéricos em planos separados para facilitar a compreensão. Como na fase é uma extensão dos nemáticos, a densidade de moléculas é constante, o que significa que elas estão mais próximas, formando um contínuo de moléculas. O giro das moléculas ocorrem em relação ao eixo- $e_z$ , chamado eixo de hélice. Como a fase colestérica possui um comportamento menos simétrico que a fase nemática, é natural precisarmos de mais elementos para definirmos o diretor. Nesse caso, ele continua coincidindo com o eixo- $e_z$ , mas é

dado por

$$\mathbf{n} = \cos(q_0 z + \phi)\mathbf{e}_x + \text{sen}(q_0 z + \phi)\mathbf{e}_y.$$

Na expressão anterior,  $q_0$ , que pode ser positivo ou negativo, dependendo da quiralidade das moléculas, é conhecido como **número de onda**, relacionado com o passo  $p$  da fase colestérica da seguinte maneira<sup>4</sup>:

$$p = \frac{\pi}{|q_0|};$$

O ângulo  $\phi$  é uma fase que indica a posição de cada plano no eixo- $\mathbf{e}_z$ . O passo, que pode variar com a temperatura, é uma propriedade do material; geralmente seu comprimento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível  $\sim 10^{-7}\text{m}$  [6, 13]. No caso de  $p$  variável com a temperatura, à medida que nos aproximamos da transição  $N - N^*$ , o passo aumenta de tal forma que todas as moléculas se encontram no mesmo **plano colestérico**.

Assim como na fase nemática usual, as moléculas na fase nemática quiral também sofrem distorções do tipo *splay*, *twist* e *bend*. Essas distorções possuem um caráter local, e para o caso da fase  $N^*$  devemos levar em conta que existe um termo de *twist* global, formado pela quiralidade molecular [6, 13, 31]. Mostramos matematicamente no próximo capítulo como as distorções e a quiralidade afetam a energia no estado fundamental dos cristais líquidos.

Apresentamos agora as principais características das fases esmélicas.

## 2.3 Fase esmélica

A principal característica da fase esmélica é que as moléculas se dispõem em camadas de largura praticamente constante. Esse padrão é detectado em experimentos de difração de raios-X; a primeira observação foi feita por Edmond Friedel, filho de Georges Friedel [4, 6].

Existem diversas fases esmélicas, e as mais conhecidas são as esmélica-A ( $\text{SmA}$ ), esmélica-C ( $\text{SmC}$ ) e esmélica-C\* ( $\text{SmC}^*$ )<sup>5</sup>, com o sobrescrito \* indicando uma fase

<sup>4</sup>Alguns autores consideram o passo como uma volta completa em torno do eixo- $\mathbf{e}_z$  [13]. Como característica da fase nemática – e isso inclui a nemática quiral –, é que não há distinção entre  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ , utilizamos notação semelhante a de de Gennes e consideramos o passo somente por meia volta [6].

<sup>5</sup>A abreviação  $\text{Sm}\bullet$  deriva do inglês para esmélico, “*smectic*”.

quiral. Ainda existem as fases hexática-B, esmética- $C_{alt}$ , esmética-I e esmética-F, além de fases cristalinas tipo esméticas do tipo B, J, G, E, K e H, entre outras [26]. Por simplicidade, tratamos aqui somente os três tipos de fases esméticas mais conhecidos.

O ponto em comum entre as fases esméticas é a **densidade modulada de moléculas**, por conta da disposição em camadas. O que difere as fases esméticas entre si é o comportamento molecular em sua camada. Na fase esmética-A, as moléculas são livres para ocupar qualquer lugar dentro da camada. Na fase SmC, a liberdade das moléculas é reduzida; as moléculas fazem um ângulo, digamos  $\alpha$ , com a direção perpendicular ao plano das camadas – na fase  $SmC_{alt}$ , o ângulo é alternado a cada camada entre  $\alpha$  e  $-\alpha$ . A quiralidade presente na fase  $SmC^*$  mantém o ângulo  $\alpha$  fixo, mas as moléculas giram em torno de um eixo normal às camadas em forma de cone; após algumas camadas, as moléculas dão uma volta inteira ao redor do eixo normal e temos um passo, como nos colestéricos. A figura a seguir ilustra as três fases que citamos.

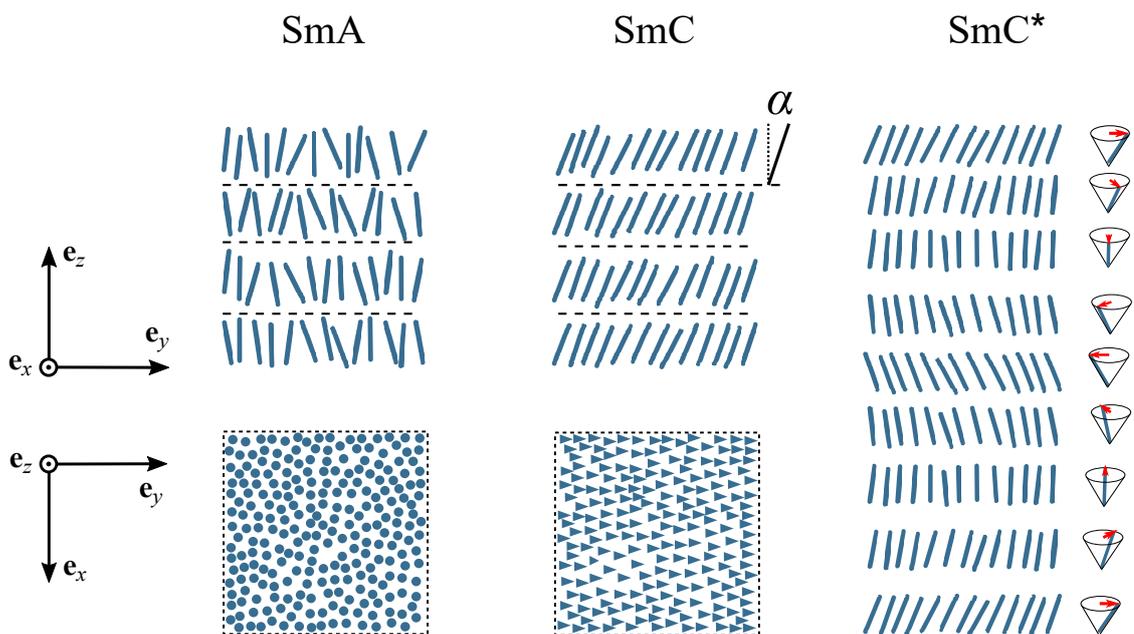


Figura 2.5: Fases esmética-A (SmA), SmC e  $SmC^*$ . As ilustrações da parte inferior mostram a distribuição das moléculas no plano- $e_x e_y$ , aleatoriamente para ambos os casos, porém as setas à direita indicam a inclinação  $\alpha$  com a normal ao plano das moléculas. Os cones ao lado indicam a posição no plano- $e_x e_y$  que as moléculas quirais da fase  $SmC^*$  ocupam. A figura mostra um passo inteiro.

Diferentemente da Fig. 2.5, as outras fases esméticas possuem algum tipo de ordem no plano das moléculas, aqui representado pelo plano- $e_x e_y$ . Por exemplo, na fase hexática-B, as moléculas se dispõem em uma rede hexagonal. Em todas as outras fases esméticas, existe uma simetria maior no plano das moléculas [26].

O parâmetro de ordem esmétrico deve levar em conta a densidade modulada da moléculas. Primeiramente, consideramos que a densidade molecular, tomando o eixo- $\mathbf{e}_z$  como perpendicular às camadas esmétricas, é

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos [qz - \phi(\mathbf{r})];$$

na expressão anterior,  $\rho_0$  é a densidade média,  $\rho_1$  a amplitude da modulação,  $q = 2\pi/d$  é o módulo do vetor de onda,  $d$  é o espaçamento entre camadas, e  $\phi(\mathbf{r})$  representa a posição da camada. Para a fase nemática,  $\rho_1 = 0$ . De posse da densidade molecular, definimos o parâmetro de ordem para a fase SmA como

$$\psi(\mathbf{r}) := \rho_1(\mathbf{r})e^{-iq\phi(\mathbf{r})}. \quad (2.3)$$

Esse parâmetro de ordem foi inicialmente proposto por W. L. McMillan [33–35] e de Gennes [36] nos anos de 1971-73. Ao propor um parâmetro de ordem complexo para a fase SmA, foi possível fazer uma analogia entre a transição de fase N-SmA com a condensação do hélio superfluido [6, 36]. Desse argumento, diversos resultados teóricos para a transição N-SmA foram obtidos, e aqui citamos dois: (i) dependendo da transição N-I, pode-se afirmar se a transição N-SmA é de primeira ou segunda ordem. Se a fase nemática existir em um longo intervalo de temperatura, ou seja, a razão  $T_{\text{SmA-N}}/T_{\text{I-N}} \rightarrow 0$ , a transição é de primeira ordem. Se  $T_{\text{SmA-N}}/T_{\text{I-N}} \rightarrow 1$ , a transição é de segunda ordem. (ii) Na proximidade da transição  $T_{\text{SmA-N}}$ , na fase nemática, o valor das distorções *twist* e *bend* aumentam drasticamente, o que torna mais custoso o aparecimento dessas distorções, comparadas com o *splay*. Isso ocorre porque a distância entre camadas,  $d$ , é praticamente fixa [6, 26].

Mesmo energeticamente desfavoráveis, R. B. Meyer mostra que as três distorções podem de fato ocorrer nas camadas da fase esmétrica [32]. Para isso, definimos um vetor unitário  $\mathbf{u}$ , normal à superfície das camadas – o vetor  $\mathbf{u}$  é o diretor das fases esmétricas.

Admitimos pequenas variações em  $d$  e que defeitos – regiões de  $\mathcal{A}$  que o diretor não é definido – ocorrem nos esmétricos, as três distorções também são possíveis. Sejam as **discordâncias em aresta** e as **discordâncias em espiral**<sup>6</sup> [37] dois tipos de defeitos possíveis em  $\mathcal{A}$ , e que elas sejam uniformemente distribuídas entre as camadas da fase esmétrica. As distorções *twist* e *bend* podem ocorrer, apesar de serem energeticamente custosas [32]. A ilustração a seguir mostra as distorções *splay*, *twist* e *bend* nas camadas da fase esmétrica.

<sup>6</sup>Emprestamos as expressões para os defeitos da ciência dos materiais: o primeiro, em inglês é conhecido como “*edge dislocations*”; e o segundo como “*screw dislocations*”.

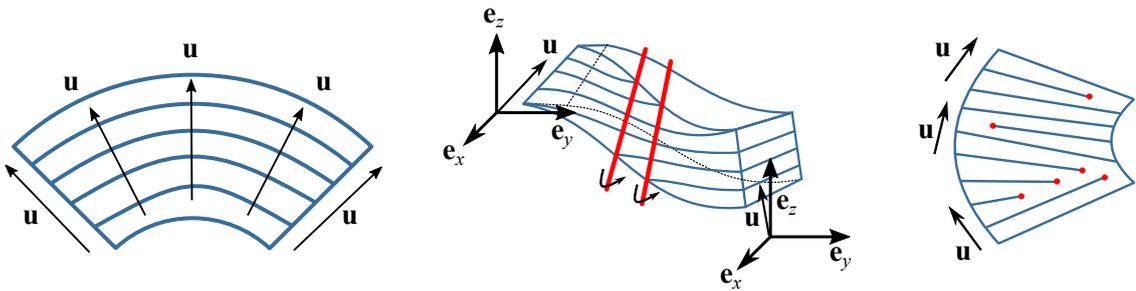


Figura 2.6: Distorções da fase esmética do tipo *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente. O vetor  $\mathbf{u}$  indica a direção das camadas. Os pontos e listras em vermelho para as distorções *bend* e *twist* indicam as discordâncias em aresta (para o *bend*) e em espiral (para o *twist*).

Apresentamos aqui as principais características das fases esméticas, e com isso concluímos a apresentação das três fases definidas por Friedel. Falamos na sequência da fase nemática *twist-bend*, utilizando as principais características dos nemáticos, colestéricos e esméticos.

## 2.4 Fase nemática *twist-bend*

A comprovação experimental da fase nemática *twist-bend*, que a partir de agora abreviamos por  $N_{tb}$ , é um evento recente. Se deve às investigações de M. Cestari e colaboradores, em 2011 [38], e aos trabalhos de D. Chen e colaboradores [2] e V. Borshch e colaboradores [39], ambos de 2013. Porém, as primeiras especulações a respeito ocorreram há mais de trinta anos antes, com o trabalho de Meyer, de 1978 [32].

Em sua definição, admitimos que a fase nemática é apolar, ou seja, não há distinção entre  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ . Porém, Meyer atentou para a existência de uma fase nemática com moléculas polares, ao afirmar que

“[...] A simetria molecular é quase sempre menor do que o grupo pontual de simetria do cristal líquido; em particular, a molécula frequentemente possui um momento de dipolo permanente.”<sup>7</sup>

O argumento é totalmente válido, se pensarmos que a amostra  $\mathcal{V}$  contém incontáveis moléculas. Mesmo que as moléculas fossem polares, em média, existiria a

<sup>7</sup>Tradução livre de “[...] *The molecular symmetry is almost always lower than the point group symmetry of the liquid crystal; in particular, the molecule often possesses a permanent dipole moment.*”, retirado da Ref. [32].

mesma quantidade delas na direção de  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ , e a polarização resultante seria nula [6].

Sejam  $\hat{\mathbf{p}}_{\parallel}$  e  $\hat{\mathbf{p}}_{\perp}$  vetores unitários que definem a polarização de uma molécula. O primeiro é paralelo ao eixo do diretor  $\mathbf{n}$  e o segundo, perpendicular a ambos. Uma **densidade de polarização** é definida para uma região  $V$  de  $\mathcal{V}$ , contendo  $i$  moléculas, como segue:

$$\mathbf{p}_{\parallel} := \frac{1}{V} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_{\parallel}(i); \quad \mathbf{p}_{\perp} := \frac{1}{V} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_{\perp}(i); \quad \mathbf{p} := \mathbf{p}_{\parallel} + \mathbf{p}_{\perp}.$$

Para  $\mathbf{p} = \mathbf{0}$ , recuperamos a fase nemática como conhecemos. Agora,  $\mathbf{p}_{\parallel}$  e  $\mathbf{p}_{\perp}$  não nulos induzem uma assimetria nas moléculas, causando uma densidade de polarização não nula. A ilustração a seguir mostra casos em que  $\mathbf{p}_{\parallel}$  e  $\mathbf{p}_{\perp}$  são não nulos.

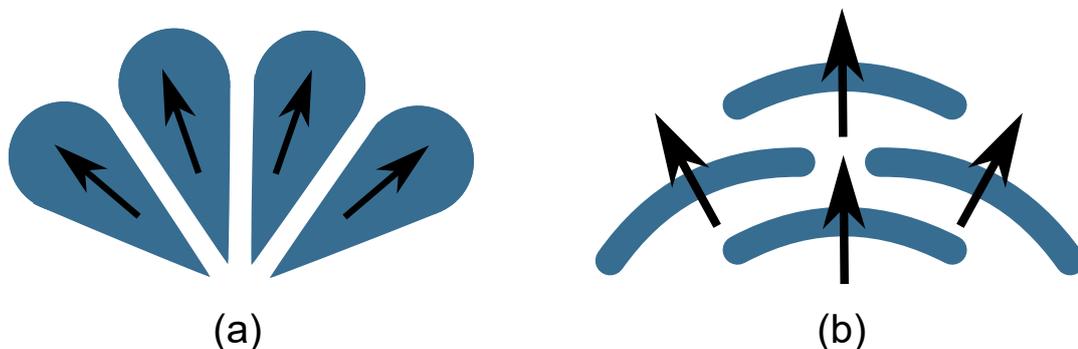


Figura 2.7: Em (a), o caso é para  $\mathbf{p}_{\parallel} \neq \mathbf{0}$  e induz uma distorção do tipo *splay*; em (b), o caso é para  $\mathbf{p}_{\perp} \neq \mathbf{0}$  e induz uma distorção do tipo *bend*. As setas em preto indicam o tipo de polarização que cada uma das moléculas assimétricas têm.

Por ora, admitimos que tipo *splay* e *bend* ocorrem simplesmente devido à simetria das moléculas. Sabemos que distorções no diretor ocorrem para as moléculas apolares, e a teoria elástica devido a Frank demonstra o aparecimento delas. No capítulo seguinte, discutimos com mais rigor essas distorções.

Se as moléculas têm uma **polarização espontânea**  $\mathbf{p}^0$ , isto é, que surge mesmo sem perturbações externas, termos lineares de *splay* e/ou *bend* aparecem na energia do estado fundamental da fase nemática polar. Para compreender a analogia de Meyer, afirmamos que a quiralidade das moléculas nos colestéricos induz um termo linear de *twist* no estado fundamental.

Diferentemente dos colestéricos, estados de *splay* e *bend* uniformes não são possíveis de ocorrer, se pensarmos em  $\mathcal{V}$  como um volume tridimensional contínuo. Porém, um estado de acoplamento *twist-bend* é possível. Como afirmou Meyer,

“[O estado *twist-bend*] é uma hélice modificada, na qual o diretor tem uma componente paralela ao eixo da hélice.”<sup>8</sup>

O diretor que Meyer propôs para as moléculas tem as seguintes componentes:

$$n_z = \cos(\varphi); \quad n_x = \sin(\varphi) \cos(t_0 z); \quad n_y = \sin(\varphi) \sin(t_0 z);$$

$\varphi$  determina a componente de  $\mathbf{n}$  com o eixo da hélice e  $t_0 z$  determina o ângulo de giro em torno do eixo de hélice, paralelo ao eixo- $z$  de um sistema de coordenadas  $(x, y, z)$ ; o valor de  $t_0$  está relacionado ao termo de *twist* da fase [32].

Na época dessa publicação, nenhuma estrutura do tipo *twist-bend* tinha sido encontrada. Meyer também predisse um estado de **splay-bend**, que ele afirma ser mais difícil de encontrar espontaneamente, porque o estado favorece a formação de domínios em  $\mathcal{V}$ . Conforme adiantamos, somente a partir de 2011-13 um estado do tipo *twist-bend* foi encontrado, para moléculas como na Fig. 2.7(b).

O principal cristal líquido estudado na fase *twist-bend* atualmente é CB7CB, uma molécula formada pelas duas extremidades rígidas, composta por anéis aromáticos, ligadas por uma cadeia flexível com 7 CH<sub>2</sub>, disposta em um formato semelhante ao da Fig. 2.7(b). Na década de 1990, estudos realizados no CB7CB, comparando-o com o CB6CB, esperavam identificar uma fase nemática biaxial. Porém, detectaram padrões iguais aos encontrados em fases esméticas: defeitos conhecidos como cônicas focais – comum em fases moduladas – e uma transição rápida para a fase nemática [21]. A própria referência sugere um estudo de difração de raios-X para determinar qual tipo de fase esmética o composto formava. De acordo com I. Dozov e C. Meyer, o fato de suspeitarem que o CB7CB formava uma fase esmética atrasou a descoberta da fase *twist-bend* em pelo menos quinze anos [40].

Foi Dozov que, em 2001, apresentou uma teoria para a fase *twist-bend* pela primeira vez desde a predição e a proposta teórica de Meyer em 1978. Diferentemente da proposta de Meyer, que falava em uma **polarização** induzindo a curvatura das moléculas, que por sua vez induzia o estado de puro *bend*, Dozov afirmou que interações intermoleculares causavam a curvatura das moléculas, e simplesmente **forma** das moléculas seria responsável por induzir o mesmo arranjo. Ambos concordavam que estados de puro *bend* não poderiam ocorrer e, assim, arranjos do tipo *splay-bend* e *twist-bend* seriam favorecidos [32, 41]. O mais impressionante é que, apesar de todas as “coincidências” entre as duas propostas – e o uso, in-

<sup>8</sup>Tradução de “[The *twist-bend* state] is a modified helix in which the director has a component parallel to the helix axis.”, da Ref. [32].

clusive, de expressões como “escape para a terceira dimensão”<sup>9</sup> –, o trabalho de Meyer é sequer citado por Dozov!

A proposta teórica de Dozov – que apresentamos com maiores detalhes no próximo capítulo –, contém um termo de *bend* negativo na energia elástica. Para garantir a estabilidade da energia, termos de quarta ordem foram adicionados [41].

Para o leitor não familiarizado com a energia elástica, algumas considerações cabem aqui. A construção teórica para a fase nemática é feita da seguinte maneira: perturbações externas causam variações do diretor, e as moléculas deixam de estar em suas **orientações naturais**. A energia elástica surge do desenvolvimento em segunda ordem das distorções, assim como uma aproximação harmônica é feita para qualquer tipo de perturbação ao redor de um ponto de mínimo de energia. Além disso, a energia elástica deve satisfazer a quatro pré-requisitos: (i) deve ser invariante sobre o sistema de referência; (ii) possuir simetria material<sup>10</sup>; (iii) a função deve ser par; (iv) a função deve ser positiva definida. As demonstrações destes quatro pré-requisitos são encontrados na Ref. [13].

Ao considerar o termo de *bend* negativo, a teoria de Dozov deixa de satisfazer a condição (iv), e ela é corrigida admitindo termos de quarta ordem, o que leva à condição de aproximação harmônica também não ser satisfeita. Vale observar que na época da teoria de Dozov, ainda não havia nenhum dado experimental para validar sua teoria, e o simples fato de chamar a atenção para a fase *twist-bend* formada por moléculas curvadas já possui bastante mérito.

Em 2002, R. Memmer apresentou o primeiro estudo de simulação para moléculas aquirais curvadas [42]. Memmer construiu essas moléculas como a junção de duas moléculas tipo bastão<sup>11</sup> pelas extremidades e formando um ângulo de 140° entre elas. O potencial de interação intermolecular é do tipo Gay-Berne<sup>12</sup>, e simulações de Monte Carlo foram feitas para um conjunto de 1024 moléculas.

As primeiras investigações de Memmer foram a respeito de transições de fase em função da temperatura. A princípio, foi possível definir três diferentes fases: uma totalmente isotrópica, uma região de fase nemática, e uma tipo esmética. A transição da fase isotrópica para a região nemática era de primeira ordem; a transição

<sup>9</sup>Do inglês “*scaping to the third dimension*”, reproduzido da Ref. [32].

<sup>10</sup>No caso da fase nemática, a simetria respeitada é que uma molécula é igual a ela mesma vista no espelho; para os colestéricos, este grau de simetria é reduzido, mas ainda existe outros tipos de simetria.

<sup>11</sup>Também chamadas **calamíticas**.

<sup>12</sup>O potencial de Gay-Berne é uma generalização da interação do tipo Lenard-Jones – modelo atração-repulsão para moléculas neutras – para moléculas com anisotropia, utilizado em simulações computacionais [43].

entre a fase nemática e esmética era de segunda ordem.

Uma observação mais aprofundada foi feita na região de fase nemática. Próximo à temperatura de transição nemática-esmética, outro parâmetro de ordem foi observado: além do usual, digamos,  $S(z)$ , relacionado com o eixo principal das moléculas, ele estudou o parâmetro  $S(y)$ , perpendicular ao primeiro. Os parâmetros resultaram em  $S(z) \approx 1$  e  $S(y) \approx 0,6$  para algumas centenas de milhares de ciclos de Monte Carlo, o que Memmer primeiramente considerou como uma possível biaxialidade [42].

O autor também estudou a fase usando o diretor de Meyer como um “parâmetro de ordem local”. Esses cálculos foram relacionados ao ângulo que o diretor faz com o eixo da hélice e o passo. Memmer encontrou  $\theta \approx 20,5^\circ$  para o ângulo de hélice e  $P \approx 41$  comprimentos moleculares para o passo. Por fim, o estudo de um parâmetro de ordem em termos da quiralidade global foi realizado e relacionado com resultados da fase colestérica (“quiralidade máxima”) e a fase nemática (quiralidade nula). Surpreendentemente, as moléculas curvadas de Memmer mesmo sendo aquirais, e o autor deixou isto claro a todo momento do trabalho, apresentava uma “quiralidade intermediária”, entre o valor do colestérico e o da fase nemática [42].

Importante lembrar que as simulações de Memmer indicam que a fase *twist-bend* é de fato nemática. A figura a seguir, retirada da Ref. [42], mostra a densidade constante de moléculas curvadas e mostra como seria o arranjo helicoidal formado. No Apêndice D encontra-se a permissão da editora para utilizar a figura na tese.

Com a apresentação dos trabalhos das referências [32, 41, 42], terminamos a primeira parte da recente história da fase nemática *twist-bend*. Meyer, Dozov e Memmer são constantemente citados como os pioneiros nos estudos da fase. Falamos agora sobre os trabalhos que confirmaram experimentalmente a existência da nova fase  $N_{tb}$ .

Em 2011, M. Cestari e colaboradores executaram diversos experimentos para o cristal líquido formado pela molécula CB7CB, já citado acima. A princípio, a fase formada para temperaturas abaixo da fase nemática N, foi chamada de fase X. As temperaturas encontradas foram  $T_{N-I} = 116 \pm 1^\circ\text{C}$ , para a transição nemática-isotrópica e  $T_{X-N} = 103 \pm 1^\circ\text{C}$ , ambas com uma temperatura de coexistência de fases de  $0,1^\circ\text{C}$ . Experimentos de espalhamento de raios-X mostraram que não existia tendência de formação de camadas como nos esméticos, afirmaram que a fase é nemática, e a chamaram  $N_X$ . O trabalho também indicou que, mesmo as moléculas de CB7CB sendo aquirais, surgia uma “quiralidade”, que pode ser mais bem interpretada como um estado duplamente degenerado, cujo arranjo molecular gira nos dois sentidos do eixo de hélice [38].

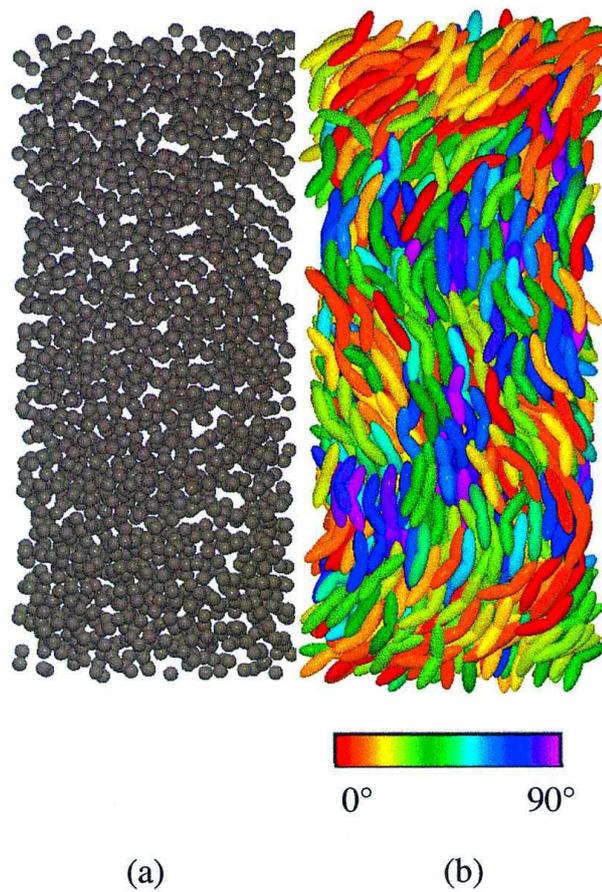


Figura 2.8: Figura do trabalho de Memmer, mostrando por simulações (a) a densidade de moléculas constante e (b) o arranjo helicoidal formado pelas moléculas curvadas, que pode ser compreendido pela escala de cores relacionado com o ângulo de giro em torno de um eixo vertical.

Medidas calorimétricas sugeriam a formação de um ponto tricrítico na transição  $N-N_X$ . Os autores diziam haver duas possíveis explicações para esse efeito: (i) uma transição de segunda ordem do ponto de vista termodinâmico, ou (ii) o surgimento de um segundo parâmetro de ordem, acoplado com o primeiro, o que reforçou ainda mais o argumento de existir um ângulo entre o diretor  $\mathbf{n}$  e o eixo de hélice. Experimentos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear mostraram que a fase não é biaxial, como trabalhos anteriores afirmaram e até mesmo as simulações de Memmer na Ref. [42] indicaram. Por fim, simulações mostraram que a simetria das moléculas gerava uma distorção do tipo *bend* permanente, o que levaria a um termo negativo na energia elástica, como postulou Dozov na Ref. [41]. Assim, concluíram haver fortes indícios de que a fase  $N_X$  seria de fato a fase  $N_{tb}$  [38].

Em 2013, dois trabalhos foram publicados e ajudaram a confirmar existência da fase. O primeiro, de D. Chen e colaboradores [2], analisou o cristal líquido formado pelo CB7CB, principalmente pela técnica FFTEM. A técnica, que possui os primeiros relatos de uso na década de 1950, consiste em congelar o composto a

ser estudado, inicialmente algum tipo de material biológico, a fim de manter a estrutura que desejada, e verificar no microscópio de transmissão eletrônica pedaços desse material [44]. A sigla vem do inglês *freeze-fracture transmission electron microscopy* – o termo *freeze-fracture* se refere ao congelar e quebrar em pedaços o composto. A figura a seguir, retirada da Ref. [2] mostra o padrão encontrado pela FFTEM para o CB7CB. No Apêndice D encontra-se a permissão da editora para o uso da imagem na tese.

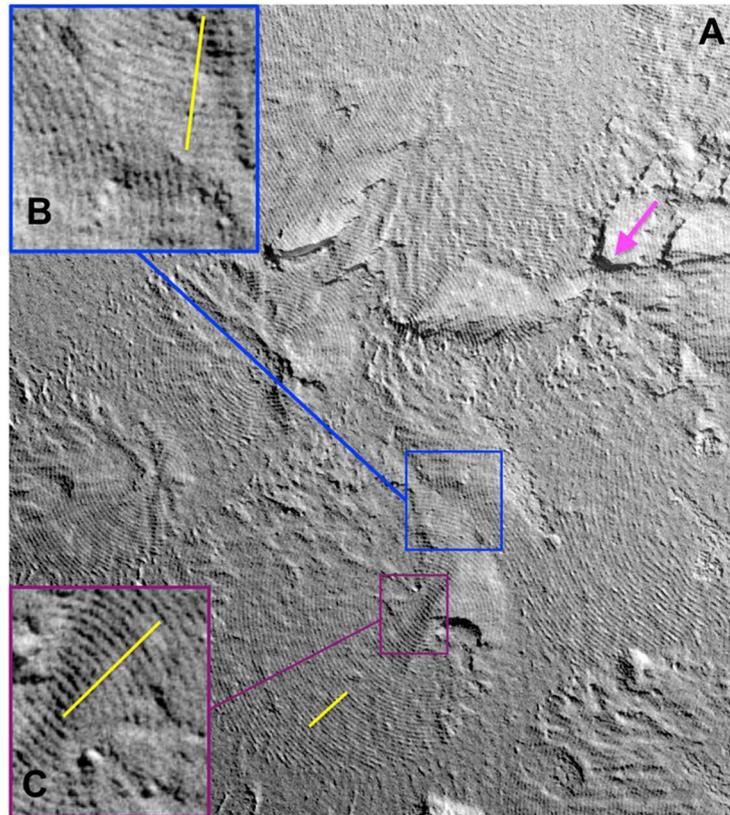


Figura 2.9: Ilustração retirada do trabalho de Chen e colaboradores para mostrar o padrão encontrado pela técnica FFTEM para um cristal líquido na fase  $N_{tb}$ . A seta magenta acima e à direita indica a direção da sombra na figura A; as figuras B e C foram aumentadas para mostrar a formação de uma estrutura semelhante a camadas; a barra amarela nas figuras indica a escala de 100 nanômetros.

O fato mais intrigante das imagens obtidas pela FFTEM é o padrão semelhante a camadas para a fase  $N_{tb}$ . Como a densidade molecular é constante, o padrão da Fig. 2.9 recebeu o nome de **pseudocamadas**. A primeira vez que o termo pseudocamadas apareceu para designar o arranjo nanométrico acima foi na Ref. [45].

A Ref. [2] também confirmou o surgimento do ângulo de cone no estado fundamental da fase  $N_{tb}$ , da ordem de  $\theta_{tb} \approx 25^\circ$ . Cada volta em torno do eixo de hélice tem um passo muito pequeno: para o CB7CB, os autores verificaram que  $p_{tb} \sim 8,3$  nanômetros

– a mesma largura entre as pseudocamadas.

Além disso, as temperaturas de transição (de primeira ordem) encontradas para o CB7CB foram, no resfriamento:  $T_{N-I}=112^{\circ}\text{C}$  e  $T_{N_{tb}-N}=99^{\circ}\text{C}$ ; no aquecimento:  $T_{N_{tb}-N}=100^{\circ}\text{C}$  e  $T_{N-I}=113^{\circ}\text{C}$ . Simulações comparando os compostos CB6CB e CB7CB, mostraram que o composto com número ímpar na cadeia carbônica tende a formar um arranjo helicoidal para temperaturas mais baixas da fase nemática, o que não ocorre para o CB6CB. O passo encontrado nas simulações estava de acordo com o valor experimental do CB7CB. Além disso, o ângulo de curvatura da molécula encontrado, chamado  $\beta$ , foi  $\beta \sim 133^{\circ}$  [2].

Para finalizar, Chen e colaboradores questionaram a afirmação de Dozov, de que a fase ocorreria por causa de um termo de *bend* negativo: para os autores, a fraca dependência sobre as pseudocamadas, e a transição de primeira ordem em  $N - N_{tb}$ , teria relação com um termo linear de *bend* – da mesma maneira que os colestéricos têm um termo linear de *twist*. O trabalho também afirmou que o experimento de FFTEM não poderia ser usado para mostrar o estado duplamente degenerado da fase. Outros experimentos, talvez envolvendo algum tipo de perturbação elétrica, poderiam mostrar o sentido que as moléculas giram em torno do eixo da hélice [2].

O segundo trabalho de 2013, que confirma a existência da fase  $N_{tb}$ , foi publicado por V. Borshch e colaboradores, quatro meses após a publicação da Ref. [2], e analisa duas substâncias diferentes: a primeira, chamado de M1 é o já conhecido CB7CB; a segunda, com a sigla DTC5C9(70%):MCT5(30%), chamado M2. Por simplicidade, continuamos a chamar M1 de CB7CB e o segundo simplesmente M2. O passo obtido para CB7CB foi  $p_{tb} = 8,05$  nanômetros, e para a amostra M2 foi  $p_{tb} = 9,3$  nanômetros. Para o CB7CB, o ângulo entre a molécula e o eixo da hélice foi  $\theta_0 \approx 20^{\circ}$ ; o ângulo foi  $\theta_0 \approx 17^{\circ}$  para M2. As temperaturas de transição também foram medidas: para CB7CB,  $T_{N-I}=116^{\circ}\text{C}$  ( $T_{N-I}=116,6^{\circ}\text{C}$  no aquecimento) e  $T_{N_{tb}-N}=103^{\circ}\text{C}$  ( $T_{N_{tb}-N}=103,3^{\circ}\text{C}$  no aquecimento); para M2,  $T_{N-I}=148^{\circ}\text{C}$  ( $T_{N-I}=148,5^{\circ}\text{C}$  no aquecimento) e  $T_{N_{tb}-N}=88^{\circ}\text{C}$  ( $T_{N_{tb}-N}=88,3^{\circ}\text{C}$  no aquecimento) [39].

Borshch e colaboradores voltaram de novo à questão do *bend* espontâneo gerado por um termo negativo na energia elástica – pelo menos no campo das suposições. Os módulos das distorções *splay* e *bend* foram medidos para M2 na fase nemática, pela transição de Fredericks. Para o módulo de *splay*, o resultado foi semelhante aos encontrados para os nemáticos usuais. Já o módulo de *bend*, apresentou um resultado atípico: valor próximo de zero e quase constante em função da temperatura [39].

Fizemos a figura a seguir com o intuito de ilustrar o arranjo helicoidal da fase  $N_{tb}$ ,

representado nas Refs. [2, 38, 39]:

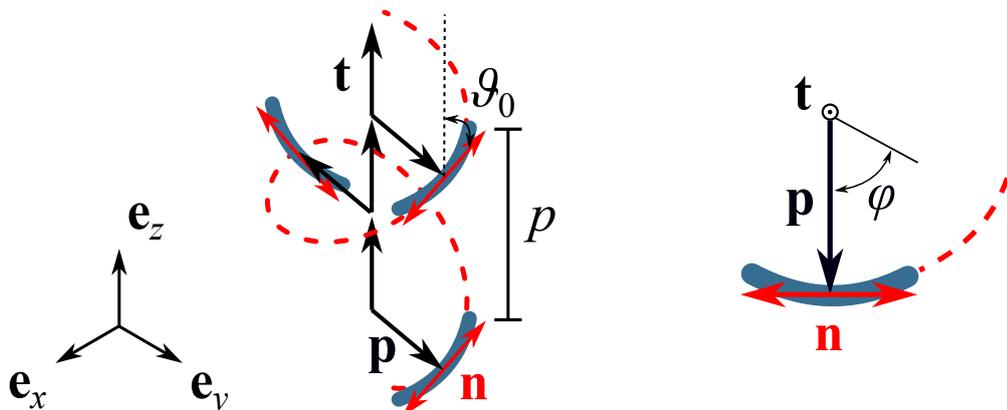


Figura 2.10: Ilustração representativa da fase nemática *twist-bend*. À esquerda, o arranjo helicoidal das moléculas tipo banana. O diretor é representado em vermelho e o eixo de polarização aponta na direção de  $\mathbf{n}$ . O passo é representado ao lado por  $p$ , e as moléculas formam um ângulo  $\vartheta_0$  com  $\mathbf{t}$ . À direita, uma molécula sozinha girando ao redor de  $\mathbf{t}$ , representado pelo ângulo  $\varphi$ .

O diretor da Fig. 2.10, no sistema de coordenadas  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ , é dado por

$$\mathbf{n} = \text{sen}(\vartheta_0) \cos(\varphi) \mathbf{e}_x + \text{sen}(\vartheta_0) \text{sen}(\varphi) \mathbf{e}_y + \cos(\vartheta_0) \mathbf{e}_z, \quad (2.4)$$

para  $\mathbf{t}$  paralelo ao eixo- $\mathbf{e}_z$ ;  $\vartheta_0$  é o ângulo de cone;  $\varphi = qz$  é o ângulo de giro;  $q = 2\pi/p$  é o módulo do vetor de onda, diretamente relacionado com o passo,  $p$ . Como já mencionado, o estado é duplamente degenerado, podendo as moléculas girar em torno do eixo- $\mathbf{e}_z$  também no outro sentido.

Para finalizar, compactamos os resultados apresentados em uma tabela, para facilitar a comparação.

Tabela 2.1: Resumo dos principais dados encontrados para a fase *twist-bend*.

Autor(es) [Ref.] (T/S/E)	Material	$T_{N-1}$ [resf.] (°C)	$T_{\text{Ntb-N}}$ [resf.] (°C)	Ângulo $\vartheta_0$	$p$ (nm)
I. Dozov [41] (T)	—	—	—	7°	240
R. Memmer [42] (S)	—	—	—	20,5°	125*
M. Cestari <i>et al.</i> [38] (E)	CB7CB	116±1	103±1	—	—
D. Chen <i>et al.</i> [2] (E)	CB7CB	112 [113]	99 [100]	25°	8,3
V. Borshch <i>et al.</i> [39] (E)	CB7CB	116,6 [116]	103,3 [103]	20°	8,05
V. Borshch <i>et al.</i> [39] (E)	M2	148,5 [148]	88,3 [88]	17°	9,3

As letras T/S/E no final da primeira coluna se referem a trabalhos teóricos, de simulação ou experimentais, respectivamente; as temperaturas de transição aparecem em dois valores, pois considerarmos tanto os valores no aquecimento do material, como no resfriamento, que aparece entre colchetes.

O passo dado na Ref. [42] é de  $p = 41,7\sigma_0$ , e  $\sigma_0$  é um fator de escala do potencial

de Gay-Berne, referente à distância entre duas moléculas dispostas lado a lado. Estimamos um valor para o passo considerando que a distância entre as moléculas é aproximadamente do mesmo tamanho que elas, ou seja, 3 nanômetros para o CB7CB [2]. Desta forma, o passo encontrado por Memmer é de aproximadamente  $p \approx 125$  nanômetros.

Assim, mostramos os principais aspectos experimentais e as previsões históricas da fase nemática *twist-bend*. É importante salientar que os trabalhos citados aqui – e outros que possivelmente tivemos a infelicidade de não citar –, servem como base para todo o estudo da física dos cristais líquidos desta nova fase nemática, tão rica em detalhes e que ainda tem muito a oferecer do ponto de vista científico. Todos os resultados, divergências e questões apontados, servem como guia para o desenvolvimento experimental, teórico e computacional acerca desta nova fase.

## 2.5 Considerações finais

Apresentamos aqui os cristais líquidos termotrópicos, em especial as fases nemáticas (uniaxial, quiral e *twist-bend*) e a fase esmética de uma forma geral. Toda a construção inicial apresentada serviu como uma preparação para apresentarmos a fase nemática *twist-bend*. Vimos que a fase  $N_{tb}$  é de fato nemática, mas possui elementos da fase colestérica, como um passo bem definido, por exemplo, e das fases esméticas, como a formação de um padrão semelhante a camadas, detectados nas imagens de FFTEM, além dos defeitos do tipo cônicas focais, já mencionados, e que aparecem em fases moduladas, como esméticos e colestéricos. Assim, a descrição teórica dos próximos capítulos foi feita da mesma forma: primeiramente apresentamos as teorias elásticas das fases nemática e colestérica, para mostrarmos versões propostas para a fase *twist-bend*.

### 3 Fundamentação teórica

Derivamos aqui a teoria elástica para os cristais líquidos clássicos para motivar as propostas teóricas da fase *twist-bend*. A teoria elástica do contínuo, devida a F. C. Frank, em 1958, é apresentada da maneira que P. G. de Gennes – indiretamente – e E. G. Virga fizeram nas Refs. [6, 13]. A riqueza matemática oferecida é a principal razão para escolhermos esse caminho.

Para que essa construção seja mais bem entendida, precisamos melhorar os conceitos acerca dos tensores. Assim, compilamos nos apêndices diversas definições de propriedades que utilizamos daqui em diante. Também deixamos para os apêndices um apanhado simples sobre a teoria de grupos, usada indiretamente aqui e no próximo capítulo.

O capítulo divide-se da seguinte maneira. Por razões históricas e futuras referências, falamos da proposta de E. Bose para uma teoria dos cristais líquidos, conhecida como teoria do enxame [5, 11, 13]. Na sequência, apresentamos com detalhes a teoria elástica de Frank [12], pelo caminho já citado. Na terceira seção, mostramos maneiras diferentes para chegar à energia de Frank: a primeira é utilizando os tensores na representação cartesiana, como feita por G. Barbero e L. R. Evangelista na Ref. [31]; a segunda, com os argumentos da transição nemática-isotrópica e da teoria do enxame, como feita por P. Sheng na Ref. [46]. Para o segundo caso, precisamos da teoria de Landau para as transições de fase e a generalização de de Gennes para os cristais líquidos.

As construções matemáticas para as fases N e N\* são muito úteis para mostrar as energias elásticas da fase nemática *twist-bend*, assunto da quarta seção. Essas novas teorias foram construídas como uma extensão da energia de Frank. Das teorias propostas na literatura, duas têm maior destaque aqui. Ambas chamadas **teorias elásticas com dois diretores** foram propostas por Barbero e colaboradores [47] e Virga [48]. Elas foram pensadas em termos do diretor molecular,  $\mathbf{n}$ , e do eixo de hélice,  $\mathbf{t}$ , sujeitos ao vínculo  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{t} = \cos(\vartheta_0)$ .

Na quinta seção, mostramos outras três teorias elásticas para os *twist-bend*: as pioneiras de Meyer [32] e Dozov [41], e a de S. M. Shamid e colaboradores [49], que é uma generalização da proposta por Meyer, com explicações dos argumentos de Dozov. Ao final do capítulo, destacamos os pontos relevantes de cada uma.

### 3.1 Teoria do enxame

Desde a sua descoberta, em 1888, diversos pesquisadores buscaram uma descrição teórica para os cristais líquidos. Sabemos hoje que a teoria elástica do contínuo é a mais bem aceita para as fases N e N\*. Essa teoria foi proposta por Frank em 1958, tomando como base os trabalhos de Oseen e Zocher, ambos de 1933 [4, 9]. Antes disso, outra teoria era dominante nas explicações para os cristais líquidos, como verificamos no seguinte trecho do trabalho de revisão de Brown and Shaw, de 1957 [11]:

“Podem ser encontradas na literatura mudanças de argumentos a favor e contra duas hipóteses que evoluíram da interpretação dos dados. [...] Das duas hipóteses propostas, a saber, a hipótese do enxame e a hipótese da distorção, a hipótese do enxame é mais amplamente aceita. [...] De acordo com a amplamente aceita hipótese do enxame, inicialmente proposta por Bose, as moléculas dentro da estrutura mesomórfica não estão orientadas na mesma direção por todo o meio, mas estão agrupadas em agregados ou enxames. As moléculas dentro de um enxame encontram-se paralelas, mas em uma direção que é aleatória em relação às moléculas de outro enxame.”<sup>1</sup>

E. Bose<sup>2</sup> emprestou o termo “enxame” dos trabalhos de Pierre Weiss, sobre metais ferromagnéticos, o qual argumentava que uma aparente isotropia desses metais era devido ao empacotamento aleatório dentro dos domínios, ou enxames [4].

<sup>1</sup>Tradução direta pelo autor do excerto “*There can be found in the literature exchanges of arguments for and against two hypotheses that evolved out of the data that were interpreted. [...] Of the two hypotheses that have been proposed, namely the swarm hypothesis and the distortion hypothesis, the swarm hypothesis is the more widely accepted. [...] According to the widely accepted swarm hypothesis, which was initially proposed by Bose, the molecules in the mesomorphic structure are not oriented in the same direction throughout the whole medium but are grouped in aggregates or swarms. The molecules in the swarm lie parallel, or approximately so, but in a direction that is random to the molecules of other swarms in the medium.*”, presente na Ref. [11].

<sup>2</sup>Emil Bose (1874-1911), físico alemão que trabalhou durante anos em La Plata, na Argentina. Emil Bose nada tem a ver com Satyendra Nath Bose (1894-1974), físico indiano que trabalhou com mecânica quântica e estatística, cujo trabalho ajudou no desenvolvimento da estatística de Bose-Einstein e na teoria do condensado de Bose-Einstein. Nosso interesse aqui é somente no Bose alemão, cujos principais trabalhos eram sobre termodinâmica, hidrodinâmica e físico-química – e deu à física dos cristais líquidos a teoria do enxame.

Em seu trabalho, Bose separou muito bem o comportamento local de cada molécula do comportamento global – chamado de comportamento molar. No comportamento local, a forma das moléculas ditava a anisotropia de cada enxame. Porém, globalmente, não havia qualquer tipo de interação direta entre os enxames. Bose defendia que, quando o cristal líquido encontrava-se turvo, as moléculas seriam como elipsoides de revolução alongados, com o eixo principal muito maior que o eixo menor. Na fase isotrópica, por outro lado, a região de interação de cada molécula seria esférica. Com a liberdade que as moléculas têm na fase isotrópica, os elipsóides alongados podem apontar em qualquer direção em relação ao centro de massa. Por isso, não há qualquer prejuízo em pensar que o volume de interação de cada molécula seja uma esfera.

Em um outro contexto, podemos levar em conta essa forma na interação molecular para a teoria de campo médio. O **método pseudomolecular** busca uma ligação entre parâmetros microscópicos, como a interação molecular, com parâmetros macroscópicos, como as distorções que aparecem na teoria de Frank. Para o método, a fase nemática ocorreria no regime em que o eixo principal é muito maior que o eixo menor, e na fase isotrópica, a interação entre as moléculas seria uma esfera com o diâmetro do tamanho do eixo principal. Para exemplificar o método pseudomolecular, citamos as Refs. [24, 30, 31, 50–53].

A teoria do enxame valia para os nemáticos e colestéricos e os considerava como policristais [11, 13]. A principal diferença é que os “domínios cristalinos” dos cristais líquidos tinham liberdade de ocupar qualquer lugar da amostra e eram facilmente moldados de acordo com a necessidade. Outra característica para garantir o meio fluido era que as moléculas podiam migrar de um enxame a outro sem muita resistência. A ilustração a seguir mostra o comportamento das moléculas de cristal líquido, segundo a teoria do enxame.

Os enxames podiam ter qualquer forma e eram suscetíveis a deformações mecânicas. Por isso, seria possível explicar qualquer deformação, principalmente nas bordas. Cada um dos diretores indicados era independente do seu vizinho.

Indicamos aqui somente o caráter qualitativo da teoria, por falta de referências, e também porque a princípio não nos interessa desenvolvermos mais esta teoria. Já sabemos que a partir da segunda metade do século passado, a teoria das distorções demonstrou-se melhor em reproduzir os cristais líquidos.

Outro resultado qualitativo importante dizia que as respostas elétrica e magnética dos cristais líquidos eram mais bem explicadas pela hipótese do enxame. Cada enxame teria uma razão de “polarização” muito maior do que a de uma única mo-

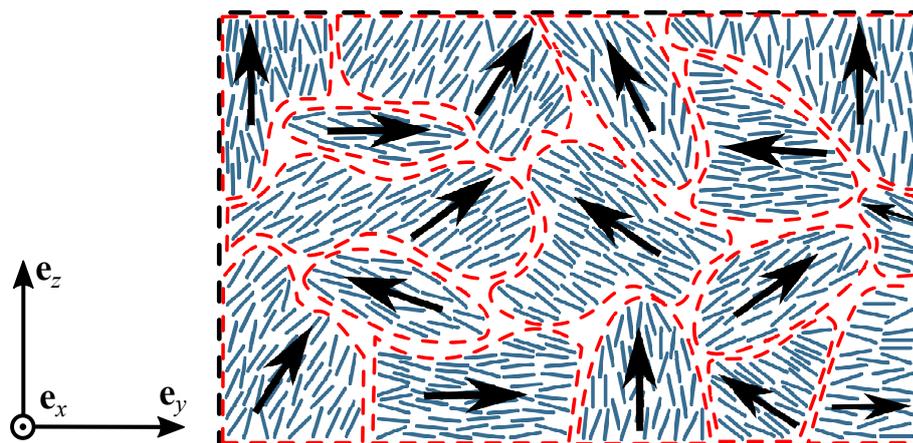


Figura 3.1: Teoria do enxame de Bose. Cada um dos enxames mostrados está limitado por linhas vermelhas, apenas a fim de ilustração. As setas em preto mostram o diretor de cada enxame.

lécua. Com isso, os enxames reagiriam muito melhor a perturbações externas oriundas de fontes elétricas ou magnéticas [11].

Dados quantitativos, vindo das referências [11, 13], por exemplo, apontaram que a teoria previa enxames com dimensões da ordem de  $10^{-6}$  centímetros, com  $10^5$  moléculas por enxame. O fato de os diretores de cada enxame serem independentes do seu vizinho faria com que a luz se espalhasse nas fases nemática ou colestérica.

Utilizamos a teoria do enxame como parte da construção da teoria de Frank na sequência do trabalho. A seguir, mostramos outro caminho para construir a energia elástica.

## 3.2 Energia de Frank para as fases nemáticas

Apontamos nos capítulos anteriores que, no estado de mínima energia da fase nemática, as moléculas estão, em média, alinhadas em uma direção preferencial, definida pelo diretor  $\mathbf{n} \in \mathbb{S}^2$ . Nessa configuração, o chamado parâmetro de ordem escalar da fase nemática  $S \approx 1$ . E se, para aquecermos as coisas, dermos uma certa quantidade de energia térmica para amostra, de modo que  $S \in ]0; 1[$ ?

Seja  $f = f_0 > 0$  a **densidade de energia** em  $\mathcal{A}$  para as moléculas em sua orientação natural, ou estado fundamental. Definimos esta densidade de energia em  $\mathcal{A} := \mathcal{V} \cup \mathcal{S}$ , mas admitimos que as moléculas não sofrem nenhum tipo de ação das paredes  $\mathcal{S}$ . Se o cristal líquido em  $\mathcal{A}$  interagir com uma fonte de calor externa, temos  $f > f_0$  e as moléculas não estão mais sua orientação natural. A este ex-

cesso de energia chamamos **densidade de energia elástica**,  $f_e > 0$ . A densidade de energia elástica é quem promove as distorções de  $\mathbf{n}$  em qualquer lugar de  $\mathcal{A}$ . Individualmente, as distorções no diretor são da ordem de grandeza das moléculas e, assim, dizemos que  $f_e$  é uma perturbação em  $f$  em torno de  $f_0$ . Isto nos permite construir  $f_e$  por uma **aproximação harmônica** em torno do mínimo  $f_0$ , ou seja, consideramos que a densidade de energia elástica seja uma função de segunda ordem para as distorções do diretor. A **energia total** de  $\mathcal{A}$  é dada por

$$F := \int_{\mathcal{A}} f \, dv, \quad (3.1)$$

para  $f = f_0 + f_e$  e  $dv$  um elemento infinitesimal de volume da amostra  $\mathcal{A}$ .

Identificamos as distorções no diretor por<sup>3</sup>  $\nabla \mathbf{n} \neq \mathbf{0}$ , e a densidade de energia elástica por uma função escalar de  $\mathbf{n}$  e  $\nabla \mathbf{n}$  definida da seguinte maneira:

$$f_e(\mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) := k(\mathbf{n}) + \mathbf{L}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n} + \nabla \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{n}) [\nabla \mathbf{n}]. \quad (3.2)$$

Na Eq. (3.2),  $k$  é um escalar,  $\mathbf{L}$  é um tensor de segunda ordem e  $\mathbf{M}$  é um tensor de quarta ordem simétrico, positivo definido e invariante sob rotações [6, 13, 31, 48], determinados de acordo com as características das fases N e N\*.

Como antecipamos no capítulo anterior, existem quatro pré-requisitos que  $f_e$  deve obedecer para representar as fases N e N\*: (1)  $f_e$  deve ser **invariante ao sistema de referência**; (2) a função deve ter **simetria material**; (3)  $f_e$  deve ser **par**; (4) a função deve ser **positiva definida**. Uma descrição bem detalhada sobre os pré-requisitos encontra-se na Ref. [13] (Seç. 3.1, pág. 108-14). Aqui, apenas apresentamos os pré-requisitos para que a derivação da energia de Frank tenha mais sentido.

**(1) Invariância ao sistema de referência:** Clifford Truesdell definiu sistema de referência como o **observador** do fenômeno físico [54]. A Ref. [55] ainda afirmou que “as leis que governam as interações internas entre as partes do sistema não devem depender do sistema de referência externo”<sup>4</sup>. As interações “externas” que as moléculas de cristal líquidos recebem das paredes, de fontes de calor e de campos elétricos e magnéticos são, na verdade, **internas** ao sistema de referência adotado.

<sup>3</sup>A distorção no diretor é tal que  $(\nabla \otimes \mathbf{n})$ , como no Apêndice B, Eq. (B.1), para qual o produto tensorial definido nas Eq. (2.2) e (A.4). Por simplicidade, omitimos o símbolo  $\otimes$ .

<sup>4</sup>Tradução do inglês de “the constitutive laws governing the internal interactions between the parts of the system should not depend on whatever external frame”, retirado do **princípio da indiferença do sistema de referência** de Walter Noll, Ref. [55].

Dentro do sistema de referência, definimos o **sistema de coordenadas**  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ , do qual “medimos” os fenômenos físicos. Suponha que exista outro observador, que define o sistema de coordenadas  $(\mathbf{e}'_x, \mathbf{e}'_y, \mathbf{e}'_z)$ , de modo que  $\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z$  esteja relacionado com  $\mathbf{r}' = x'\mathbf{e}'_x + y'\mathbf{e}'_y + z'\mathbf{e}'_z$  por meio de uma aplicação vetorial  $\mathbf{R}$  da seguinte maneira:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}(\mathbf{r}) \quad \leftrightarrow \quad \mathbf{r} = \mathbf{R}^T(\mathbf{r}'), \quad (3.3)$$

com  $\mathbf{R}$  ( $\mathbf{R}^T$ ) sendo o tensor (transposto) que representa a mudança de um sistema para o outro. Dizemos que  $f_e$  é invariante ao sistema de referência se

$$f_e(\mathbf{R}(\mathbf{n}), \mathbf{R}(\nabla\mathbf{n})\mathbf{R}^T) = f_e(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}), \quad (3.4)$$

para  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{R}^T$  quaisquer relações do tipo Eq. (3.3). Os tensores  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{R}^T$  que aparecem aqui são definidos no próximo pré-requisito.

**(2) Simetria material:** O pré-requisito (1) vale para ambas as fases, N e N\*. A diferença aparece devido à simetria delas. O que difere as moléculas nemáticas das colestéricas é a quiralidade: moléculas quirais têm imagem espelhada diferente delas, e isto reflete diretamente na escolha de  $\mathbf{R}$ . O tipo de transformação necessária para a fase nemática é tal que  $\mathbf{R}$  simplesmente **preserve a distância**. Nos colestéricos, a quiralidade restringe  $\mathbf{R}$ , e somente transformações do tipo **rotação** são permitidas. Significa dizer que a simetria material das duas fases as coloca em diferentes **grupos ortogonais**. As transformações vetoriais que ditam a invariância do sistema de coordenadas da fase nemática e que preservam a distância, pertencem ao **grupo ortogonal**  $O(3)$ . Existe um subgrupo de  $O(3)$ , chamado **grupo especial ortogonal**<sup>5</sup>,  $SO(3)$  que contém somente os tensores de rotação. Sendo assim, procuramos uma  $f_e(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n})$  que satisfaça a Eq. (3.4), para  $\mathbf{R} \in G(3)$ , tal que

$$G(3) := \begin{cases} O(3), & \text{para N;} \\ SO(3), & \text{para N*}. \end{cases} \quad (3.5)$$

As definições e propriedades dos grupos ortogonais estão no Apêndice C. A correspondência entre  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  é consequência dos grupos de simetria  $G(3)$  [13], que também diz respeito ao próximo pré-requisito.

**(3) Paridade:** O fato de uma amostra  $\mathcal{A}$  de cristal líquido não ter nenhum tipo de polarização é a consequência experimental da correspondência entre  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ . Essa característica recai diretamente na variação espacial do diretor, e assim, procura-

<sup>5</sup>Do inglês, “special orthogonal group”.

mos uma densidade de energia elástica tal que

$$f_e(-\mathbf{n}, -\nabla\mathbf{n}) = f_e(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}). \quad (3.6)$$

Como a Eq. (3.6) é a densidade de energia de toda a amostra  $\mathcal{A}$ , a polarização resultante deve ser nula, e não necessariamente a polarização das moléculas individualmente [6].

**(4) Positiva definida:** Demos início à seção dizendo que o estado de mínima energia  $f = f_0 > 0$  de um cristal líquido ocorre quando todas as moléculas estão em sua orientação natural. O acréscimo de energia  $f_e$  devido a perturbações térmicas tira as moléculas da orientação natural e causa distorções no diretor,  $\nabla\mathbf{n}$ . Qualquer perturbação na orientação natural deve ser positiva, e assim a densidade de energia deve satisfazer

$$f_e(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}) \geq 0, \quad (3.7)$$

de modo tal que  $f > 0$  em qualquer situação.

O objetivo é encontrar uma função derivada da Eq. (3.2) que satisfaça os pré-requisitos (1)-(4). Existe um teorema proposto por Virga (Ref. [13], Teorema 2.28, página 102) que afirma que uma função escalar do tipo Eq. (3.2) satisfaz a igualdade Eq. (3.4) para todo  $\mathbf{R} \in SO(3)$  se, e somente se,<sup>6</sup>

$$\begin{aligned} f_e(\mathbf{n}, \mathbf{N}) = & \alpha_0 + \alpha_2 \mathbf{P}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{N} + \alpha_3 \mathbf{W}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{N} + \beta_1 [\mathbf{W}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{N}]^2 \\ & + \beta_2 [\mathbf{P}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{N}]^2 + \beta_3 [\mathbf{W}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{N}] [\mathbf{P}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{N}] \\ & + \beta_4 \mathbf{N} \cdot \mathbf{N} + \beta_5 \mathbf{P}(\mathbf{n}) \mathbf{N} \cdot \mathbf{N} \mathbf{P}(\mathbf{n}), \end{aligned} \quad (3.8)$$

quando admitimos  $\mathbf{N} \equiv \nabla\mathbf{n}$ ;  $\alpha_0, \alpha_2, \alpha_3$  e  $\beta_i$  ( $i = 1 - 5$ ) são escalares; e

$$\mathbf{P}(\mathbf{n}) := \mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}; \quad (3.9a)$$

$$\mathbf{W}(\mathbf{n})\mathbf{v} := \mathbf{n} \times \mathbf{v}, \quad \forall \mathbf{v} \in \mathbb{R}^3, \quad (3.9b)$$

tensores de segunda ordem e  $\mathbf{I}$  o tensor identidade. Ainda de acordo com [13], a Eq. (3.8) satisfaz a identidade Eq. (3.4) para  $\mathbf{R} \in O(3)$ , isto é, para a fase nemática, se  $\alpha_3 = \beta_3 = 0$ .

<sup>6</sup>Como  $SO(3)$  é um subgrupo de  $O(3)$ , o que é válido em  $SO(3)$ , é também válido em  $O(3)$ , apenas com algumas modificações.

Reescrevemos a Eq. (3.8) como função de  $\nabla \mathbf{n}$  no lugar de  $\mathbf{N}$ :

$$\begin{aligned} f_e(\mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) &= \alpha_0 + \alpha_2 [\mathbf{P}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n}] + \alpha_3 [\mathbf{W}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n}] + \beta_1 [\mathbf{W}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n}]^2 \\ &\quad + \beta_2 [\mathbf{P}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n}]^2 + \beta_3 [\mathbf{W}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n}] [\mathbf{P}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n}] \\ &\quad + \beta_4 [\nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n}] + \beta_5 [\mathbf{P}(\mathbf{n}) \nabla \mathbf{n}] \cdot [\nabla \mathbf{n} (\mathbf{P}(\mathbf{n}))], \end{aligned} \quad (3.10)$$

e analisamos cada um dos termos separadamente. Da definição Eq. (3.9a), verificamos que o produto com  $\nabla \mathbf{n}$  é tal que

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n} &= (\mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n} = \mathbf{I} \cdot \nabla \mathbf{n} - (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n} \\ &= \mathbf{I} \cdot \nabla \mathbf{n} - (\mathbf{n} \cdot \nabla)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}) = \mathbf{I} \cdot \nabla \mathbf{n} \\ &= \text{tr}[\nabla \mathbf{n}] = \text{div } \mathbf{n}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

no qual aplicamos a propriedade (vii) do Apêndice A sobre o traço dos tensores:  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \otimes \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d})$ , para todo  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d} \in \mathbb{R}^3$ .

Para o produto entre Eq. (3.9b) e  $\nabla \mathbf{n}$ , utilizamos uma generalização da propriedade entre o tensor antissimétrico e o vetor axial, como na Ref. [13]. Sejam dois tensores de segunda ordem antissimétricos,  $\mathbf{W}_1$  e  $\mathbf{W}_2$ , com vetores axiais associados  $\mathbf{w}_1$  e  $\mathbf{w}_2$ . Vale a seguinte relação entre eles:

$$\mathbf{W}_1 \cdot \mathbf{W}_2 = 2\mathbf{w}_1 \cdot \mathbf{w}_2.$$

O vetor associado a  $\mathbf{W}(\mathbf{n})$  é o próprio  $\mathbf{n}$ ; o vetor associado à parte antissimétrica de  $\nabla \mathbf{n}$  é  $(1/2)\text{curl } \mathbf{n}$ . Juntando ambos, encontramos

$$\mathbf{W}(\mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n} = \mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n}. \quad (3.12)$$

Na Eq. (3.12), também consideramos que o produto de  $\mathbf{W}(\mathbf{n})$  com a parte simétrica de  $\nabla \mathbf{n}$  é nulo. Temos ainda que

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{n}) \nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} \mathbf{P}(\mathbf{n}) &= [(\mathbf{I}(\nabla \mathbf{n}) - (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n})(\nabla \mathbf{n})) \cdot [(\nabla \mathbf{n})(\mathbf{I}) - (\nabla \mathbf{n})(\mathbf{n} \otimes \mathbf{n})] \\ &= [\nabla \mathbf{n} - \mathbf{n} \otimes (\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{n}] \cdot [\nabla \mathbf{n} - (\nabla \mathbf{n}) \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}] \\ &= \nabla \mathbf{n} \cdot [\nabla \mathbf{n} - (\nabla \mathbf{n}) \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}] \\ &= \nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} - (\nabla \mathbf{n}) \mathbf{n} \cdot (\nabla \mathbf{n}) \mathbf{n}. \end{aligned}$$

Dada a complexidade da igualdade acima, tratamos cada um dos termos do lado direito separadamente. Para o primeiro, definimos, conforme Eq. (A.8),

$$\mathbf{S} := \text{Sym}[\nabla \mathbf{n}]; \quad \mathbf{W} := \text{Skw}[\nabla \mathbf{n}],$$

as partes simétrica e antissimétrica da variação do diretor, respectivamente, de modo tal que  $\nabla \mathbf{n} = \mathbf{S} + \mathbf{W}$ . Sendo assim  $\nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{W} \cdot \mathbf{W}$ , e os termos cruzados se anulam. O traço dessa igualdade é

$$\text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] = \text{tr}[\mathbf{S}^2] + \text{tr}[\mathbf{W}^2];$$

como  $\text{tr}[\mathbf{S}^2] = \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}$  e  $\text{tr}[\mathbf{W}^2] = -\mathbf{W} \cdot \mathbf{W}$ , subtraímos uma igualdade da outra para eliminar  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}$ , isto é,

$$\nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} = \text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] + 2\mathbf{W} \cdot \mathbf{W}.$$

O vetor axial associado à parte antissimétrica de  $\nabla \mathbf{n}$  é  $(1/2)\text{curl } \mathbf{n}$ , o que implica

$$\nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} = \text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] + |\text{curl } \mathbf{n}|^2,$$

reescrito como

$$\nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} = \text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] + (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 + |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2, \quad (3.13)$$

quando separamos a magnitude do rotacional de  $\mathbf{n}$  nas partes paralela e perpendicular ao diretor. Por fim, analisamos o segundo termo de  $\mathbf{P}(\mathbf{n})\nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n}\mathbf{P}(\mathbf{n})$ . Já dividimos  $\nabla \mathbf{n}$  na parte simétrica e antissimétrica  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{W}$ , respectivamente. Escrevemos

$$(\nabla \mathbf{n})^T = \mathbf{S} - \mathbf{W},$$

o que leva a

$$\mathbf{S}\mathbf{n} = \mathbf{W}\mathbf{n},$$

quando recordamos que  $(\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{n} = 0$ , Eq. (B.6). Dessa maneira

$$(\nabla \mathbf{n})\mathbf{n} = (\mathbf{S} + \mathbf{W})\mathbf{n} = \mathbf{S}\mathbf{n} + \mathbf{W}\mathbf{n} = 2\mathbf{W}\mathbf{n}.$$

Como o vetor axial associado a  $\mathbf{W}$  é  $(1/2)\text{curl } \mathbf{n}$  e da Eq. (3.9b), escrevemos

$$(\nabla \mathbf{n})\mathbf{n} = \text{curl } \mathbf{n} \times \mathbf{n} = -\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n},$$

e, então,

$$|(\nabla \mathbf{n})\mathbf{n}|^2 = |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2. \quad (3.14)$$

Substituímos as Eqs. (3.13) e (3.14) e obtemos

$$\mathbf{P}(\mathbf{n})\nabla\mathbf{n}\cdot\nabla\mathbf{n}\mathbf{P}(\mathbf{n}) = \text{tr}[(\nabla\mathbf{n})^2] + (\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})^2. \quad (3.15)$$

Juntamos as Eqs. (3.11), (3.12), (3.13) e (3.15) e obtemos a seguinte expressão para  $f_e$ :

$$\begin{aligned} f_e(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}) &= \alpha_0 + [\alpha_2 + \beta_3(\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})] (\text{div}\mathbf{n}) + \alpha_3(\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n}) \\ &\quad + \beta_1(\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})^2 + \beta_2(\text{div}\mathbf{n})^2 \\ &\quad + \beta_4 [\text{tr}[(\nabla\mathbf{n})^2] + (\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})^2 + |\mathbf{n}\times\text{curl}\mathbf{n}|^2] \\ &\quad + \beta_5 [\text{tr}[(\nabla\mathbf{n})^2] + (\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})^2]. \end{aligned}$$

Definimos

$$\begin{aligned} \beta_1 &=: -k_4; \\ \beta_2 &=: k_1 - k_2 - k_4; \\ \beta_4 &=: k_3; \\ \beta_5 &=: k_2 + k_4 - k_3, \end{aligned}$$

e reescrevemos a energia da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} f_e(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}) &= \alpha_0 + [\alpha_2 + \beta_3(\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})] (\text{div}\mathbf{n}) + \alpha_3(\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n}) \\ &\quad + k_1(\text{div}\mathbf{n})^2 + k_2(\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})^2 + k_3|\mathbf{n}\times\text{curl}\mathbf{n}|^2 \\ &\quad + (k_2 + k_4) [\text{tr}[(\nabla\mathbf{n})^2] - (\text{div}\mathbf{n})^2]. \end{aligned}$$

A igualdade acima respeita o primeiro pré-requisito, porém falha no terceiro. Observamos que

$$f_e(-\mathbf{n}, -\nabla\mathbf{n}) - f_e(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}) = -2 [\alpha_2 + \beta_3(\mathbf{n}\cdot\text{curl}\mathbf{n})] (\text{div}\mathbf{n}).$$

Assim, precisamos fazer  $\alpha_2 = \beta_3 = 0$  para as duas fases. Para a fase nemática, admitimos que  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{e}_z$  é constante na orientação natural das moléculas. Isso implica em  $f_e = 0$  somente se  $\alpha_3 = 0$ .

O diretor da fase colestérica em sua orientação natural é

$$\mathbf{n} = \cos(q_0z + \phi)\mathbf{e}_x + \text{sen}(q_0z + \phi)\mathbf{e}_y,$$

com o eixo da hélice coincidindo com o eixo- $\mathbf{e}_z$ . A densidade de energia é nula para

a fase  $N^*$  quando

$$\alpha_3 = k_2 q_0 + \frac{\alpha_0}{q_0}.$$

Definimos então  $\alpha_0 := k_2(q_0)^2$ , e escrevemos a mesma densidade de energia para ambas as fases. Para os nemáticos, consideramos  $q_0 = 0$ , ou seja, que o passo é “infinito”.

Para finalizar, Frank chamou as constantes  $k_i$  ( $i = 1 - 3$ ) de  $\frac{1}{2}K_{ii}$  ( $i = 1 - 3$ ) e  $\frac{1}{2}K_{24}$  para  $k_4$  [12]. Daí, escrevemos a densidade de energia elástica como segue:

$$f_e(\mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = \frac{1}{2}K_{11}(\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}|\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 + \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\{\text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] - (\text{div } \mathbf{n})^2\}, \quad (3.16)$$

a menos de uma constante,  $\alpha_0 = K_{22}q_0$ , que pode ser tomada igual a zero e, mesmo assim, os quatro pré-requisitos são satisfeitos.

Os termos  $K_{ii}$  são as **constantes elásticas** de Frank, relacionadas com as distorções *splay*, *twist* e *bend*, discutidas no capítulo anterior, além do último termo relacionado à distorção **saddle-splay**. A ilustração a seguir, recuperada do capítulo anterior (Fig. 2.2), mostra o comportamento do diretor para as distorções *splay*, *twist* e *bend*.

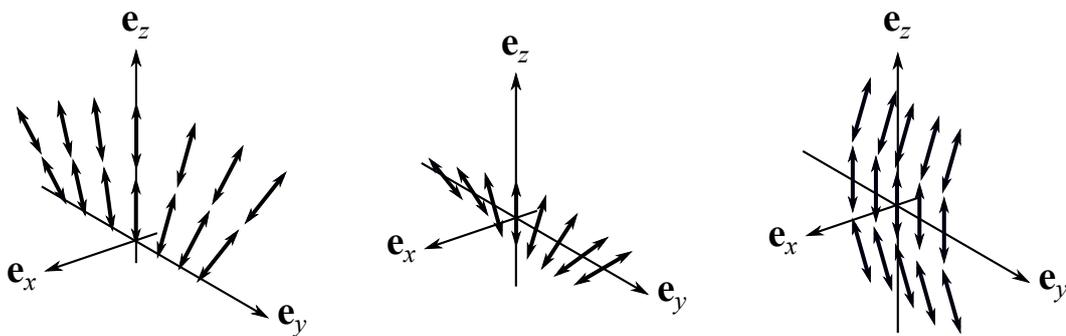


Figura 3.2: Distorções do tipo *splay*, *twist* e *bend*, representando as constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ , respectivamente.

Como a densidade de energia elástica tem dimensão de energia/volume, as constantes elásticas devem ter unidade de energia/comprimento (ou força); a maneira mais comum de encontrar as constantes é no sistema CGS – dinas (dyn) ao invés de newtons (N) do sistema internacional. A ordem de grandeza das constantes deve ser da ordem da energia de interação molecular, dividido pelo comprimento das moléculas. Para uma energia de interação  $\sim 1,4 \times 10^{-13}$  erg e dimensões moleculares  $\sim 14$  Å, teremos constantes elásticas  $K_{ii} \sim 10^{-6}$  dyn. De fato, é o comportamento

que ocorre para a fase nemática. Para o cristal líquido PAA, cuja fase nemática ocorre a 120 °C, os valores obtidos foram  $K_{11} = 0,7 \times 10^{-6}$  dyn;  $K_{22} = 0,43 \times 10^{-6}$  dyn;  $K_{33} = 1,7 \times 10^{-6}$  dyn [6].

O termo de *saddle-splay* merece uma descrição separada. Reescrevemos esse termo como

$$\text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] - (\text{div } \mathbf{n})^2 = \text{div}[(\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n} - \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n})].$$

Assim, ao calcular a energia total  $F$ , Eq. (3.1), os termos acima estão em  $\mathcal{S}$ , como consequência do teorema da divergência de Gauss: seja  $\mathbf{a}$  um campo vetorial qualquer. O teorema da divergência afirma que

$$\int_{\mathcal{V}} (\text{div } \mathbf{a}) \, dV = \oint_{\mathcal{S}} \mathbf{a} \cdot d\mathbf{s},$$

ou seja, a integral em  $\mathcal{V}$  da divergência de um campo vetorial é igual a superfície  $\mathcal{S}$  que delimita  $\mathcal{V}$ .

As constantes  $K_{ii}$  ( $i = 1 - 3$ ), ao calcular a energia total, estão em  $\mathcal{V}$ . Por ser uma energia de superfície, o termo de *saddle-splay* é difícil de ser obtido experimentalmente porque o tratamento que as paredes recebem impõe algum tipo de alinhamento às moléculas e elimina qualquer distorção em  $\mathcal{S}$ .

Como reportaram Barbero e Evangelista na Ref. [31], apesar das dificuldades em torno da constante de superfície, problemas variacionais envolvendo a densidade de energia de Frank (3.16) são bem-postos, ou seja, o número de equações é o mesmo que o número de variáveis a serem determinadas. O que não ocorre com outras constantes elásticas, como por exemplo, a constante de superfície  $K_{13}$ , proposta por J. Nehring e A. Saupe [56], em 1971, e que surge do desenvolvimento dos termos cruzados de segunda ordem. Problemas variacionais envolvendo a constante  $K_{13}$  sugerem descontinuidades em  $\mathcal{S}$ . Mencionamos esta constante apenas pelo papel histórico que ela desempenha na física dos cristais líquidos.

Apesar de bem aceita, a constante de *saddle-splay* não é unânime. Diversos autores preferem utilizar apenas as constantes  $K_{ii}$  ( $i = 1 - 3$ ) de  $\mathcal{V}$ , e “ignoram” possíveis distorções na superfície. Esta escolha está relacionada com os fatos já citados: (i) as paredes da amostra podem conter algum tipo de tratamento químico que anula distorções em  $\mathcal{S}$ ; (ii) dificuldades de medi-la experimentalmente; (iii) estimativas de que ela é algumas ordens de grandeza menor que as  $K_{ii}$  ( $i = 1 - 3$ ) [5]. Autores de trabalhos clássicos, como P. G. de Gennes [6] e P. Sheng [46], preferem omitir a

constante *saddle-splay*.

Finalmente, falamos sobre o quarto pré-requisito para  $f_e$ : a energia deve ser positiva definida. Para que a energia obedeça a Eq. (3.7), é necessário que as constantes elásticas estejam sujeitas a um tipo de vínculo. Temos  $f_e > 0$  se, e somente se,

$$2K_{11} \geq K_{22} + K_{24}; \quad K_{22} \geq |K_{24}|; \quad K_{33} \geq 0$$

para os nemáticos, e ainda

$$K_{22} + K_{24} = 0; \quad K_{11} \geq 0; \quad K_{22} \geq 0; \quad K_{33} \geq 0,$$

para os colestéricos. Os vínculos acima são as conhecidas **desigualdades de Ericksen** propostas por J. L. Ericksen em 1966 [16].

A energia elástica dos esméticos também tem relação com a Eq. (3.16). Obviamente, a simetria dos esméticos é muito maior que as fases N e N\*. Assim, a energia dos esméticos é muito mais restrita. Seja  $\mathbf{u}$  o vetor unitário perpendicular ao plano das camadas esméticas. A densidade de energia é dada em função de  $\mathbf{u}$  da seguinte forma:

$$f_{sm}(\mathbf{u}) = \frac{1}{2}B \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}K_{11} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), \quad (3.17)$$

Na equação acima, a constante  $B$  é chamada **módulo de compressão** das camadas, e  $K_{11}$  já é a conhecida constante para distorções do tipo *splay* [6, 26, 32]. Mostramos no capítulo anterior que as camadas da fase esmética também podem sofrer distorções do tipo *twist* e *bend*. Porém, como tais distorções aparecem devido a defeitos nas camadas, são energeticamente custosas e não podem ser consideradas perturbações em torno de um estado de mínima energia [32].

A seguir, mostramos por outros caminhos como chegar na energia de Frank. Os dois desenvolvimentos são importantes na construção das densidades de energia para a fase *twist-bend*.

### 3.3 Diferentes caminhos para a energia de Frank

Discutimos agora duas alternativas para a obtenção da densidade de energia de Frank para as fases nemáticas. No primeiro caso, o argumento é semelhante à construção anterior, mas nos valem dos tensores na notação cartesiana, desen-

volvidos nos apêndices, e que podem ser vistos com mais detalhes na Ref. [31]. O segundo utiliza argumentos da teoria do enxame, já discutida, e da teoria de Landau-de Gennes. Antes dessa derivação, porém, apresentamos uma breve explicação sobre a teoria de Landau para transições de segunda ordem, e como de Gennes estendeu o conceito para as transições de primeira ordem. Começamos pela notação cartesiana.

### 3.3.1 Energia de Frank pelos tensores cartesianos

A ideia de encontrar a densidade de energia das fases N e N\* por esse processo é semelhante ao apresentado na seção anterior. Trabalhamos novamente com o fato de que existem variações espaciais no diretor devido a algum tipo de perturbação – a princípio uma perturbação térmica. As componentes das distorções do diretor são escritas da seguinte maneira (conforme Eq. (B.2) do Apêndice B):

$$n_{i,j} := \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \neq 0.$$

Como a extensão da distorção é da ordem de grandeza do tamanho das moléculas, e portanto pequena em relação à amostra como um todo, consideramos  $|n_{i,j}| \ll 1$ , e assim podemos desenvolver a densidade de energia elástica em séries de Taylor em torno do estado de orientação natural:

$$f_e(n_i, n_{i,j}) = \frac{1}{1!} \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \Big|_0 n_{i,j} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \Big|_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots;$$

o sobrescrito “0” significa que  $f_e$  foi desenvolvida em torno de  $f_0$ . De maneira mais compacta, reescrevemos a expressão anterior como

$$f_e(n_i, n_{i,j}) = L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}, \quad (3.18)$$

quando definimos as distorções de  $f_e$  como

$$L_{ij} := \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \Big|_0; \quad K_{ijkl} := \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \Big|_0.$$

De acordo com a Ref. [57], tensores de ordem  $m$  no espaço  $M$ -dimensional possuem  $M^m$  componentes. Como  $\mathcal{A}$  é um espaço tridimensional,  $L_{ij}$  são  $3^2=9$  componentes, e  $K_{ijkl}$  são  $3^4=81$  componentes. Simplificamos os 90 termos de  $f_e$  pela definição das fases nemáticas e pelos pré-requisitos que a densidade de energia

deve obedecer. Para  $L_{ij}$ , dos 9 termos, apenas 3 são não nulos. Assim,

$$L_{ij} = Ln_k \varepsilon_{ijk} + M\delta_{ij} + Nn_i n_j;$$

$\varepsilon_{ijk}$  é o símbolo de Levi-Civita, definido em Eq. (A.9), e representa a parte anti-simétrica de  $L_{ij}$ , e  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker, Eq. (A.1), que, junto com o termo relacionado a  $N$ , representam a parte simétrica de  $L_{ij}$ .

Dos três termos apresentados para  $L_{ij}$ , apenas o primeiro é não nulo quando substituimos em  $f_e(n_i, n_{i,j})$ : fizemos  $M = 0$  devido a indistinguibilidade entre  $n_i$  e  $-n_i$ ; o termo que acompanha  $N$  é nulo porque  $n_i n_{i,j} = 0$ , conforme Eq. B.7. Finalmente, obtemos

$$L_{ij} n_{i,j} = Ln_k \varepsilon_{ijk} n_{i,k} = L(\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n}). \quad (3.19)$$

Os índices representam as componentes do tensor, e  $i, j = 1, 2, 3$ , para cada um dos eixos do sistema de coordenadas ( $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ ).

Das 81 componentes representadas por  $K_{ijkl}$ , apenas 10 são não nulas:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} = & K_0 n_i n_j n_k n_l + K_1 n_i n_j \delta_{kl} + K_2 \delta_{ij} n_k n_l \\ & + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K_4 n_i n_l \delta_{jk} + K_5 \delta_{il} n_j n_k \\ & + K_6 \delta_{ik} n_j n_l + K_7 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_8 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_9 \delta_{il} \delta_{jk}, \end{aligned}$$

pelas propriedades que esse tensor deve obedecer na construção de  $f_e$  [6, 13, 31]. Dessas dez, apenas quatro não se anulam ao substituirmos na Eq. (3.18):

$$K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = K_6 n_j n_{i,j} n_l n_{i,l} + K_7 n_{j,j} n_{l,l} + K_8 n_{k,j} n_{k,j} + K_9 n_{k,l} n_{l,k}. \quad (3.20)$$

Finalmente, definimos

$$\begin{aligned} K_7 + K_8 + K_9 & =: K_{11}; & K_8 & =: K_{22}; \\ K_6 + K_8 & =: K_{33}; & K_8 + K_9 & =: K_{22} + K_{24}, \end{aligned}$$

e escrevemos Eq. (3.18) como segue:

$$\begin{aligned} f_e(n_i, n_{i,j}) = & L(\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n}) + \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 \\ & + \frac{1}{2} K_{33} |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \text{div} [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) - (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n}]. \quad (3.21) \end{aligned}$$

O termo relacionado à constante  $L$  é o termo de quiralidade. Com uma escolha apropriada para  $L$ , escrevemos a Eq. (3.21) igual Eq. (3.16), a menos de uma

constante, que também omitimos por simplicidade:

$$f_e(\mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33} |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \text{div} [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) - (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n}], \quad (3.22)$$

da qual, tomando  $q_0 = 0$ , recuperamos a energia da fase nemática.

Assim como na seção anterior, a energia total das fases nemáticas confinadas em  $\mathcal{A}$  é dada por

$$F = \int_{\mathcal{A}} f(\mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) d\nu = \int_{\mathcal{A}} (f_0 + f_e) d\nu. \quad (3.23)$$

A principal vantagem na derivação da densidade de energia na representação dos tensores cartesianos é a facilidade em visualizar e manipular os tensores.

O próximo caso também é útil para compreender a derivação das energias para a fase  $N_{tb}$ . A densidade de energia proposta por Sheng na Ref. [46] é uma teoria de dois campos vetoriais sujeitos a um vínculo: um dos campos é o próprio diretor, e o outro é o parâmetro de ordem, variável na posição.

### 3.3.2 Teoria de Landau-de Gennes e a teoria do enxame

A teoria de Landau-de Gennes fornece energias para os cristais líquidos próximos à transição de fase nemática-isotrópica. Em 1937, Landau propôs sua teoria para transições de fase de segunda ordem. De maneira fenomenológica, a teoria afirma que energias próximas às transições de segunda ordem são dadas por uma série de potências do parâmetro de ordem relacionado à transição. De Gennes estende a teoria para transições de primeira ordem, comum na transição nemática-isotrópica.

Por um instante, recordemo-nos da teoria do enxame. Bose afirmou que um meio líquido-cristalino era formado por enxames nos quais as moléculas tinham uma direção preferencial, e a direção preferencial de um enxame não tinha interferência no enxame vizinho.

Vamos fazer o exercício de imaginar o comportamento dos cristais líquidos próximo à transição  $N-I$ , o que ilustramos da seguinte maneira.

Podemos apelar um bocado e dizer que, na transição de fases, encontramos enxames nos quais o diretor e os parâmetros de ordem são bem definidos. As grandezas

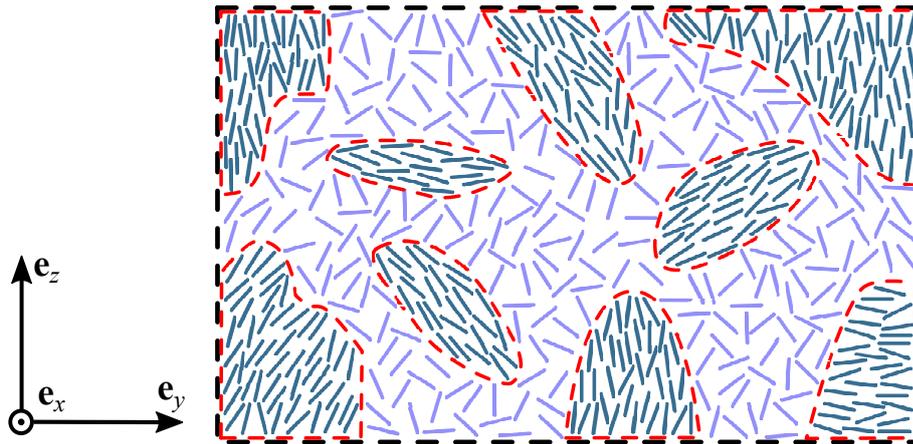


Figura 3.3: Transição de fase nemático-isotrópico. Os bastões mais escuros estão contidos nos enxames e ainda apresentam alguma orientação; os bastões mais claros estão aleatoriamente orientados, na fase isotrópica.

de interesse da fase são dependentes da posição:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r}); \quad S = S(\mathbf{r}); \quad \mathbf{Q} = \mathbf{Q}(\mathbf{r}).$$

Nosso objetivo foi desenvolver uma teoria semelhante à de Landau-de Gennes com as grandezas em função da posição. Antes de prosseguir, discorreremos sobre as teorias de Landau e de Landau-de Gennes.

A teoria de Landau afirma que a energia próximo a uma transição de segunda ordem, em um meio homogêneo, é dada em termos de potências do parâmetro de ordem do sistema,  $\sigma$ :

$$f(\sigma, T) = f_0(T) + \lambda(T)\sigma + \frac{1}{2}A(T)\sigma^2 + \frac{1}{3}B(T)\sigma^3 + \frac{1}{4}C(T)\sigma^4 + \dots$$

Nesse caso,  $\sigma$  pode ser qualquer parâmetro de ordem, como por exemplo, o número de átomos em determinada rede cristalina, ou a magnetização dos sítios de um material ferromagnético. Os parâmetros  $\lambda$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,... são definidos pela natureza do sistema. Para transições de segunda ordem, os termos de potências ímpares de  $\sigma$  devem ser nulos, e então  $\lambda = B = 0$ ; além disso, consideramos  $C$  constante em relação à temperatura, e  $A$  varia linearmente com a temperatura:

$$A(T) = a(T - T_c);$$

na expressão acima,  $a > 0$  e  $T_c$  é a temperatura crítica de transição. Assim, a

energia proposta por Landau para transições de segunda ordem é tal que

$$f(\sigma, T) = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_c)\sigma^2 + \frac{1}{4}C\sigma^4.$$

Para um meio não homogêneo, definimos o parâmetro de ordem como uma variável espacial,  $\sigma = \sigma(\mathbf{r})$ , e adicionar à energia os termos das derivadas espaciais do parâmetro de ordem. O único termo não nulo que aparece é proporcional a  $(\nabla\sigma)^2$ . Assim, a energia de Landau para um meio heterogêneo é tal que

$$f[\sigma(\mathbf{r}), T] = f_0[T] + \frac{1}{2}a(T - T_c)[\sigma(\mathbf{r})]^2 + \frac{1}{4}C[\sigma(\mathbf{r})]^4 + \frac{1}{2}D[\nabla\sigma(\mathbf{r})]^2,$$

para  $a, C, D > 0$ .

Como a transição nemática-isotrópica é de primeira ordem, de Gennes generalizou a energia de Landau. O princípio é semelhante: ele desenvolveu a energia livre série de potências do parâmetro de ordem, nesse caso o tensor  $\mathbf{Q}$ .

$$f(\mathbf{Q}, T) = f_0(T) + \frac{1}{2}A(T)|\mathbf{Q}|^2 + \frac{1}{3}B(T)|\mathbf{Q}|^3 + \frac{1}{4}C(T)|\mathbf{Q}|^4 + \dots, \quad (3.24)$$

para  $\mathbf{Q} := S(\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - (1/3)\mathbf{I})$ , e  $S := P_2[\langle \cos^2(\theta) \rangle]$ .

O parâmetro  $\mathbf{Q}$  escrito em termos de suas componentes é  $Q_{ij} := S[n_i n_j - (1/3)\delta_{ij}]$ . Substituímos na Eq. (3.24):

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}A(T)(Q_{ij}Q_{ji}) + \frac{1}{3}B(T)(Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki}) + \frac{1}{4}C(T)(Q_{ij}Q_{ji})^2.$$

Numa transição de primeira ordem,  $A(T)$  varia linearmente com a temperatura e  $B$  e  $C$  são constantes, ou seja,

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_c)(Q_{ij}Q_{ji}) + \frac{1}{3}B(Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki}) + \frac{1}{4}C(Q_{ij}Q_{ji})^2,$$

com  $a, B, C > 0$ . A expressão acima é a energia de Landau-de Gennes para as transições de primeira ordem em um meio homogêneo.

Na transição N-I notamos os enxames, descritos por  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ ,  $S(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{Q}(\mathbf{r})$  – veja Fig. 3.3. Escrevemos a energia de Landau-de Gennes para a fase isotrópica, quando  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}) = 0$ , admitindo que a energia dos enxames são flutuações que ocorrem abaixo de  $T_c$ . Construímos  $f$  para  $T \in ]T_c^*; T_c[$ , no qual a energia um mínimo relativo quando  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}) = 0$ . Assim

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_c^*)Q_{ij}Q_{ji} + \frac{1}{3}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{4} C_1 (Q_{ij} Q_{ji})^2 + \frac{1}{4} C_2 Q_{ij} Q_{jk} Q_{kl} Q_{li} \\
 & + \frac{1}{2} L_1 Q_{ij,k} Q_{ij,k} + \frac{1}{2} L_2 Q_{ij,i} Q_{kl,k}.
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Na Eq. (3.25),  $a > 0, B, C_1, C_2, L_1, L_2$  são constantes, com a única restrição de que  $a$  seja positiva. Os índices  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  representam os eixos de coordenadas do espaço ( $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ ). Os índices depois das vírgulas nos termos que acompanham as constantes  $L_1$  e  $L_2$  representam as derivadas com relação às  $i, k$ -ésimas coordenadas espaciais, respectivamente.

Os termos  $Q_{ij}$  que acompanham  $a, B, C_1$  e  $C_2$  são, respectivamente

$$Q_{ij} Q_{ji} = \frac{6}{4} S^2; \quad Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} = \frac{3}{4} S^3; \quad (Q_{ij} Q_{ji})^2 = \frac{9}{4} S^4; \quad Q_{ij} Q_{jk} Q_{kl} Q_{li} = \frac{9}{8} S^4,$$

com  $S = S(\mathbf{r})$ . O termo de  $L_1$  é

$$Q_{jk,i} Q_{jk,i} = \frac{9}{2} (S_{,i})^2 + \frac{9}{2} S^2 n_{j,i} n_{j,i};$$

Já o termo de  $L_2$  é tal que

$$\begin{aligned}
 Q_{ij,i} Q_{kj,k} &= \frac{1}{4} (S_{,i})^2 + \frac{3}{4} (n_i S_{,i})^2 + 3 (n_i S_{,i}) n_{k,k} + \frac{3}{2} (S_{,i}) n_k n_{i,k} \\
 &+ \frac{9}{4} S^2 n_{i,i} n_{k,k} + \frac{9}{4} S^2 n_i n_{j,i} n_k n_{j,k}.
 \end{aligned}$$

Reagrupamos os termos da Eq. (3.25) e os escrevemos de uma maneira mais conhecida:

$$\begin{aligned}
 f[\mathbf{n}, S; T] &= f_0[T] + \frac{3}{4} a (T - T_C^*) + \frac{1}{4} B(S)^3 + \frac{9}{16} C(S)^4 \\
 &+ \frac{3}{4} \left( L_1 + \frac{1}{6} L_2 \right) |\nabla S|^2 + \frac{3}{8} L_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla S)^2 \\
 &+ \frac{3}{2} L_2 (S) (\mathbf{n} \cdot \nabla S) (\text{div } \mathbf{n}) + \frac{3}{4} L_2 (S) (\nabla S \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}) \\
 &+ \frac{9}{4} (S)^2 \left\{ \left( L_1 + \frac{L_2}{2} \right) (\text{div } \mathbf{n})^2 + L_1 (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 \right. \\
 &\quad \left. + \left( L_1 + \frac{L_2}{2} \right) |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 - L_1 \text{div}[\mathbf{n}(\text{div } \mathbf{n}) - \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}] \right\},
 \end{aligned}$$

para  $C = C_1 + C_2/2$ . Separamos a densidade de energia em três partes: a parte devido à teoria de Landau-de Gennes; uma parte com variações espaciais de  $S$ ; uma parte com variações de  $\mathbf{n}$ , que se assemelha à densidade de Frank. Desta maneira

$$f[\mathbf{n}, S; T] = f_{\text{LDG}} + f_{\nabla S} + f_{\text{FI}},$$

com o sobrescrito LdG fazendo referência a Landau-de Gennes; o sobrescrito  $\nabla S$  referindo-se aos termos que dependem do diretor e das variações espaciais do parâmetro de ordem; o termo Fl fazendo referência a uma parte “Frank-like”, que se assemelha à densidade de Frank. A primeira parte fica

$$f_{\text{LdG}} = f_0[T] + \frac{3}{4}a(T - T_C^*) + \frac{1}{4}B(S)^3 + \frac{9}{16}C(S)^4,$$

já a segunda parte é

$$f_{\nabla S} = \frac{3}{4} \left( L_1 + \frac{L_2}{6} \right) |\nabla S|^2 + \frac{3}{8} L_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla S)^2 + \frac{3}{2} (S) L_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla S) (\text{div } \mathbf{n}) + \frac{3}{4} (S) L_2 (\nabla S \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n});$$

e, finalmente,

$$\begin{aligned} f_{\text{Fl}} = & \frac{9}{4} (S)^2 \left( L_1 + \frac{L_2}{2} \right) (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{9}{4} (S)^2 L_1 (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 \\ & + \frac{9}{4} (S)^2 \left( L_1 + \frac{L_2}{2} \right) |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 - \frac{9}{4} (S)^2 L_1 \text{div}[\mathbf{n}(\text{div } \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}], \end{aligned}$$

como a terceira parte.

A primeira comparação entre  $f_{\text{Fl}}$  e as  $f_e$  tem a ver com as constantes elásticas. Aqui, a energia das distorções do diretor apresenta duas constantes elásticas, a saber  $L_1$  e  $L_2$ , diferentemente da energia de Frank com quatro constantes elásticas. Consideramos  $2L_1 \geq L_2$  para  $f_{\text{Fl}}$  obedecer às desigualdades de Ericksen.

Essa maneira para obtermos a energia elástica é pouco usual. Afinal, fomos motivados por agumentos da teoria do enxame, que entrou em desuso no início da segunda metade do século passado, e pela energia de Landau-de Gennes. Infelizmente, a densidade de energia total sempre depende de  $f_{\text{LdG}}$  e  $f_{\nabla S}$ : não encontramos um limite para o qual elas se anulem de maneira tal que recuperamos unicamente a energia de Frank. A grande mensagem dessa construção foi que, para uma simetria mais complexa, encontramos a energia elástica foi usando dois campos vetoriais dependentes entre si. Usamos o mesmo tipo de construção para as energias da fase *twist-bend*, que apresentamos na sequência.

### 3.4 Energias com dois diretores para os *twist-bend*

No capítulo anterior, separamos a recente história da fase  $N_{\text{tb}}$  em dois momentos: os trabalhos teóricos e de simulação de Meyer, Dozov e Memmer foram os primeiros a respeito dos *twist-bend* [32, 41, 42]; depois a comprovação experimental com os

trabalhos de Cestari, Chen e Borshch e seus colaboradores [2, 38, 39].

Assim como aconteceu com os nemáticos, esméticos e colestéricos subdivididos por Friedel, o próximo passo foi refinar o entendimento sobre os  $N_{tb}$ , seja por novas verificações experimentais, procura por novos materiais, ou formulações teóricas. No campo da teoria, citamos, por exemplo, o trabalho de 2013 de S. M. Shamid e colaboradores [49], com um acoplamento entre o diretor e uma polarização, semelhante à proposta de Meyer; também o trabalho de E. I. Kats e V. V. Lebedev, de 2014, baseado em uma teoria do tipo Landau para a fase  $N_{tb}$  [58]; além do trabalho de C. Greco e colaboradores, com uma proposta teórica tipo Maier-Saupe [59], apenas para citar alguns. Cada um descreve matematicamente a fase  $N_{tb}$  à sua maneira, analisando diferentes aspectos do mesmo objeto.

Destacamos aqui outras duas teorias, construídas com **dois diretores**, a saber, o diretor da molécula

$$\mathbf{n}^{\pm} := \text{sen}(\vartheta_0) \cos(\pm\varphi) \mathbf{e}_x + \text{sen}(\vartheta_0) \text{sen}(\pm\varphi) \mathbf{e}_y + \cos(\vartheta_0) \mathbf{e}_z \quad (3.26)$$

e o eixo da hélice  $\mathbf{t} \equiv \mathbf{e}_z$ , sujeitos ao vínculo  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{t} = \cos(\vartheta_0)$ . Como já destacamos,  $\vartheta_0 \in ]0; \pi/2[$  é o ângulo de cone fixo e  $\varphi = \pm qz$  é o ângulo de giro ao redor de  $\mathbf{t}$ , com o módulo do vetor de onda  $|q| = 2\pi/p$  ligado ao passo. A escolha entre  $q$  ou  $-q$  indica o sentido que as moléculas giram em torno de  $\mathbf{t}$ . Por simplicidade, admitimos  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{n}^+$ ; para recuperar o outro sentido de giro, trocamos  $q$  por  $-q$ . O arranjo molecular da fase  $N_{tb}$  foi por nós ilustrado como a figura a seguir, recuperada parcialmente da Fig. 2.10.

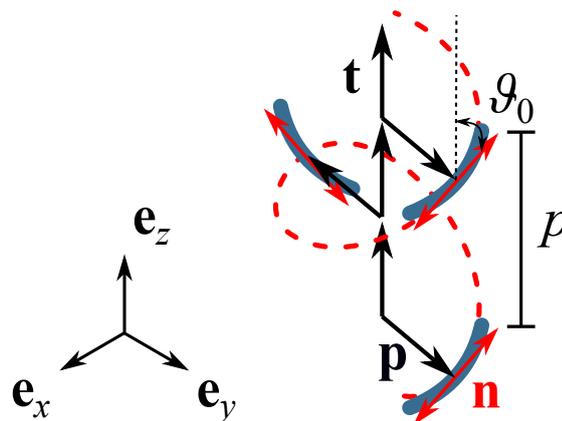


Figura 3.4: Reprodução da Fig. 2.10 do Capítulo 2. Representa a configuração molecular da fase nemática *twist-bend*. As moléculas também podem girar em torno de  $\mathbf{t}$  no outro sentido.

A primeira teoria para a fase  $N_{tb}$  que apresentamos aqui foi proposta por Barbero e colaboradores, e construída com termos lineares e de segunda ordem em torno

do estado não perturbado [47]. A segunda, proposta por Virga, parte do fato de a fase *twist-bend* ser de fato nemática, e considera somente os termos de segunda ordem em torno do estado não perturbado [48].

Chamamos ambas de teorias com dois diretores: a primeira, **energia com termos lineares**, e a segunda **energia com termos de segunda ordem**.

### 3.4.1 Energia com termos lineares da distorção

Para construir essa teoria, os autores admitiram que as moléculas curvadas da fase  $N_{tb}$  causam uma “perturbação” na orientação natural da fase nemática usual. O efeito induziria um campo vetorial  $\mathbf{t}$ . Como na fase nemática usual, a energia da orientação natural só depende do diretor, ou seja,  $f_0 = f_0(\mathbf{n})$ , e não das variações espaciais de  $\mathbf{n}$ . Escrevemos a energia da orientação natural em termos do acoplamento de  $\mathbf{n}$  com o campo  $\mathbf{t}$ :

$$f_0(\mathbf{n}) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \dots \quad (3.27)$$

Na expressão acima,  $f_1$  é o termo uniforme da fase nemática usual, e  $\eta$  é o termo de acoplamento entre os dois diretores [47]. Assim, como fizemos na seção anterior, o termo de energia elástica na representação dos tensores cartesianos é

$$f_{e1} = L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l}. \quad (3.28)$$

Agora, os tensores de segunda e quarta ordens contêm elementos de simetria de  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{n}$ . Assim,

$$L_{ij} = -\kappa_1 t_i n_j + \kappa_2 n_k \varepsilon_{ijk} + \kappa_3 \delta_{ij} n_k t_k,$$

e

$$\begin{aligned} K_{ijkl} = & K_6 \delta_{ik} n_j n_l + K_7 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_8 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_9 \delta_{il} \delta_{jk} \\ & + \mu_1 t_i n_j t_k n_l + \nu_1 t_i t_j t_k t_l + \frac{1}{2} \nu_2 (t_i t_j \delta_{kl} + \delta_{ij} t_k t_l) + \nu_3 t_i t_k \delta_{jl} \\ & + \nu_4 \frac{1}{2} (t_i t_l \delta_{jk} + \delta_{il} t_j t_k) + \nu_5 \delta_{ik} t_j t_l + \nu_6 t_i \varepsilon_{jkl}. \end{aligned}$$

Acima, os termos  $K_i$  ( $i = 6 - 9$ ) representam a simetria da fase nemática, e os outros aparecem do vínculo entre os dois diretores. De maneira análoga ao que fizemos para as fases N e  $N^*$  – pela notação cartesiana – encontramos a seguinte densi-

dade de energia para a fase  $N_{tb}$ :

$$\begin{aligned}
 f_{tb1}(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = & f_1 - \frac{1}{2} \eta (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 - \kappa_1 (\mathbf{t} \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}) + \kappa_2 (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) (\text{div } \mathbf{n}) \\
 & + \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 \\
 & + \frac{1}{2} K_{33} |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \text{div} [\mathbf{n} (\text{div } \mathbf{n}) - (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n}] \\
 & + \mu_1 (\mathbf{t} \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n})^2 + \nu_1 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_2 \mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) (\text{div } \mathbf{n}) + \nu_3 |\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})|^2 \\
 & + \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2 + \nu_5 \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n} + \nu_6 \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\text{curl } \mathbf{n}). \quad (3.29)
 \end{aligned}$$

Equação (3.29) é a densidade de energia para dois diretores sujeitos a um vínculo, e que contém termos de primeira e segunda ordens do desenvolvimento em torno do estado não perturbado, proposta na Ref. [47]. Dividimos os termos de  $f_{tb1}(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n})$  em quatro partes: (i) termos da orientação natural,  $f_1$  e  $\eta$ ; (ii) termos lineares da aproximação nemática,  $\kappa_i$  ( $i = 1-3$ ); (iii) termos semelhantes às constantes de Frank  $K_{ii}$  e  $K_{24}$ ; (iv) termos de segunda ordem que envolvem  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{n}$ ,  $\mu_1$  e  $\nu_j$  ( $j = 1-6$ ).

A fase  $N_{tb}$  aparece como um caso particular da Eq. (3.29). Ao substituirmos  $\mathbf{n}^\pm$ , mantendo  $\vartheta_0 \in ]0, 2\pi[$  constante, a maioria dos termos se anulam. A Ref. [47] propôs uma mudança de variáveis, chamando  $\text{sen}^2(\vartheta_0) = x$ , para reescrever a seguinte densidade de energia para a fase *twist-bend*:

$$f_{tb1}(x, q) = f_1 - \frac{1}{2} \eta (1-x)^2 - \kappa_2 q x + \frac{1}{2} K_{22} (q x)^2 + \frac{1}{2} K_{33} q^2 x (1-x) + \nu_4 q^2 x. \quad (3.30)$$

Para os valores extremos (i)  $x = 0$  ( $\vartheta_0 = 0$ ), ou seja,  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{t}$ , e (ii)  $x = 1$  ( $\vartheta_0 = \pi/2$ ), ou seja,  $\mathbf{n} \perp \mathbf{t}$ , recuperamos ainda as fases (i) nemática e (ii) colestérica [47]. Uma versão da Eq. (3.30) em termos do diretor  $\mathbf{n}$  aparece no trabalho de R. S. Zola e colaboradores [60].

A estabilidade da fase depende de que  $\kappa_2 > \sqrt{\eta(K_{33} - 2\nu_4)} = \kappa_c$ . Para  $\kappa_2 \leq \kappa_c$ , a interação molecular não é suficientemente forte para produzir um arranjo *twist-bend*. Como esses parâmetros dependem do material, isso explica o porquê de algumas moléculas formarem a fase e outras não. A única condição para as constantes tipo Frank é que  $K_{22} > K_{33}$ , o que significa que  $K_{33}$  não precisa ser necessariamente negativo. A energia Eq. (3.30) é minimizada para  $\pm q$  [47].

Devido a generalidade da Eq. (3.29), especulamos que ela também pode estabilizar uma possível fase *splay-bend*, por exemplo. Dois trabalhos de C. Meyer e colaboradores, Refs. [61, 62], afirmam que o estado de *splay-bend* pode ser uma “parede” que separam estados de *twist-bend* que giram em direções opostas, ou que separa a fase na transição  $N-N_{tb}$ . Uma densidade de energia para o estado de *splay-bend*

poderia ser obtida escolhendo um diretor apropriado e substituindo-o na Eq. (3.29).

### 3.4.2 Energia somente com termos de segunda ordem

Para construir a energia, o autor da Ref. [48] admite de partida a existência da fase  $N_{tb}$ . Assim, somente os termos de segunda ordem entram no desenvolvimento em torno do estado não perturbado. Essa energia é construída separadamente para cada um dos sentidos de giro do arranjo *twist-bend*. Define-se a **helicidade** da fase  $N_{tb}$  como o pseudoescalar<sup>7</sup>

$$h := \mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n};$$

o sinal de  $h$  nos dirá se estamos diante de uma situação com helicidade positiva ou negativa. A helicidade  $h$  aparece em diversos contextos da física, por exemplo, na hidrodinâmica [63], em casos magnéticos [64], e mesmo em cristais líquidos, como na Ref. [48]. Substituindo em  $h$  os diretores  $\mathbf{n}^\pm$  da Eq. (3.26), encontramos

$$h^\pm = \mp q \text{sen}^2(\vartheta_0),$$

ou seja, o diretor com sinal positivo (negativo) tem helicidade negativa (positiva). A teoria elástica foi construída inteiramente para  $\mathbf{n}^+ \equiv \mathbf{n}$ , ou seja, para a helicidade negativa, e depois mostramos o caso da helicidade positiva e a solução geral, envolvendo as duas helicidades.

Como na Seção 3.2, a energia elástica ocorre quando  $\nabla \mathbf{n} \neq \mathbf{0}$ . A variação espacial do diretor da Eq. (3.26) é

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{n} &= \text{sen}(\vartheta_0) \nabla [\cos(\varphi)] (\mathbf{e}_x \otimes \mathbf{e}_z) + \text{sen}(\vartheta_0) \nabla [\text{sen}(\varphi)] (\mathbf{e}_y \otimes \mathbf{e}_x) \\ &= -q \text{sen}(\vartheta_0) \text{sen}(\varphi) (\mathbf{e}_x \otimes \mathbf{e}_z) + q \text{sen}(\vartheta_0) \cos(\varphi) (\mathbf{e}_y \otimes \mathbf{e}_z) \\ \nabla \mathbf{n} &= q (\mathbf{e}_z \times \mathbf{n}) \otimes \mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Definimos uma distorção mais geral, para qualquer diretor em  $\mathcal{A}$ , sujeito a um vínculo com  $\mathbf{t}$ :

$$\mathbf{T} := q (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \otimes \mathbf{t}. \quad (3.32)$$

No estado não perturbado,  $\nabla \mathbf{n} = \mathbf{T}$ , ou seja, não há variações do diretor em qualquer

<sup>7</sup>Na Ref. [48], o autor define a helicidade como  $\eta$ . Para não haver confusão com o parâmetro  $\eta$  da seção anterior (por exemplo, como aparece na Eq. (3.29)), que define o acoplamento entre os diretores da fase *twist-bend*, mudamos a notação para  $h$ .

lugar de  $\mathcal{A}$ .

Havendo distorções do diretor, devemos descontá-la da orientação natural. Assim, a densidade de energia para a fase  $N_{tb}$  vem de

$$f_{tb2}^-(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{n} - \mathbf{T}) \cdot \mathbf{K}[\nabla \mathbf{n} - \mathbf{T}]. \quad (3.33)$$

$\mathbf{K}[\nabla \mathbf{n} - \mathbf{T}]$  é um tensor de quarta ordem simétrico, positivo definido e invariante sob rotações do diretor  $\mathbf{n}$ , escrito em termos da variação espacial do diretor em relação à orientação natural [13, 48]. O sobrescrito “-” indica a helicidade negativa.

O processo para escrever a energia é semelhante ao feito na Seção 3.2. O resultado final é tal que

$$\begin{aligned} f_{tb2}^-(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) &= \frac{1}{2}K_{11}(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{n} + q|\mathbf{t} \times \mathbf{n}|^2)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}K_{33}|\mathbf{n} \times \operatorname{curl} \mathbf{n} + q(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\mathbf{t} \times \mathbf{n})|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}K_{24}\{\operatorname{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] - (\operatorname{tr}[\nabla \mathbf{n}])^2\} - K_{24}q(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \cdot (\nabla \mathbf{n})^\top \mathbf{t}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Os termos  $K_{ii}$  ( $i = 1 - 3$ ) e  $K_{24}$  são constantes análogas às constantes de Frank e  $(\nabla \mathbf{n})^\top$  é o elemento transposto do tensor  $\nabla \mathbf{n}$  [48].

Para que Eq. (3.34) seja positiva definida, as constantes elásticas devem obedecer as desigualdades de Ericksen:

$$2K_{11} \geq K_{24}; \quad 2K_{22} \geq K_{24}; \quad K_{33} \geq 0; \quad K_{24} \geq 0, \quad (3.35)$$

A construção da densidade de energia para a helicidade positiva é semelhante. Substituímos  $q$  por  $-q$  e encontramos a energia para a helicidade positiva:

$$\begin{aligned} f_{tb2}^+(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) &= \frac{1}{2}K_{11}(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{n} - q|\mathbf{t} \times \mathbf{n}|^2)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}K_{33}|\mathbf{n} \times \operatorname{curl} \mathbf{n} - q(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\mathbf{t} \times \mathbf{n})|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}K_{24}\{\operatorname{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] - (\operatorname{tr}[\nabla \mathbf{n}])^2\} + K_{24}q(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \cdot (\nabla \mathbf{n})^\top \mathbf{t}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

também sujeita às mesmas desigualdades da Eq. (3.35).

Para finalizar, a Ref. [48] propôs a densidade de energia elástica total como no trabalho de L. Truskinovsky e G. Zanzotto [65]. A energia para um poço duplo, como é o caso da energia total com duas helicidades, dadas por funções convexas,

é

$$f_{\text{tb}2}(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = \min[f_{\text{tb}2}^-(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}), f_{\text{tb}2}^+(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n})]. \quad (3.37)$$

Na Eq. (3.37),  $\min[\bullet]$  representa o mínimo entre  $f_{\text{tb}2}^-$  e  $f_{\text{tb}2}^+$ . Outra possibilidade para a energia total é

$$f_{\text{tb}2}(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = \frac{1}{f_{\text{TB}}} f_{\text{tb}2}^-(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) f_{\text{tb}2}^+(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}), \quad (3.38)$$

para  $f_{\text{TB}} := (1/2) \sin^2(\vartheta_0) [K_{22} \sin^2(\vartheta_0) + K_{33} \cos^2(\vartheta_0)]$  [48]. A solução proposta em Eq. (3.37) é quadrática, porém não suave. A solução Eq. (3.38) é suave, porém de quarta ordem.

As densidades de energia que mostramos para a fase  $N_{\text{tb}}$  são as principais ferramentas do próximo capítulo. Antes de prosseguirmos, apresentamos outras propostas de energias locais para a fase.

## 3.5 Outras energias para a fase *twist-bend*

Além das teorias elásticas que mostramos anteriormente, existem outras propostas de energia locais para a fase *twist-bend*. Comentamos brevemente no capítulo anterior as teorias de Meyer e Dozov, nas quais o arranjo *twist-bend* era devido a polarização espontânea ou um termo de *bend* negativo, respectivamente. Apresentamos agora as duas teorias, baseando-nos nas construções matemáticas deste capítulo. Também mostramos uma terceira proposta, de Shamid e colaboradores, que tenta unir os dois argumentos anteriores.

### 3.5.1 Predição da fase *twist-bend* e polarização espontânea

Na Ref. [32], o argumento de Meyer é que as moléculas de cristais líquidos podem não apresentar uma simetria tão grande, a ponto de serem representadas por simples bastões. A forma das moléculas pode trazer algum tipo de polarização, como já discutimos no segundo capítulo.

As densidades de polarização paralela, perpendicular e total, respectivamente, de

uma região  $V$  contida em  $\mathcal{V}$  como, foram definidas por Meyer como

$$\mathbf{p}_{\parallel} := \frac{1}{V} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_{\parallel}(i); \quad \mathbf{p}_{\perp} := \frac{1}{V} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_{\perp}(i); \quad \mathbf{p} := \mathbf{p}_{\parallel} + \mathbf{p}_{\perp};$$

$\hat{\mathbf{p}}_{\parallel}$  ( $\hat{\mathbf{p}}_{\perp}$ ) é a polarização paralela (perpendicular) de uma molécula individual  $i$ , contida no volume  $V$ . Interações intermoleculares produzem uma polarização espontânea,  $\mathbf{p}^0$ .

Definimos quantidades que representam as distorções do tipo *splay*, *twist* e *bend*

$$\mathbf{s}_0 := \mathbf{n}(\text{div } \mathbf{n}); \quad t_0 := \mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n}; \quad \mathbf{b}_0 := \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}, \quad (3.39)$$

respectivamente, e então escrevemos a densidade de energia elástica em termos das distorções e das polarizações:

$$\begin{aligned} f = & \frac{1}{2} K_{11} (\mathbf{s}_0)^2 + \frac{1}{2} K_{22} (t_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{b}_0)^2 \\ & + \frac{1}{2} \alpha_1 (\mathbf{p}_{\parallel} - \mathbf{p}_{\parallel}^0)^2 + \frac{1}{2} \alpha_3 (\mathbf{p}_{\perp} - \mathbf{p}_{\perp}^0)^2 \\ & - a_1 (p_{\parallel} s_0) + a_3 (\mathbf{p}_{\perp} \cdot \mathbf{b}_0); \end{aligned} \quad (3.40)$$

as  $K_{ii}$  ( $i = 1-3$ ) são as constantes clássicas de Frank em  $\mathcal{V}$ ;  $\alpha_i$  ( $i = 1, 3$ ) são termos que representam acréscimos à  $f$  devido a efeitos de polarização e interações internas da molécula (efeitos estéricos); os termos  $a_i$  ( $i = 1, 3$ ) são devidos a efeitos de flexopolarização [32].

Apesar de a construção da energia depender do diretor e dos campos de polarização, ela é diferente das construções da seção anterior. Meyer construiu a teoria elástica para uma fase nemática para moléculas polares, e as configurações *splay-bend* e *twist-bend* seriam distorções tridimensionais dessa fase.

### 3.5.2 Energia de quarta ordem com o termo de *bend* negativo

A principal característica da teoria de Dozov é o fato de admitir a constante de *bend*,  $K_{33} < 0$  [41]. O termo de *bend* negativo produziria espontaneamente uma distorção deste tipo na amostra; porém este estado não é estável, como observou Meyer em 1978 [32]. Para que haja estabilidade na densidade de energia, o estado de puro *bend* deve se acoplar com as distorções de *splay* ou *twist*.

Do ponto de vista energético, o estado da orientação natural deixa de ser um mínimo local, como a teoria de Frank propôs, para ser um máximo local. Ocorre então

que a energia diminuiria indefinidamente ao passo que  $K_{33}$  decresce. Para que a energia fosse estabilizada, o autor acrescenta termos positivos de ordens superiores na densidade de energia. Outro problema que surge é a grande quantidade de “constantes elásticas” dos termos de quarta ordem que não se anulam, quando as propriedades de simetria são empregadas – da ordem de 10 constantes para os termos do desenvolvimento das variações do parâmetro de ordem  $\nabla(\nabla\mathbf{Q})$ , desconsiderando de antemão os termos de  $(\nabla\mathbf{Q})^2$  [41].

Para evitar a grande quantidade de parâmetros desconhecidos, Dozov limitou o desenvolvimento em quarta ordem para deformações unidimensionais, isto é, admitindo que  $\mathbf{n}$  é uniforme no plano- $\mathbf{e}_x\mathbf{e}_y$ . Assim, somente três termos permanecem não nulos, e a energia de Dozov é

$$f = \frac{1}{2}K_{11}(\mathbf{s}_0)^2 + \frac{1}{2}K_{22}(t_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{b}_0)^2 + \frac{1}{4}\{C_1[(n_k n_l)']^2 + 2C_2[(n_3 n_k)']^2 + C_3[((n_3)^2)']^2\}; \quad (3.41)$$

o sobrescrito  $' = d^2/dz^2$  é a segunda derivada em relação a  $z$  [41]. As constantes  $C_i > 0$  ( $i = 1 - 3$ ) são tais que  $f$  se torna estável para  $K_{33} < 0$ .

Dozov estimou dois parâmetros importantes na fase  $N_{tb}$ : o ângulo do cone  $\vartheta_0$  e o passo  $p$ . Os valores encontrados, como já mostramos no capítulo anterior, foram  $\vartheta_0 \approx 7^\circ$ , três vezes menor que  $\vartheta_0$  encontrado experimentalmente, e  $p \approx 240$  nm, 30 vezes maior do que o encontrado experimentalmente [2, 39].

Do ponto de vista matemático, como observou Dozov, não existe qualquer restrição para admitirmos  $K_{33} < 0$ . Porém, essa construção é conflitante com o que sabemos das fases nemáticas: (i)  $K_{33} < 0$  viola as desigualdades de Ericksen [13, 16, 46, 48]; (ii) a energia de Frank é construída como uma aproximação harmônica em torno do estado não distorcido, sem termos de quarta ordens. Essa divergência sobre termos de quarta ordens na teoria elástica também aparece na energia de Virga, Eq. (3.38) [48].

### 3.5.3 Energia de segunda ordem e moléculas ferroelétricas

A última proposta de teoria elástica que tratamos aqui é devida a Shamid e colaboradores [49]. Consideramos essa proposta como uma junção das teorias de Meyer e Dozov. Grosso modo, os autores se propõem a explicar  $K_{33} < 0$  de Dozov [41], usando argumentos da polarização molecular de Meyer [32].

A primeira parte dessa energia é análoga à de Frank. A segunda é devida à polarização espontânea, como a de Meyer. O termo de polarização é

$$f_{\text{pol}} := \frac{1}{2} \mu(\mathbf{p})^2,$$

semelhante ao termo de segunda ordem da energia de Landau-de Gennes. Assim,  $\mu = \mu'(T - T_0)$  e  $\mu_1 > 0$ . A terceira parte envolve o acoplamento da polarização com o termo de *bend*:

$$f_{\text{pb}} := -\lambda(\mathbf{p} \cdot \mathbf{b}_0).$$

Juntando os três termos, escrevemos a energia de Shamid e colaboradores para a fase  $N_{\text{tb}}$ :

$$f = \frac{1}{2} K_{11}(\mathbf{s}_0)^2 + \frac{1}{2} K_{22}(t_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33}(\mathbf{b}_0)^2 + \frac{1}{2} \mu(\mathbf{p})^2 - \lambda(\mathbf{p} \cdot \mathbf{b}_0). \quad (3.42)$$

$f$  é positiva se  $\mu$  for maior que um valor crítico  $\mu_c = \lambda^2 / K_{33}$ ; essa estabilidade de  $f$  também é escrita em termos da temperatura:

$$T > T_c = T_0 + \frac{\lambda^2}{\mu' K_{33}}.$$

Sempre que  $T > T_c$  a positividade da densidade de energia está garantida.

Podemos minimizar a energia para um *bend* fixo e escrevemos os parâmetros da fase proporcional ao coeficiente

$$e_3 = \frac{\lambda}{\mu'(T - T_0)};$$

assim,  $\mathbf{p} = e_3 \mathbf{b}_0$ . O termo  $e_3$  é chamado **coeficiente flexoelétrico**. Rearranjando os termos, escrevemos uma densidade de energia efetiva

$$f^{\text{eff}} = \frac{1}{2} K_{11}(\mathbf{s}_0)^2 + \frac{1}{2} K_{22}(t_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33}^{\text{eff}}(\mathbf{b}_0)^2. \quad (3.43)$$

com  $K_{33}^{\text{eff}} = K_{33} - \lambda^2 / \mu$ . O sobrescrito *eff* se refere aos termos efetivos.

A constante  $K_{33}$  é sempre positiva, ao contrário de  $K_{33}^{\text{eff}}$ , negativa para  $T < T_c$ , ou seja, no regime de temperatura da fase nemática *twist-bend*. Assim, os autores afirmaram que o termo de *bend* efetivo seria o mesmo  $K_{33}$  de Dozov [49].

### 3.6 Considerações finais

Dedicamos esse capítulo às teorias elásticas dos cristais líquidos termotrópicos. Iniciamos com a teoria do enxame, considerada a primeira representação matemática do comportamento líquido-cristalino. A seguir, apresentamos a teoria elástica de Frank, que trata das distorções das moléculas, provocadas por perturbações externas que modificam os parâmetros de ordem. A energia de Frank descreve as fases nemáticas – uniaxial e quiral – e possui uma extensão para as fases esmécticas. Derivamos a energia de três maneiras diferentes, para reforçar sua importância e para termos mais ferramentas quando apresentamos as teorias da fase *twist-bend*. Duas das derivações da energia de Frank se baseiam em uma “aproximação harmônica” para distorções em torno da energia do estado fundamental das fases, e a outra próxima da transição N–I. No último caso, a energia é contruída para perturbações em torno de um mínimo relativo e possui termos da energia de Landau-de Gennes, da variação do parâmetro de ordem e os parâmetros elásticos.

As teorias elásticas para a fase *twist-bend* são extensões da energia de Frank. Por exemplo, a proposta de Meyer era para a fase nemática com moléculas polares, a qual contém os termos de Frank e termos da polarização das moléculas. Dozov foi o primeiro a tratar o estado *twist-bend* como uma fase líquido-cristalina. Sua energia também foi construída com argumentos da energia de Frank, porém com o termo de *bend* negativo. Como o estado de puro *bend* não é estável, os acoplamentos *splay-bend* e *twist-bend* deveriam ocorrer. A condição  $K_{33} < 0$  exigiria termos de quarta ordem no desenvolvimento da energia elástica para que ela fosse positiva. A teoria de Shamid e colaboradores apresentou uma junção entre as teorias de Meyer e Dozov: foi construída com termos relacionados à polarização molecular e traz uma constante de *bend* efetiva, mantendo  $K_{33} > 0$  na fase nemática usual e  $K_{33}^{\text{eff}} < 0$  na fase *twist-bend*. Dessas três propostas, apenas a teoria de Shamid e colaboradores foi publicada após a descoberta da fase  $N_{\text{tb}}$ .

As teorias com dois diretores também foram publicadas depois da comprovação experimental da fase *twist-bend*. A teoria elástica de Barbero e colaboradores apresenta na energia do estado fundamental um termo de acoplamento entre  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{t}$ , além dos termos lineares e de segunda ordem entre os dois diretores, mais os termos tipo Frank somente para  $\mathbf{n}$ . A teoria de Virga contém somente termos de segunda ordem para  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{n}$ , e é escrita separadamente para cada uma das helicidades. A solução geral seria (i) de quarta ordem e suave ou (ii) de segunda ordem e não monótona. As teorias de Barbero e colaboradores e a de Virga são as que aplicamos o método de *coarse-graining* no próximo capítulo.

As cinco teorias elásticas para a fase *twist-bend* apresentadas aqui possuem particularidades que merecem nossos comentários. A mais antiga delas, de Meyer, não é uma teoria para a fase  $N_{tb}$ : ela é uma generalização de Frank para a fase nemática, que continha distorções tridimensionais do tipo *splay-bend* e *twist-bend*.

Dozov especulou a existência da fase  $N_{tb}$  e apresentou sua proposta teórica. A principal característica é o termo de *bend* negativo, supostamente gerado pela forma das moléculas e como elas interagem entre si. Ainda existe um grande debate sobre a possibilidade de  $K_{33} < 0$ ; já comentamos que  $K_{33} \rightarrow 0$  por valores positivos na transição  $N - N_{tb}$ , mas não podemos afirmar que ela muda de sinal na fase *twist-bend*.

Shamid e colaboradores propuseram uma teoria elástica semelhante a de Meyer, envolvendo termos de polarização. O termo de segunda ordem da polarização depende linearmente da temperatura, assim como se  $\mathbf{p}$  fosse um parâmetro de ordem para a teoria de Landau-de Gennes. Os autores também afirmam um *bend* efetivo seria responsável pela formação da fase.

Uma corrente diferente são as duas teorias construídas com o acoplamento entre o diretor e o eixo de hélice. Ambas admitiam que a média das polarizações é nula, isto é,  $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$ . A polarização foi deixada de lado e a energia elástica formulada em termos de  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{t}$ . Ambas as teorias também afirmaram que  $K_{33} > 0$ : a única restrição da teoria de Barbero e colaboradores é que  $K_{22} > K_{33}$ , e Virga afirmou que as constantes da fase *twist-bend* deveriam respeitar as desigualdades de Ericksen como as constantes da fase nemática uniaxial.

Como a escala do arranjo helicoidal da fase *twist-bend* é de nanômetros, é difícil detectar experimentalmente os parâmetros das energias citadas anteriormente. Certamente, para alguma situação específica existem dados que corroborem para a utilização delas, mas ainda não existe uma comprovação experimental definitiva. O método de *coarse-graining* propõe uma mudança de escala nas teorias elásticas do arranjo de hélice para as pseudocamadas, visto no experimento de FFTEM. Na sequência utilizamos o método nas teorias contruídas com os diretores  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{t}$ .

## 4 Teoria de *coarse-graining*

Chegamos à parte principal do nosso trabalho. Tudo o que mostramos até agora serve de material para este capítulo. Enfatizamos anteriormente duas teorias elásticas para a fase *twist-bend*, ambas construídas com os diretores  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{t}$ , limitadas pelo ângulo entre elas, e as comparamos com outras energias propostas, a fim de um melhor entendimento do que vem sendo feito para a fase nemática *twist-bend*. A primeira que trabalhamos nesse capítulo chamamos de teoria elástica com termos quadráticos; e a segunda com termos lineares e termos quadráticos. Vamos estender o conhecimento delas, aplicando-as um método que pode nos ajudar a compará-las com resultados experimentais.

Digamos que as energias apresentadas no capítulo anterior são **locais**, e aqui cabe uma explicação do conceito de local aplicado: lidamos até então com regiões da escala molecular, por meio do diretor molecular  $\mathbf{n}$  e do passo  $p$ , isto é, alguns nanômetros. O argumento para aplicarmos o método de *coarse-graining* é que desejamos uma densidade de energia em uma escala maior. Mais precisamente, as **mudanças de escala** promovidas pelo método de *coarse-graining* devem descrever o padrão formado na escala das **pseudocamadas**, apresentado no segundo capítulo, pelas imagens do FFTEM.

Antes de iniciarmos uma discussão sobre a teoria em si, cabe uma explicação sobre o termo *coarse-graining* e uma compreensão sobre a escala que iremos trabalhar. Traduzindo literalmente, o termo significa “**grosseiro**”. Para não ficar a impressão de que estamos fazendo uma “aproximação grosseira”, utilizamos o termo “mudança de escala” como a tradução. Do ponto de vista técnico, é o termo que mais se aproxima com a ideia por trás da teoria.

Uma amostra de cristal líquido na fase  $N_{tb}$ , analisada por meios ópticos, apresenta um **padrão de listras** semelhante aos encontrados nas fases esméticas. Esse padrão, mais os defeitos tipo cônicas focais e a transição de fases, levaram a uma primeira ideia de que as moléculas curvadas formavam um tipo de fase esmética [21]. Mais adiante, as moléculas começaram a chamar mais a atenção e diversos estu-

dos foram feitos, a fim de compreender o comportamento em escalas com ordens de grandeza menores: os trabalhos de Chen e Borshch e seus colaboradores apontam para o caráter helicoidal da fase na escala do passo, e as imagens do FFTEM mostram o padrão das pseudocamadas [2,39]. Verificamos, portanto, que a simetria da escala molecular é diferente da escala das pseudocamadas – a primeira maior que a segunda.

É o trabalho de P. K. Challa e colaboradores, o primeiro a utilizar a teoria *coarse-graining* para a fase  $N_{tb}$ , que adota o termo pseudocamadas – do inglês “*pseudolayers*” – para o padrão que aparece nas imagens do FFTEM, e que são perpendiculares ao padrão de listras na escala óptica. Os autores creditam a ondulações das pseudocamadas o aparecimento desse padrão de listras na escala “visível”. A ilustração a seguir, retirada da Ref. [45], mostra o padrão de listras óptico para dois tipos de cristal líquido e um esquema para designar as ondulações nas pseudocamadas.

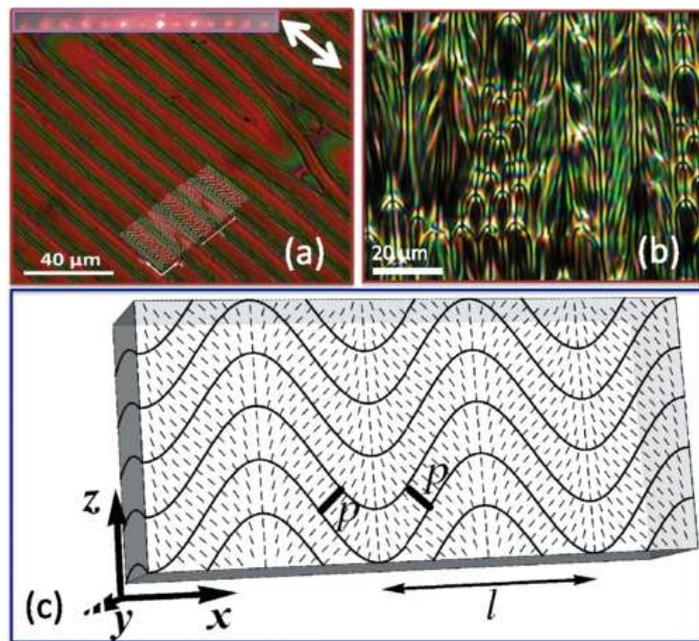


Figura 4.1: Padrão de listras da escala visível para os compostos (a) KA(0.2); (b) CB7CB; O quadro acima da figura (a) indica o padrão de difração obtido e a seta branca indica o alinhamento das paredes da amostra; (c) representação esquemática da parte em branco da figura (a), mostrando como a ondulação das pseudocamadas forma o padrão de listras; em (c),  $p$  representa o passo, ou a largura das pseudocamadas, e  $l$  o período de ondulação. A referência e a imagem podem ser encontrados *online* na página do Artigo.

A Fig. 4.1 apresenta o padrão de listras para os compostos (a) KA(0.2) e (b) CB7CB. O composto KA(0.2) é formado por seis dímeros diferentes, sendo um deles, chamado CBF9CBF, o responsável por induzir a fase *twist-bend*. Detalhes sobre as

substâncias do KA(0.2) são encontrados na Ref. [66]. O padrão de listras do CB7CB é mais complexo: note que além das típicas listras, também existem arcos oriundos das cônicas focais, classes de defeitos típico de fases (pseudo)moduladas. O quadro branco em (a) aparece aumentado em (c), mostra comportamento das pseudocamadas em relação ao padrão de listras da fase  $N_{tb}$  [45]. A autorização da editora do artigo e de um dos autores se encontra no Apêndice D.

Existem dois padrões na fase *twist-bend* em escalas maiores que a molecular ( $\sim 10^{-9}$ m). O primeiro, seguindo a nomenclatura de Challa e colaboradores são as pseudocamadas [45]. As pseudocamadas foram detectadas experimentalmente pela técnica de FFTEM e está na escala das dezenas ou centenas de nanômetros ( $\sim 10^{-8}$ - $10^{-7}$ m). O segundo é o padrão de listras de fases moduladas; este aparece na escala das dezenas de micrômetros – na Fig. 4.1 as imagens possuem escala de 20 e 40 micrômetros ( $\sim 10^{-5}$ m). Aqui, o método de *coarse-graining* promoveu a mudança da escala molecular para a escala das pseudocamadas. A ilustração a seguir indica como apresentam-se a escala molecular e a das pseudocamadas.

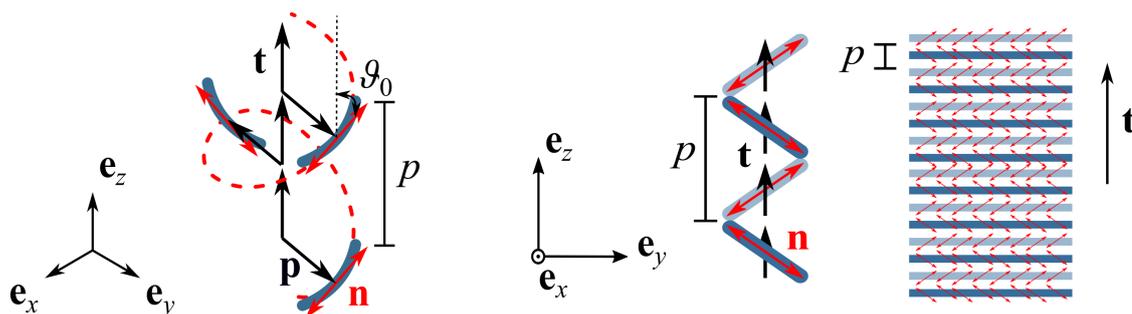


Figura 4.2: Representação das pseudocamadas. As duas primeiras mostram o arranjo molecular, em duas perspectivas, da ordem de grandeza do passo  $p$ . A terceira mostra a formação das pseudocamadas para uma grande quantidade de moléculas, e pode ser pensado como – pelo menos – uma ordem de grandeza maior que o passo.

Na tentativa de demonstrar as pseudocamadas, saímos da imagem em uma perspectiva tridimensional do arranjo de hélice das moléculas, para mostrarmos o mesmo comportamento em uma forma bidimensional. As moléculas mais claras na gravura estão ao fundo e também fazem um ângulo com o eixo de hélice  $t$ . Em uma escala diferente, como na última gravura, diversas moléculas ao redor do **campo vetorial**  $t$  formam as pseudocamadas. Dadas as proporções, podemos fazer um paralelo entre as Figs. 4.2 e 2.8, a última reproduzida da Ref. [42], de Memmer.

A técnica de *coarse-graining*, ou **mudança de escala**, foi utilizada anteriormente na física dos cristais líquidos para descrever o padrão modulado da fase colestérica. Trabalhos nesse sentido aparecem inicialmente na década de 1970 [6, 67, 68],

porém o trabalho que seguimos como guia é mais recente, de 2011. L. Razihovsky e T. C. Lubensky desenvolvem a teoria de mudança de escala para uma fase coes-térica, que passa a ser tratada como uma fase esmética não linear [69].

Para compreender o que é feito, é conveniente apresentar o método de *coarse-graining* no ponto de vista das transições de fase e parâmetros de ordem. Para isso, recorreremos ao que nos foi dito na Ref. [70], por P. M. Chaikin e T. C. Lubensky, em 1995.

Imaginamos um sistema com incontáveis partículas, cada uma posicionada em  $\mathbf{x}_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) em um dado sistema de coordenadas  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ . Calcular as grandezas físicas de interesse para cada uma das partículas é uma tarefa impossível – deveríamos levar em conta parâmetros mecânicos, termodinâmicos, elétricos e magnéticos e quânticos de cada uma das moléculas. O método de *coarse-graining* agiria como a teoria de Landau, baseando-se inteiramente no parâmetro de ordem, que varia no espaço. Consideramos que cada partícula tem um parâmetro de ordem dado por  $\sigma(\mathbf{x}_i)$ , que basicamente nos revela o quanto esta partícula está fora do estado fundamental.

Divide-se o sistema em várias regiões com algumas ordens de grandeza maiores que as dimensões das moléculas e/ou espaçamento intermolecular. Para esta região, centrada em  $\mathbf{r}$ , o parâmetro de ordem é tal que  $\tilde{\sigma}(\mathbf{r}) = \langle \sigma(\mathbf{x}_i) \rangle$ , ou seja, uma média estatística do parâmetro de ordem de cada partícula contida nesta região [70].

Para ilustrar o contexto do *coarse-graining* no universo dos cristais líquidos, vamos supor que desejamos medir o parâmetro de ordem escalar  $S$  de cada uma das moléculas de uma amostra  $\mathcal{A}$ . Novamente, como existem incontáveis moléculas, subdividimos a amostra em diversas regiões em uma escala maior que o comprimento molecular  $e$ , para cada uma dessas regiões, calculamos o parâmetro de ordem  $\tilde{S} = \langle S \rangle$ , da região. Assim, fizemos uma **mudança de escala** e os parâmetros físicos de nosso interesse foram detectados em uma escala “visível”, e não “local”.

Obviamente, ao mudarmos a escala, perdemos informações do nível molecular e trabalhamos apenas com o valor médio das grandezas de interesse. Do ponto de vista da fase  $N_{tb}$ , deixamos de lado o comportamento exótico das moléculas curvadas, que giram em torno do eixo óptico em dois sentidos, e ficamos somente com o padrão das pseudocamadas.

Dividimos o capítulo da seguinte maneira. A primeira seção trata do desenvolvimento da teoria de *coarse-graining*, e foi baseada no trabalho de Radzihovsky e Lubensky [69]. A seguir, nas segunda e terceira seções, aplicamos a metodolo-

gia às densidades de energia locais para a fase *twist-bend* propostas por E. G. Virga [48] e G. Barbero e colaboradores [47]. A versão *coarse-grained* da densidade de energia da Ref. [48], publicada na Ref. [1], foi por nós derivada parcialmente durante o período de doutorado sanduíche, sob a supervisão de Virga. Já a versão da energia da Ref. [47], com a extensão da energia da Ref. [60], é totalmente inédita, e os primeiros resultados são apresentados aqui. Na quarta seção, apresentamos brevemente outras teorias de mudanças de escala e como elas diferem das teorias por nós desenvolvidas. Finalmente, concluímos o capítulo com algumas observações relacionadas ao trabalho desenvolvido.

## 4.1 Fundamentos: “do colestérico ao esmétrico”

Os autores da Ref. [71] mostraram que ao analisarmos a energia da fase colestérica em uma escala muito maior que o passo, podemos representá-la como a energia da fase esmétrica. Do ponto de vista mais técnico, ao sair da energia na fase colestérica, governada pelo grupo de simetria ortogonal – mais precisamente, o grupo  $SO(3)$  –, existe uma quebra de simetria e a energia na mudança de escala passa a ser governada pelo grupo unitário  $U(1)$ . Essa quebra de simetria emitiria um **fônon esmétrico**. Para a fase *twist-bend*, não entramos no mérito da quebra de simetria e emissões de fônons; o método de *coarse-graining* é puramente uma ferramenta matemática para promover a mudança de escala. O leitor mais interessado deve consultar as Refs. [70–72].

A seção “do colestérico ao esmétrico”<sup>1</sup> da Ref. [71], mostra como promover a mudança de escala e como reescrever a energia da fase  $N^*$  como a energia da fase  $SmA$ . A densidade de energia para a fase colestérica<sup>2</sup> é a mesma que derivamos no começo do capítulo passado, Eq. (3.16):

$$f_{\text{col}} = \frac{1}{2}K_{11}(\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}|\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2; \quad (4.1)$$

para uma fase colestérica típica, o diretor é tal que

$$\mathbf{n} = \cos(q_0 z + \phi)\mathbf{e}_x + \text{sen}(q_0 z + \phi)\mathbf{e}_y,$$

com o eixo de hélice na direção do eixo- $\mathbf{e}_z$ . Simplificamos a Eq. (4.1) com uma **aproximação isotrópica** ou **aproximação de uma constante**, na qual  $K_{11} = K_{22} =$

<sup>1</sup>Tradução direta do autor de “From a cholesteric to a smectic”, Seção II da Ref. [71].

<sup>2</sup>Para a fase  $N^*$ , as desigualdades de Ericksen afirmam que  $K_{22} + K_{24} = 0$  [13, 16].

$K_{33} = K$ :

$$f = \frac{1}{2}K [|\nabla \mathbf{n}|^2 + 2q_0(\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n}) + (q_0)^2]. \quad (4.2)$$

O método de *coarse-graining* foi aplicado na Eq. (4.2). Agora, precisamos encontrar o mais geral dos diretores que represente esse novo estado da fase coles-térica. A consideração mais importante para o novo diretor é que ele seja **móvel no espaço**, e, por isso, ele é dado em um sistema de coordenadas móvel ( $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ ), ou seja

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)\mathbf{e}_1 + \text{sen}(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)\mathbf{e}_2; \quad (4.3)$$

o ângulo de fase  $\chi$  foi relacionado ao “fônon esmético”, citado anteriormente. O próximo passo foi substituir Eq. (4.3) em Eq. (4.2), e, para isso, calculamos a deformação espacial do diretor:

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{n} &= -\text{sen}(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)[\nabla(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi) \otimes \mathbf{e}_1 + \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)(\nabla \mathbf{e}_1) \\ &\quad + \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)[\nabla(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi) \otimes \mathbf{e}_2 + \text{sen}(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)(\nabla \mathbf{e}_1) \\ &= [q_0 + \nabla \chi][-\text{sen}(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)(\nabla \mathbf{r} \otimes \mathbf{e}_1) + \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)(\nabla \mathbf{r} \otimes \mathbf{e}_2)] \\ &\quad + \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)(\nabla \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \chi)(\nabla \mathbf{e}_2). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Quando substituimos a Eq. (4.4) em Eq. (4.2), e eliminamos os termos oscilatórios e constantes, que se anulam ao calcularmos a média espacial, obtemos a seguinte expressão para a energia média:

$$\langle f \rangle = \frac{K}{2} [\nabla \chi + \mathbf{a} + \mathbf{q}_0 + q_0 \mathbf{e}_3]^2 + \frac{K}{4} [\mathbf{c}_1 + q_0 \mathbf{e}_2]^2 + \frac{K}{4} [\mathbf{c}_2 - q_0 \mathbf{e}_1]^2. \quad (4.5)$$

Os termos  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}_1$  e  $\mathbf{c}_2$  são os **conectores de spin**<sup>3</sup>, descritos em termos dos elementos da base ( $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ ), mais a variação espacial  $\nabla \mathbf{e}_3$ , e são tais que

$$\mathbf{a} = \mathbf{e}_2 \cdot \nabla \mathbf{e}_1; \quad \mathbf{c}_1 = -\mathbf{e}_1 \cdot \nabla \mathbf{e}_3; \quad \mathbf{c}_2 = -\mathbf{e}_2 \cdot \nabla \mathbf{e}_3.$$

Os conectores de *spin* foram responsáveis pelas simplificações da energia média. Nas versões *coarse-grained* das energias da fase  $N_{\text{tb}}$ , os conectores são diferentes.

Na ausência de descontinuidades do diretor na amostra, tomamos  $(\text{curl } \mathbf{a}) = 0$ , para escrevemos  $\mathbf{a}$  como o gradiente de um campo escalar, isto é,  $\mathbf{a} = \nabla \phi(\mathbf{r})$ . Ao aplicarmos a mudança<sup>4</sup>  $\chi(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}) \rightarrow \chi(\mathbf{r})$ , mostramos que  $\mathbf{q}_0 = q_0 \mathbf{e}_3 = q_0 \mathbf{e}_z$  é o mesmo nos

<sup>3</sup>Do inglês, “*spin connectors*”, como aparecem nas Ref. [1, 71].

<sup>4</sup>Na Ref. [71], esta é uma **mudança de gauge**; porém, não nos aprofundamos em argumentos matemáticos que não usamos na sequência. Aqui, ela é apenas uma **mudança de variável**.

sistemas de coordenadas móvel e fixo; definimos  $\chi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})$  como o fônon esmético, e simplificamos a Eq. (4.5) da seguinte forma:

$$\langle f \rangle = \frac{K(q_0)^2}{2} [\nabla u + \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_z]^2 + \frac{K}{4} [(\mathbf{c}_1)^2 + (\mathbf{c}_2)^2] + \frac{Kq_0}{2} [\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{e}_2 - \mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{e}_1]. \quad (4.6)$$

Do ponto de vista mais prático, a “mudança de escala” se deu na construção da Eq. (4.6), na qual representamos o diretor da fase  $N^*$  em uma base móvel de  $\mathcal{V}$ .

Por fim, consideramos que as distorções na fase colestérica são também pequenas perturbações na fase esmética. Com isso, minimizamos a Eq. (4.6) e encontramos

$$F_{CG} \approx \frac{1}{2} B \left[ \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{1}{2} (\nabla u)^2 \right]^2 + \frac{1}{4} K \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right]^2, \quad (4.7)$$

que se assemelha à energia elástica da fase esmética [6, 26, 32]:

$$f_{Sm}(\mathbf{u}) = \frac{1}{2} B \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{11} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right).$$

A Eq. (4.7) contém termos não lineares na expressão da densidade de energia, diferentemente de  $f_{Sm}$  acima. É importante lembrar que  $F_{CG}$  é uma versão *coarse-grained* da energia para uma fase **colestérica**, escrita na forma da energia esmética; já  $f_{Sm}$  é puramente **esmética**. Na Eq. (4.7), a constante  $B$  é análoga ao módulo de compressão das camadas e  $K$  é a constante na aproximação isotrópica [71].

## 4.2 Aplicação à fase nemática *twist-bend*

Utilizamos a construção anterior para promover a mudança de escala às energias da fase  $N_{tb}$  com dois diretores. Primeiramente, apresentamos os termos em comum entre as duas energias e nas próximas seções mostramos o que é próprio de cada um dos formalismos.

Desejamos sair da escala das moléculas para o padrão das pseudocamadas da fase *twist-bend*. Trocamos o conhecimento local de  $\mathbf{n}$  pelo conhecimento “global” de  $\mathbf{t}$ , que é detectado experimentalmente. O diretor da fase  $N_{tb}$  é tal que [Eq. (3.26)]

$$\mathbf{n} = \text{sen}(\vartheta_0) \cos(\varphi) \mathbf{e}_x + \text{sen}(\vartheta_0) \text{sen}(\varphi) \mathbf{e}_y + \cos(\vartheta_0) \mathbf{e}_z.$$

Promovemos a mudança de escala somente para  $\mathbf{n}^+ \equiv \mathbf{n}$ . Quando houver necessidade, mudamos para  $\mathbf{n}^-$ . O próximo passo é escrever  $\mathbf{n}$  em um sistema de coorde-

nadas móvel:

$$\mathbf{n} = \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) \mathbf{e}_1 + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) \mathbf{e}_2 + \cos(\vartheta) \mathbf{t}. \quad (4.8)$$

Para que Eq. (4.8) seja o mais geral possível, os elementos da base  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{t})$  variam no espaço – agora quem assume o lugar do eixo de hélice no sistema de coordenadas móvel é o próprio  $\mathbf{t}$  –, além dos ângulos de cone  $\vartheta \in ]0, \pi/2[$  e de giro  $\varphi \in [0, 2\pi[$ . Verificamos experimentalmente que  $\vartheta_0 \approx 20^\circ$  é o **ângulo ótimo** para o qual a fase *twist-bend* é estável [2, 39]. Assim, admitimos que  $\vartheta$  varia em torno de  $\vartheta_0$ .

Agora, os parâmetros de interesse variam espacialmente: os campos  $\mathbf{t}$ ,  $\vartheta$  e  $\varphi$ . O ângulo de giro é um termo oscilatório e o eliminamos ao calcular as médias das energias. Assim, após a mudança de escala, encontramos energias em termos de  $\vartheta$  e  $\mathbf{t}$ .

O processo é similar ao da Ref. [71], porém agora não é mais válido o argumento de levar “do colestérico para o esmétrico”: saímos de uma fase **nemática twist-bend** para uma fase **nemática twist-bend**, escrita em termos de outros parâmetros. Como dissemos na Ref. [1], a versão *coarse-grained* das energias locais descrevem uma **fase nemática aumentada**.

O processo de *coarse-graining* que seguimos consiste em três passos [1]:

- (i) Admitimos que  $\vartheta$  e  $\mathbf{t}$  são dados, mas não são uniformes no espaço – afinal são as distorções deles que nos levarão às novas energias;
- (ii) Calculamos a média das energias para valores muito maiores que o passo  $p$  – isto significa calcular a média sobre  $\varphi$ ;
- (iii) Minimizamos a energia média encontrada em (ii) em termos das componentes das variações espaciais de  $\varphi$ .

O campo  $\varphi \sim p^{-1}$  varia muito rapidamente se comparado com  $\mathbf{t}$  e  $\vartheta$ . Para regiões muito maiores que o passo, consideramos então somente a média de  $\varphi$ . Por outro lado, apesar de  $\varphi$  ser um **campo rápido**, sua variação espacial é limitada, e a média  $\langle \nabla \varphi \rangle$  tem variação da mesma ordem que  $\mathbf{t}$  e  $\vartheta$ . De fato, na escala molecular, temos  $\nabla \varphi = q\mathbf{t}$  [73].

O primeiro passo foi calcular a variação espacial do diretor Eq. (4.8):

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{n} = & \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) (\nabla \mathbf{e}_1) + \cos(\vartheta) \text{sen}(\varphi) (\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \vartheta) - \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) (\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi) \\ & + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) (\nabla \mathbf{e}_2) + \cos(\vartheta) \text{sen}(\varphi) (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \vartheta) + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi) \end{aligned}$$

$$+ \cos(\vartheta)(\nabla \mathbf{t}) - \sin(\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \nabla \vartheta).$$

Reescrevemos  $\nabla \mathbf{n}$  em uma forma mais compacta

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{n} = & -\sin(\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \nabla \vartheta) + \cos(\vartheta) [\cos(\varphi)\mathbf{e}_1 + \sin(\varphi)\mathbf{e}_2] \otimes \nabla \vartheta \\ & - \cos(\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \otimes \nabla \varphi \\ & + \sin(\vartheta)\mathbf{t} \otimes [\cos(\varphi)\mathbf{c}_1 + \sin(\varphi)\mathbf{c}_2], \end{aligned} \quad (4.9)$$

com o auxílio dos **conectores de spin**  $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ , dos quais obtemos

$$\nabla \mathbf{e}_1 = \mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1; \quad \nabla \mathbf{e}_2 = \mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2; \quad \nabla \mathbf{t} = -\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 - \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2.$$

Assim como no começo da seção, os conectores de *spin* são determinados unicamente por  $\mathbf{t}$ ,  $\nabla \mathbf{t}$  e o par  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ . Tratamos os conectores unicamente como uma **ferramenta matemática**, usados para encontrar as energias da fase  $N_{tb}$  em diferente escala [1, 71].

Verificamos no capítulo anterior e no Apêndice B que a maneira mais simples de encontrar a divergência e o rotacional de  $\mathbf{n}$  é por meio de operações  $\nabla \mathbf{n}$ . A divergência de  $\mathbf{n}$  é tal que

$$\text{div } \mathbf{n} = \text{tr}[\nabla \mathbf{n}], \quad (4.10)$$

ou seja, o traço do tensor da distorção  $\nabla \mathbf{n}$ . O rotacional, por outro lado, é

$$\text{curl } \mathbf{n} = \text{Skw}[\nabla \mathbf{n}], \quad (4.11)$$

a parte antissimétrica do tensor  $\nabla \mathbf{n}$ .

Calculamos agora os termos em comum entre as duas energias. A divergência de  $\mathbf{n}$  é tal que

$$\begin{aligned} \text{div } \mathbf{n} = & \text{tr}[\nabla \mathbf{n}] \\ = & -\sin(\vartheta)(\mathbf{t} \cdot \nabla \vartheta) + \cos(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla \vartheta) \\ & + \cos(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla \vartheta) - \cos(\vartheta)(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{c}_2) \\ & - \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla \varphi) + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla \varphi) \\ & + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_1) + \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_2). \end{aligned} \quad (4.12)$$

O rotacional de  $\mathbf{n}$ :

$$\begin{aligned}
 \text{curl } \mathbf{n} &= \text{Skw}[\nabla \mathbf{n}] \\
 &= -\text{sen}(\vartheta)(\nabla \vartheta \times \mathbf{t}) + \cos(\vartheta) \cos(\varphi)(\nabla \vartheta \times \mathbf{e}_1) \\
 &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\nabla \vartheta \times \mathbf{e}_2) - \cos(\vartheta)(\mathbf{c}_1 \times \mathbf{e}_1 + \mathbf{c}_2 \times \mathbf{e}_2) \\
 &\quad - \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\nabla \varphi \times \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\nabla \varphi \times \mathbf{e}_2) \\
 &\quad + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{c}_1 \times \mathbf{t}) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\mathbf{c}_2 \times \mathbf{t}). \tag{4.13}
 \end{aligned}$$

Com o auxílio da Eq. (4.13), escrevemos as partes paralela e perpendicular a  $\mathbf{n}$  do rotacional de  $\mathbf{n}$ . Primeiramente, consideramos

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} &= -\text{sen}(\vartheta)(\mathbf{n} \cdot \nabla \vartheta \times \mathbf{t}) + \cos(\vartheta) [\cos(\varphi)(\mathbf{n} \cdot \nabla \vartheta \times \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\varphi)(\mathbf{n} \cdot \nabla \vartheta \times \mathbf{e}_2)] \\
 &\quad - \cos(\vartheta) [\mathbf{n} \cdot \mathbf{c}_1 \times \mathbf{e}_1 + \mathbf{n} \cdot \mathbf{c}_2 \times \mathbf{e}_2] \\
 &\quad + \text{sen}(\vartheta) [-\text{sen}(\varphi)(\mathbf{n} \cdot \nabla \varphi \times \mathbf{e}_1) + \cos(\varphi)(\mathbf{n} \cdot \nabla \varphi \times \mathbf{e}_2)] \\
 &\quad + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{c}_1 \times \mathbf{t}) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{c}_2 \times \mathbf{t}). \tag{4.14}
 \end{aligned}$$

O produto misto entre três vetores, por exemplo,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \in \mathbb{R}^3$ , é cíclico, isto é,

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a}.$$

Desta maneira, realizamos permutações cíclicas nos produtos da Eq. (4.14) para chegarmos nos produtos de  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{t}$  com o diretor:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{e}_1 \times \mathbf{n} &= \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2) + \cos(\vartheta)(\mathbf{e}_1 \times \mathbf{t}) \\
 &= -\cos(\vartheta)\mathbf{e}_2 + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)\mathbf{t}; \tag{4.15a}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{e}_2 \times \mathbf{n} &= \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_2) + \cos(\vartheta)(\mathbf{e}_2 \times \mathbf{t}) \\
 &= \cos(\vartheta)\mathbf{e}_1 - \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)\mathbf{t}; \tag{4.15b}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{t} \times \mathbf{n} &= \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{t} \times \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\mathbf{t} \times \mathbf{e}_2) + \cos(\vartheta)(\mathbf{t} \times \mathbf{t}) \\
 &= -\text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)\mathbf{e}_1 + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)\mathbf{e}_2. \tag{4.15c}
 \end{aligned}$$

Substituímos as Eqs. (4.15b),(4.15c) e (4.15c) na Eq. (4.14) e encontramos

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} &= -\text{sen}(\vartheta) [-\text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{e}_2)] \\
 &\quad + \cos(\vartheta) \cos(\varphi) [-\cos(\vartheta)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{e}_2) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})] \\
 &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\varphi) [\cos(\vartheta)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{e}_1) - \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\cos(\vartheta) \left[ -\cos(\vartheta)(\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{e}_2) + \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{t}) \right] \\
& -\cos(\vartheta) \left[ \cos(\vartheta)(\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{e}_1) - \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{t}) \right] \\
& -\sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left[ -\cos(\vartheta)(\nabla\varphi \cdot \mathbf{e}_2) + \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\nabla\varphi \cdot \mathbf{t}) \right] \\
& +\sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left[ \cos(\vartheta)(\nabla\varphi \cdot \mathbf{e}_1) - \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\nabla\varphi \cdot \mathbf{t}) \right] \\
& +\sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left[ -\sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{e}_1) + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \right] \\
& +\sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left[ -\sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{e}_1) + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{e}_2) \right].
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Com o auxílio da Eq. (4.13), calculamos  $\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}$ :

$$\begin{aligned}
\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n} &= -\sin(\vartheta)(\mathbf{n} \times \nabla\vartheta \times \mathbf{t}) + \cos(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{n} \times \nabla\vartheta \times \mathbf{e}_1) \\
&+ \cos(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{n} \times \nabla\vartheta \times \mathbf{e}_2) - \cos(\vartheta)(\mathbf{n} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{e}_1 + \mathbf{n} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{e}_2) \\
&- \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{n} \times \nabla\varphi \times \mathbf{e}_1) + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{n} \times \nabla\varphi \times \mathbf{e}_2) \\
&+ \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{n} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{t}) + \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{n} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{t}).
\end{aligned}$$

Os produtos triplos são simplificados por outra identidade bastante conhecida. Sejam  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \in \mathbb{R}^3$ . Vale a relação

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}),$$

que aplicamos na expressão anterior. O resultado final, em termos do elementos da base  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{t})$  é tal que

$$\begin{aligned}
\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n} &= \mathbf{e}_1 \left\{ \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{c}_1) + \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_1) \right. \\
&+ \cos^2(\vartheta)(\mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_1) - \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos^2(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla\vartheta) \\
&- \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla\vartheta) \\
&- \cos^2(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \nabla\vartheta) + \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla\varphi) \\
&+ \left. \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla\varphi) + \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \nabla\varphi) \right\} \\
&+ \mathbf{e}_2 \left\{ \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{c}_2) + \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{c}_2) \right. \\
&+ \cos^2(\vartheta)(\mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_2) - \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla\vartheta) \\
&- \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \sin^2(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla\vartheta) - \cos^2(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \nabla\vartheta) \\
&- \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla\varphi) - \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla\varphi) \\
&- \left. \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \nabla\varphi) \right\} \\
&+ \mathbf{t} \left\{ -\sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{c}_1) - \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{c}_2) \right. \\
&- \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{c}_1) - \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{c}_2) \\
&- \left. \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_1) - \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_2) \right\}
\end{aligned}$$

$$+ \text{sen}^2(\vartheta) [\cos(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla\vartheta) + \text{sen}(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla\vartheta)] + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\mathbf{t} \cdot \nabla\vartheta)\}. \quad (4.17)$$

Calculamos agora  $\text{tr}[(\nabla\mathbf{n})^2]$ , que juntamente com  $(\text{div } \mathbf{n})^2$ , forma o termo de *saddle-splay*. Da Eq. (4.9), escrevemos

$$\begin{aligned} (\nabla\mathbf{n})^2 &= \{ \text{sen}(\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta) + \cos(\vartheta) [\cos(\varphi)\mathbf{e}_1 + \text{sen}(\varphi)\mathbf{e}_2] \otimes \nabla\vartheta \\ &\quad - \cos(\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \otimes \nabla\varphi \\ &\quad + \text{sen}(\vartheta)\mathbf{t} \otimes [\cos(\varphi)\mathbf{c}_1 + \text{sen}(\varphi)\mathbf{c}_2] \}^2. \end{aligned}$$

Desenvolver inteiramente  $(\nabla\mathbf{n})^2$  é uma tarefa bastante trabalhosa, mas julgamos interessante mostrar que, em uma primeira constatação, termos cruzados aparecem, diferentemente do que ocorre para  $(\text{tr}[\nabla\mathbf{n}])^2 = (\text{div } \mathbf{n})^2$ . Escrevemos

$$\begin{aligned} (\nabla\mathbf{n})^2 &= \text{sen}^2(\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta) \\ &\quad + \cos^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta) + \text{sen}^2(\varphi)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \cos^2(\vartheta) [(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1) + (\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2) \\ &\quad \quad + (\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1)] + \text{sen}^2(\vartheta) \text{sen}^2(\varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi) \\ &\quad + \text{sen}^2(\vartheta) \cos^2(\varphi)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi) \\ &\quad + \text{sen}^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1) + \text{sen}^2(\varphi)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)] \\ &\quad - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) [(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta) + (\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta) + (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \text{sen}^2(\vartheta) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi) + (\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \text{sen}^2(\vartheta) \cos(\varphi) [(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi) + (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \text{sen}^2(\vartheta) \cos(\varphi) [(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \text{sen}^2(\vartheta) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{t} \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \cos^2(\vartheta) \cos(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi) + (\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos^2(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi) + (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos^2(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \cos^2(\vartheta) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \text{sen}^2(\varphi) [(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi) + (\mathbf{e}_1 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi) + (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\varphi)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)] \\ &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla\vartheta)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \sin^2(\varphi) [(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \vartheta)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \vartheta)] \\
 & + \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \sin(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi) + (\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)] \\
 & - \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi) + (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)] \\
 & + \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) \cos(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{c}_2)] \\
 & - \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi) + (\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi)] \\
 & - \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi)] \\
 & - \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi) [(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_1 \otimes \nabla \varphi)] \\
 & + \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) [(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi)] \\
 & + \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi) [(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{e}_2 \otimes \nabla \varphi)] \\
 & + \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi) [(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2) + (\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_2)(\mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_1)]. \tag{4.18}
 \end{aligned}$$

Simplificamos a Eq. (4.18) com a identidade da Eq. (A.5),  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})(\mathbf{c} \otimes \mathbf{d}) = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \otimes \mathbf{d})$ , para  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d} \in \mathbb{R}^3$ , e, depois, calculamos o traço. Omitimos essas manipulações para poupar o leitor de passagens longas sem muita relevância.

Das Eqs. (4.12), (4.16), (4.17) e o traço de Eq. (4.18), encontramos os termos tipo Frank das energias locais com dois diretores. Vamos mostrar agora como calculamos a média sobre  $\varphi$  desses valores. Seja  $f(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n})$  um densidade de energias local da fase  $N_{\text{tb}}$ . A média sobre  $\varphi$  é

$$\langle f(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) d\varphi.$$

Os termos de  $f$  que contêm senos e cossenos de  $\varphi$  são simplificados: (i) senos e cossenos com potências ímpares se anulam; (ii) os termos quadráticos  $\sin^2(\varphi)$  e  $\cos^2(\varphi)$  resultam 1/2; (iii) os termos  $\sin^2(\varphi) \cos^2(\varphi)$  resultam 1/8; (iv) os termos que contenham  $\sin^4(\varphi)$  ou  $\cos^4(\varphi)$  resultam 3/8.

Somente os termos de *splay* e *saddle-splay* são comuns entre as duas energias. Para o termo de *splay*, elevamos ao quadrado a Eq. (4.12) e calculamos a média sobre  $\varphi$ . Disso resulta:

$$\begin{aligned}
 \langle (\text{div } \mathbf{n})^2 \rangle & = \cos^2(\vartheta)(b_{11} + b_{22})^2 + \frac{1}{2} \sin^2(\vartheta)[(t_1)^2 + (t_2)^2] \\
 & + \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta)[(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] + \sin^2(\vartheta)(\tau_3)^2 \\
 & + 2 \cos(\vartheta) \sin(\vartheta)(b_{11} + b_{22})(\tau_3) + \frac{1}{2} \sin(2\vartheta)[(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] \\
 & + \frac{1}{2} \sin^2(\vartheta)(f_1)^2 + \frac{1}{2} \sin^2(\vartheta)(f_2)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -[\text{sen}^2(\vartheta)(t_2) + \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_2)](f_1) \\
 & +[\text{sen}^2(\vartheta)(t_1) + \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_1)](f_2).
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Para simplificar, usamos a seguinte notação para os produtos internos:

$$(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{c}_j) = b_{ij}; \quad (\mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_i) = t_i; \quad (\mathbf{e}_k \cdot \nabla \vartheta) = \tau_k; \quad (\mathbf{e}_k \cdot \nabla \varphi) = f_k, \tag{4.20}$$

para  $i, j = 1, 2$  e  $k = 1 - 3$ , e lembrando que  $\mathbf{t} \equiv \mathbf{e}_3$ .

Feitas as devidas manipulações na Eq. (4.18), subtraímos o resultado a  $(\text{div } \mathbf{n})^2$  e calculamos a média sobre  $\varphi$ . Obtemos assim a média do termo de *saddle-splay*:

$$\begin{aligned}
 \langle \text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] - (\text{div } \mathbf{n})^2 \rangle &= -2 \cos^2(\vartheta)[(b_{11})(b_{22}) - (b_{12})(b_{21})] - \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(b_{11} + b_{22})(\tau_3) \\
 &+ \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)[(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] \\
 &- \text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21})(f_3) - \text{sen}^2(\vartheta)[(t_1)(f_2) - (t_2)(f_1)] \\
 &- 2 \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)[(\tau_1)(f_2) - (\tau_2)(f_1)].
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Trabalhamos agora com os termos específicos de cada uma das energias locais, começando com a proposta por Virga [48].

### 4.3 Energia somente com termos de segunda ordem

A Eq. (3.34) mostra a energia elástica local proposta na Ref. [48]:

$$\begin{aligned}
 f_{\text{tb}2}^-(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) &= \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} + q |\mathbf{t} \times \mathbf{n}|^2)^2 \\
 &+ \frac{1}{2} K_{33} |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n} + q (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\mathbf{t} \times \mathbf{n})|^2 \\
 &+ \frac{1}{2} K_{24} \{ \text{tr}[(\nabla \mathbf{n})^2] - (\text{tr}[\nabla \mathbf{n}])^2 \} - K_{24} q (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \cdot (\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{t}.
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Para determinar o valor médio de  $f_{\text{tb}2}^-$ , encontramos os valores médios dos termos de  $K_{22}$  e  $K_{33}$ , pelas Eqs. (4.16) e (4.17), respectivamente, e o termo final de  $K_{24}$ . Os termos de *twist* e *bend*, e o último termo de *saddle-splay* dependem de  $|\mathbf{t} \times \mathbf{n}|$ , que aparece na Eq. (4.15c). O segundo termo da constante  $K_{22}$  é

$$q |\mathbf{t} \times \mathbf{n}|^2 = q [\text{sen}^2(\vartheta)\text{sen}^2(\varphi) + \text{sen}^2(\vartheta)\text{cos}^2(\varphi)];$$

assim, escrevemos

$$\begin{aligned}
 \langle (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} + q|\mathbf{t} \times \mathbf{n}|^2)^2 \rangle &= \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta)(b_{11} - b_{22})^2 + \cos^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21})^2 \\
 &+ \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) [3(b_{12})^2 - 2(b_{12})(b_{21}) + 3(b_{21})^2] \\
 &+ \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] + \frac{1}{2} [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] \\
 &- \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] + (q)^2 \text{sen}^4(\vartheta) \\
 &+ q \text{sen}^4(\vartheta) [(b_{21}) - (b_{12})] + 2q \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(b_{21}) - (b_{12})] \\
 &+ \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(f_1)^2 + (f_2)^2] + \text{sen}^4(\vartheta)(f_3)^2 \\
 &+ f_1 [\cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(t_2) - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\tau_2)] \\
 &+ f_2 [-\cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(t_1) + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\tau_1)] \\
 &+ f_3 [\text{sen}^4(\vartheta)(b_{12} - b_{21}) + 2\cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21}) \\
 &\quad - 2q \text{sen}^4(\vartheta)]. \tag{4.23}
 \end{aligned}$$

A parte de *bend* contém o termo

$$q(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) = -q \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) \mathbf{e}_1 + q \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) \mathbf{e}_2,$$

que acrescentamos à Eq. (4.17) antes de efetuarmos a média sobre  $\varphi$ . Após as devidas manipulações, encontramos

$$\begin{aligned}
 \langle |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n} - q(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\mathbf{t} \times \mathbf{n})|^2 \rangle &= \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(b_{11})^2 + (b_{22})^2] \\
 &+ \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) [3(b_{11})^2 + 2(b_{11})(b_{22}) + 3(b_{22})^2] \\
 &+ \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) (b_{12} + b_{21})^2 + \frac{1}{8} \text{sen}^2(2\vartheta) [(b_{12})^2 + (b_{21})^2] \\
 &+ \cos^4(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] + \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] \\
 &+ \frac{1}{2} \text{sen}^2(\vartheta) [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] + \cos^2(\vartheta) (\tau_3)^2 \\
 &- \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) (b_{11} + b_{22})(\tau_3) \\
 &- \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] \\
 &+ \frac{1}{2} \text{sen}^4(\vartheta) [(f_1)^2 + (f_2)^2] + \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (f_3)^2 \\
 &+ \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(t_1)(f_2) - (t_2)(f_1)] \\
 &+ \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (b_{21} - b_{12})(f_3) \\
 &- 2q \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (f_3). \tag{4.24}
 \end{aligned}$$

Por fim, analisamos o segundo termo de *saddle-splay*,  $q(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \cdot (\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{t}$ . O elemento

transposto da variação do diretor, Eq. (4.9), aplicado a  $\mathbf{t}$ , é tal que

$$\begin{aligned} (\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{t} &= -\sin(\vartheta)(\nabla \vartheta \otimes \mathbf{t})\mathbf{t} + \cos(\vartheta) \cos(\varphi)(\nabla \vartheta \otimes \mathbf{e}_1)\mathbf{t} \\ &\quad + \cos(\vartheta) \sin(\varphi)(\nabla \vartheta \otimes \mathbf{e}_2)\mathbf{t} - \cos(\vartheta)[(\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{e}_1)\mathbf{t} + (\mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{e}_2)\mathbf{t}] \\ &\quad - \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\nabla \varphi \otimes \mathbf{e}_1)\mathbf{t} + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\nabla \varphi \otimes \mathbf{e}_2)\mathbf{t} \\ &\quad + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{t})\mathbf{t} + \sin(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{t})\mathbf{t}; \end{aligned}$$

Usando a definição de produto tensorial,  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})\mathbf{v} := (\mathbf{b} \cdot \mathbf{v})\mathbf{a}$ , na expressão acima, encontramos

$$(\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{t} = -\sin(\vartheta)\nabla \vartheta + \sin(\vartheta) \cos(\varphi)\mathbf{c}_1 + \sin(\vartheta) \sin(\varphi)\mathbf{c}_2, \quad (4.25)$$

cujo produto com a Eq. (4.15c) é

$$\begin{aligned} (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \cdot (\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{t} &= \sin^2(\vartheta) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \nabla \varphi) - \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{c}_1) \\ &\quad - \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{c}_2) - \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \nabla \vartheta) \\ &\quad + \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{c}_1) + \sin^2(\vartheta) \cos(\varphi) \sin(\varphi)(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{c}_2). \end{aligned}$$

A média da igualdade acima é

$$\langle (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \cdot (\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{t} \rangle = -\frac{1}{2} \sin^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21}). \quad (4.26)$$

A densidade de energia média da Eq. (4.22) é a soma das Eqs. (4.19), (4.21), (4.23), (4.24), (4.26), multiplicadas pelas respectivas constantes elásticas. O próximo passo é encontrar  $\langle \nabla \varphi \rangle$  do sistema

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\langle f_{tb2}^- \rangle}{df_1} = 0; \\ \frac{d\langle f_{tb2}^- \rangle}{df_2} = 0; \\ \frac{d\langle f_{tb2}^- \rangle}{df_3} = 0. \end{array} \right.$$

Daí, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f_{tb2}^- \rangle}{df_1} = 0 &= K_{11} [\sin^2(\vartheta)(f_1) - \sin^2(\vartheta)(t_2) - \cos(\vartheta) \sin(\vartheta)(\tau_2)] \\ &\quad + K_{22} [\cos^2(\vartheta) \sin^2(\vartheta)(f_1) + \cos^2(\vartheta) \sin^2(\vartheta)(t_2) - \cos(\vartheta) \sin(\vartheta)(\tau_2)] \\ &\quad + K_{33} [\sin^4(\vartheta)(f_1) - \cos^2(\vartheta) \sin^2(\vartheta)(t_2)] \end{aligned}$$

$$+K_{24} [\text{sen}^2(\vartheta)(t_2) + 2 \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\tau_2)],$$

para  $f_1$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f_{\text{tb}2}^- \rangle}{df_2} = 0 &= K_{11} [\text{sen}^2(\vartheta)(f_2) + \text{sen}^2(\vartheta)(t_1) + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\tau_1)] \\ &+ K_{22} [\cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(f_2) - \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(t_1) + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\tau_1)] \\ &+ K_{33} [\text{sen}^4(\vartheta)(f_2) + \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(t_1)] \\ &+ K_{24} [-\text{sen}^2(\vartheta)(t_1) - 2 \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\tau_1)], \end{aligned}$$

para  $f_2$ , e

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f_{\text{tb}2}^- \rangle}{df_3} = 0 &= K_{22} [2 \text{sen}^4(\vartheta)(f_3) + \text{sen}^4(\vartheta)(b_{12} - b_{21}) \\ &+ 2 \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21}) - 2q \text{sen}^4(\vartheta)] \\ &+ K_{33} [2 \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(f_3) + \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)(b_{21} - b_{12}) \\ &- 2q \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta)] + K_{24} [\text{sen}^2(\vartheta)(b_{21} - b_{12})], \end{aligned}$$

para  $f_3$ .

A solução para  $f_i$  ( $i = 1 - 3$ ) é tal que

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{[K_{11} + (K_{33} - K_{22}) \cos^2(\vartheta) - K_{24}]}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \text{sen}^2(\vartheta)} t_2 \\ &+ \frac{(K_{11} + K_{22} - 2K_{24}) \cot(\vartheta)}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \text{sen}^2(\vartheta)} \tau_2; \end{aligned} \quad (4.27a)$$

$$\begin{aligned} f_2 &= -\frac{[K_{11} + (K_{33} - K_{22}) \cos^2(\vartheta) - K_{24}]}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \text{sen}^2(\vartheta)} t_1 \\ &- \frac{(K_{11} + K_{22} - 2K_{24}) \cot(\vartheta)}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \text{sen}^2(\vartheta)} \tau_1; \end{aligned} \quad (4.27b)$$

$$f_3 = q + \frac{K_{24} - K_{22} \text{sen}^2(\vartheta) + (K_{33} - 2K_{22}) \cos^2(\vartheta)}{2[K_{33} \cos^2(\vartheta) + K_{22} \text{sen}^2(\vartheta)]} (b_{12} - b_{21}), \quad (4.27c)$$

dos quais escrevemos as componentes de  $\langle \nabla \varphi \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \nabla \varphi \rangle_{\perp} &= \frac{K_{11} + (K_{33} - K_{22}) \cos^2(\vartheta) - K_{24}}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \text{sen}^2(\vartheta)} (\text{curl } \mathbf{t})_{\perp} \\ &+ \frac{(K_{11} + K_{22} - 2K_{24}) \cot(\vartheta)}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \text{sen}^2(\vartheta)} (\nabla \vartheta \times \mathbf{t}), \end{aligned} \quad (4.28)$$

para a parte perpendicular a  $\mathbf{t}$ . Já a parte paralela é tal que

$$\langle \nabla \varphi \rangle \cdot \mathbf{t} = q + \frac{K_{24} - K_{22} \sin^2(\vartheta) + (K_{33} - 2K_{22}) \cos^2(\vartheta)}{2[K_{33} \cos^2(\vartheta) + K_{22} \sin^2(\vartheta)]} (\text{curl } \mathbf{t} \cdot \mathbf{t}). \quad (4.29)$$

Das Eqs. (4.28) e (4.29), verificamos que a média  $\langle \nabla \varphi \rangle$  é de fato da ordem dos campos  $\nabla \mathbf{t}$  e  $\nabla \vartheta$ : apesar de  $\varphi$  ser um campo rápido,  $\nabla \varphi$  não o é. A parte paralela a  $\mathbf{t}$  remete a  $q$ , a menos de um fator constante. Se desejarmos saber  $\langle \nabla \varphi \rangle$  para a outra helicidade, basta trocar  $q$  por  $-q$  [1].

Finalmente, substituímos as componentes de  $\langle \nabla \varphi \rangle$  na  $\langle f_{\text{tb}2}^- \rangle$  e encontramos a versão *coarse-grained* da energia local proposta por Virga:

$$\begin{aligned} F_{\text{cg}2}(\mathbf{t}, \nabla \mathbf{t}, \nabla \vartheta) &= \frac{1}{2} k_1 (\text{div } \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2} k_2 (\mathbf{t} \cdot \text{curl } \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2} k_3 |\mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{t}|^2 + \frac{1}{2} k_4 [\text{tr}[(\nabla \mathbf{t})^2] - (\text{div } \mathbf{t})^2] \\ &\quad + \frac{1}{2} h_1 |\nabla \vartheta \times \mathbf{t}|^2 + \frac{1}{2} h_2 (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2} h_3 (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t}) (\text{div } \mathbf{t}) + \frac{1}{2} h_4 (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{t}), \end{aligned} \quad (4.30)$$

As constantes  $k_i$  ( $i = 1 - 4$ ) representam as distorções do tipo *splay*, *twist*, *bend* e *saddle-splay* do eixo óptico  $\mathbf{t}$ , e, conseqüentemente, das pseudocamadas da fase  $N_{\text{tb}}$ ; as constantes  $h_i$  ( $i = 1 - 4$ ) que apareceram inicialmente na Ref. [1], são variações do ângulo de cone paralela e perpendicularmente a  $\mathbf{t}$ , e, possivelmente, distorções do tipo *splay* e *bend* induzidas por  $\nabla \vartheta$ . A energia  $F_{\text{cg}2}(\mathbf{t}, \nabla \mathbf{t}, \nabla \vartheta)$  possui **simetria nemática**, isto é, ela é invariante sob a transformação  $\mathbf{t} \rightarrow -\mathbf{t}$ .

As constantes  $k_i, h_i$  ( $i = 1 - 4$ ) da Eq. (4.30) foram escritas em termos das constantes locais da Eq. (4.22), e do ângulo  $\vartheta$ . Para as constantes tipo Frank, temos

$$k_1 = \frac{1}{8} (K_{22} - K_{33}) \cos^4(\vartheta) + \left( K_{11} - \frac{1}{4} K_{22} - \frac{1}{4} K_{33} \right) \cos^2(\vartheta) + \frac{1}{8} (K_{22} + 3K_{33}); \quad (4.31a)$$

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{1}{(K_{22} - K_{33}) \cos^2(\vartheta) - K_{22}} \frac{1}{8} \{ (K_{33} - K_{22})^2 \cos^6(\vartheta) \\ &\quad + (K_{22} + K_{33}) (3K_{22} - 4K_{24}) \cos^4(\vartheta) \\ &\quad + [K_{33} (4K_{24} - 8K_{22} - K_{33}) + 3(K_{22})^2 - 2(K_{24})^2] \cos^2(\vartheta) \\ &\quad - K_{22} (K_{22} + K_{33} + 4K_{24}) + 2(K_{24})^2 \}; \end{aligned} \quad (4.31b)$$

$$\begin{aligned} k_3 &= \frac{1}{(K_{22} - K_{33}) \cos^2(\vartheta) + K_{11} + K_{33}} \frac{1}{2} \{ (4K_{11} - K_{33} - 2K_{24}) (K_{33} - K_{22}) \cos^4(\vartheta) \\ &\quad + [K_{22} (4K_{11} - K_{33} - 2K_{24}) + K_{33} (K_{33} - 3K_{11}) + K_{24} (2K_{33} - 2K_{11} + K_{24})] \cos^2(\vartheta) \} \end{aligned}$$

$$+K_{11}K_{33} + 2K_{11}K_{24} - (K_{24})^2\}; \quad (4.31c)$$

$$k_4 = \frac{1}{4}(K_{22} - K_{33}) \cos^4(\vartheta) - \frac{1}{2}(K_{22} - 2K_{24}) \cos^2(\vartheta) + \frac{1}{4}(K_{22} + K_{33}). \quad (4.31d)$$

Já as constantes relacionadas a  $\nabla\vartheta$  são

$$h_1 = \frac{1}{(K_{22} - K_{33}) \cos^2(\vartheta) + K_{11} + K_{33}} \frac{1}{2} \{ (K_{33} - K_{11})(K_{33} - K_{22}) \cos^4(\vartheta) + 2[K_{22}(2K_{24} - K_{11}) + 2K_{24}(K_{11} - K_{24}) - (K_{33})^2] \cos^2(\vartheta) + (K_{22} + K_{33})(K_{11} + K_{33}) \}; \quad (4.32a)$$

$$h_2 = (K_{33} - K_{11}) \cos^2(\vartheta) + K_{11}; \quad (4.32b)$$

$$h_3 = (K_{24} + K_{33} - 2K_{11}) \sin(\vartheta) \cos(\vartheta); \quad (4.32c)$$

$$h_4 = \frac{1}{(K_{22} - K_{33}) \cos^2(\vartheta) + K_{11} + K_{33}} \{ (K_{33} - K_{22})(K_{33} - 2K_{11} + K_{24}) \cos^2(\vartheta) + K_{22}(K_{24} - 2K_{11} - K_{33}) + K_{24}(4K_{11} - 2K_{24} + K_{33}) - (K_{33})^2 \} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta). \quad (4.32d)$$

As constantes  $k_i, h_i$  ( $i = 1 - 4$ ) não dependem de  $q$ . Na mudança de escala, perdemos a informação sobre as helicidades, e tanto faz aplicarmos o método de *coarse-graining* na energia de helicidade positiva ou negativa [1].

Seguindo as desigualdades de Ericksen para a fase *twist-bend* [48], derivamos desigualdades para as  $k_i, h_i$  de modo que  $F_{cg2}$  seja estável [1]:

$$2k_1 \geq k_4 \geq 0; \quad 2k_2 \geq k_4; \quad k_3 \geq 0; \\ 2h_1 k_3 \geq \frac{1}{2}(h_4)^2; \quad h_1(2k_1 - k_4) \geq \frac{1}{2}(h_3)^2.$$

Para as constantes tipo Frank, não há mudanças em relação às constantes da escala molecular. As constantes  $h_1$  e  $h_2$  devem ser maiores que zero, mas não existe esta restrição para  $h_3$  e  $h_4$ . Então  $\nabla\vartheta$  pode fazer tanto um ângulo agudo quanto um obtuso com o vetor de *twist* [1].

Por fim, fizemos a aproximação isotrópica para as constantes locais. Sejam  $K_{11} =$

$K_{22} = K_{33} = \bar{K} \geq 0$  e  $K_{24} = 0$ , temos

$$\bar{k}_1 = \frac{1}{2}[1 + \cos^2(\vartheta)]; \quad \bar{k}_2 = \bar{k}_3 = \frac{1}{4}[1 + 3\cos^2(\vartheta)]; \quad \bar{k}_4 = \frac{1}{2}\sin^2(\vartheta), \quad (4.33)$$

com  $\bar{k}_i = k_i/\bar{K}$ , e

$$\bar{h}_1 = \sin^2(\vartheta); \quad \bar{h}_2 = 1; \quad \bar{h}_3 = -\frac{1}{2}\sin(2\vartheta); \quad \bar{h}_4 = -\sin(2\vartheta), \quad (4.34)$$

com  $\bar{h}_i$  também reescalada por  $\bar{K}$ . As constantes  $k_i, h_i$  ( $i = 1-4$ ) em função de  $\vartheta$  aparecem na figura a seguir.

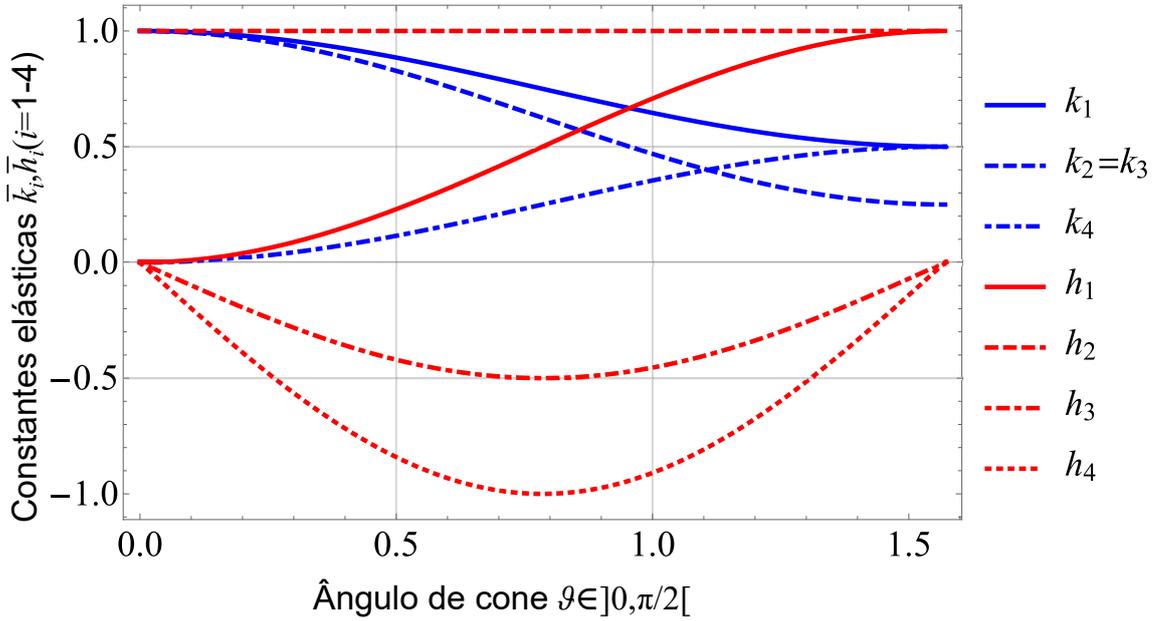


Figura 4.3: Constantes  $\bar{k}_i, \bar{h}_i$  ( $i = 1-4$ ) reescaladas por  $\bar{K}$  em função do ângulo de cone, para a aproximação isotrópica das constantes elásticas na escala molecular.

Para essa primeira escolha,  $h_3$  e  $h_4$  são negativas por toda a variação de  $\vartheta$ . Além disso, a energia é escrita como

$$\begin{aligned} \bar{F}_{cg2}(\mathbf{t}, \nabla \mathbf{t}, \nabla \vartheta) = & \frac{1}{2}\bar{K} \left\{ \cos^2(\vartheta)(\operatorname{div} \mathbf{t})^2 + \frac{1}{4}[1 + 3\cos^2(\vartheta)]|\operatorname{curl} \mathbf{t}|^2 + \frac{1}{4}\sin^2(\vartheta)\operatorname{tr}[(\nabla \mathbf{t})^2] \right\} \\ & + \frac{1}{2}\bar{K} \left\{ \sin^2(\vartheta)|\nabla \vartheta \times \mathbf{t}|^2 + (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{2}\sin(2\vartheta)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})(\operatorname{div} \mathbf{t}) - \sin(2\vartheta)(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t} \times \operatorname{curl} \mathbf{t}) \right\}. \quad (4.35) \end{aligned}$$

O valor médio de  $\nabla \varphi$  também simplifica consideravelmente:

$$\langle \nabla \varphi \rangle = q\mathbf{t} + \frac{1}{2}\operatorname{curl} \mathbf{t} + \cot(\vartheta)(\nabla \vartheta \times \mathbf{t}). \quad (4.36)$$

Outra aproximação possível para as constantes é  $K_{ii} = K_{24} = \tilde{K}$  ( $i = 1 - 3$ ). Nesse caso, a média de  $\nabla\varphi$  é

$$\langle \nabla\tilde{\varphi} \rangle = q\mathbf{t}, \quad (4.37)$$

e as constantes reescaladas por  $\tilde{K}$  são

$$\tilde{k}_i = \frac{1}{2}[1 + \cos^2(\vartheta)]; \quad \tilde{h}_1 = \tilde{h}_2 = 1; \quad \tilde{h}_3 = \tilde{h}_4 = 0, \quad (4.38)$$

( $i = 1 - 4$ ). A densidade de energia também aparece mais compacta:

$$\tilde{F}_{cg2}(\mathbf{t}, \nabla\mathbf{t}, \nabla\vartheta) = \frac{1}{4}\tilde{K}[1 + 3\cos^2(\vartheta)]|\nabla\mathbf{t}|^2 + \frac{1}{2}\tilde{K}|\nabla\vartheta|^2; \quad (4.39)$$

essa simplificação lembra a Ref. [74] para a fase nemática uniaxial.

Da forma que a energia foi construída, não haveria restrições a  $\vartheta$  dentro do intervalo  $]0; \pi/2[$ . Para que a Eq. (4.30) seja consistente, definimos um **potencial elástico do ângulo de cone**<sup>5</sup>, para reforçar  $\vartheta_0$  como ângulo ótimo:

$$W(\vartheta) := \frac{1}{2}W_0 [\cos^2(\vartheta) - \cos^2(\vartheta_0)]^2; \quad (4.40)$$

o mínimo de  $W(\vartheta)$  ocorre quando  $\vartheta = \vartheta_0$ . Na Eq. (4.40),  $W_0 > 0$  é uma constante. Qualquer problema de perturbação tratado na escala de  $\mathbf{t}$  e  $\vartheta$  deve considerar a função  $W(\vartheta)$  [1]. Esse potencial foi introduzido anteriormente, em um modelo *coarse-grained* simplificado para explicar regiões da fase  $N_{tb}$  imersas na fase N, na transição entre as fases, vistas em laboratório [75].

De certa maneira, Eq. (4.40) se assemelha ao “parâmetro de ordem”  $x = \sin^2(\vartheta)$  proposto por Barbero e colaboradores, quando os autores simplificaram a energia local para o caso da fase  $N_{tb}$  no intervalo  $\vartheta_0 \in ]0; \pi/2[$  [47].

Assim, finalizamos a versão *coarse-grained* da energia local Eq. (4.22). Na sequência, executamos a mudança de escala à energia com termos lineares de  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{n}$ . Como já adiantamos, a construção anterior foi proposta por nós na Ref. [1] e executada parcialmente durante o doutorado sanduíche do autor.

<sup>5</sup>Tradução livre de “*elastic cone angle potential*”, da Ref. [1].

## 4.4 Energia com termos lineares

A densidade de energia local proposta por Barbero e colaboradores [47] é

$$\begin{aligned}
 f_{tb1}(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = & f_1 - \frac{1}{2} \eta (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 - \kappa_1 (\mathbf{t} \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}) + \kappa_2 (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) (\text{div } \mathbf{n}) \\
 & + \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 \\
 & - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \text{div}[\mathbf{n}(\text{div } \mathbf{n}) - (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n}] + \mu_1 (\mathbf{t} \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n})^2 \\
 & + \nu_1 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_2 \mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) (\text{div } \mathbf{n}) + \nu_3 |\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})|^2 \\
 & + \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2 + \nu_5 \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n} + \nu_6 \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\text{curl } \mathbf{n}). \quad (4.41)
 \end{aligned}$$

Uma versão simplificada da Eq. (4.41), aparece no trabalho de Zola e colaboradores, Ref. [60], é obtida quando substituímos o diretor em  $f_{tb1}$  para  $\vartheta_0$  fixo. Ela descreve as fases  $N^*$ , quando  $\mathbf{n} \perp \mathbf{t}$ , e  $N_{tb}$  quando  $\vartheta_0$  é um ângulo agudo:

$$f_{tb0}(\mathbf{t}, \mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) = f_1 - \frac{1}{2} \eta (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} + q_0]^2 + \frac{1}{2} K_{33} |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 + \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2; \quad (4.42)$$

na Eq. (4.42),  $f_1 = f_0 - (1/2)K_{22}(q_0)^2$ , e  $q_0 = \kappa_2/K_{22}$  [60].

Aplicamos o método de *coarse-graining* nas duas energias locais anteriores: primeiramente na Eq. (4.41), e então anulamos os termos não presentes na Eq. (4.42).

O termo de acoplamento entre os diretores depende somente de  $\vartheta$ , e sua média é

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 \rangle = \cos^2(\vartheta). \quad (4.43)$$

Utilizamos as Eqs. (4.17), (4.16) e (4.12), mais a notação para os produtos internos dada na Eq. (4.20), para encontrar os valores médios dos  $\kappa_i$  ( $i = 1-3$ ). Para  $\kappa_1$ :

$$\langle \mathbf{t} \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n} \rangle = -\frac{1}{2} \text{sen}^2(\vartheta)(b_{11} + b_{22}) + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) \tau_3; \quad (4.44)$$

para  $\kappa_2$ :

$$\langle \mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} \rangle = -\cos^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21}) - \frac{1}{2} \text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21}) - \text{sen}^2(\vartheta)(f_3); \quad (4.45)$$

e finalmente para  $\kappa_3$ :

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\text{div } \mathbf{n}) \rangle = -\cos^2(\vartheta)(b_{11} + b_{22}) - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta)(\tau_3). \quad (4.46)$$

Calculamos agora a média dos termos tipo Frank. A média do termo de *twist* é

$$\begin{aligned}
 \langle (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 \rangle &= \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) (b_{11} - b_{22})^2 + \cos^4(\vartheta) (b_{12} - b_{21})^2 + \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (b_{12} - b_{21})^2 \\
 &+ \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) [3(b_{12})^2 + 3(b_{21})^2 - 2(b_{12})(b_{21})] \\
 &+ \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] + \frac{1}{2} \cos^4(\vartheta) [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] \\
 &+ \frac{1}{2} \text{sen}^4(\vartheta) [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] + \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] \\
 &- \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] \\
 &+ \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(f_1)^2 + (f_2)^2] + \text{sen}^4(\vartheta) (f_3)^2 \\
 &+ [\cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (t_2) - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) (\tau_2)] (f_1) \\
 &+ [-\cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (t_1) + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) (\tau_1)] (f_2) \\
 &+ [\text{sen}^4(\vartheta) (b_{12} - b_{21}) + 2 \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (b_{12} - b_{21})] (f_3). \tag{4.47}
 \end{aligned}$$

A média do termo de *bend* da Eq. (4.41) é

$$\begin{aligned}
 \langle |\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 \rangle &= \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(b_{11})^2 + (b_{22})^2] \\
 &+ \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) [3(b_{11})^2 + 3(b_{22})^2 + 2(b_{11})(b_{22})] \\
 &+ \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(b_{12})^2 + (b_{21})^2] + \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) (b_{12} + b_{21})^2 \\
 &+ \cos^4(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] + \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] \\
 &+ \frac{1}{2} \text{sen}^4(\vartheta) [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] + \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] \\
 &+ \cos^4(\vartheta) (\tau_3)^2 + \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (\tau_3)^2 \\
 &- \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) (b_{11} + b_{22}) (\tau_3) - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] \\
 &+ \frac{1}{2} \text{sen}^4(\vartheta) [(f_1)^2 + (f_2)^2] + \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (f_3)^2 \\
 &- \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(t_2)(f_1) - (t_1)(t_2)] - \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (b_{12} - b_{21}) (f_3). \tag{4.48}
 \end{aligned}$$

Agora, calculamos os termos quadráticos em  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{n}$ . O primeiro deles, que acompanha a constante  $\mu_1$ :

$$\begin{aligned}
 \langle (\mathbf{t} \cdot \mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n})^2 \rangle &= \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) [3(b_{11})^2 + 3(b_{22})^2 + 2(b_{11})(b_{22})] + \frac{1}{8} \text{sen}^4(\vartheta) (b_{12} + b_{21})^2 \\
 &+ \frac{1}{2} \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] + \frac{1}{2} \text{sen}^4(\vartheta) [(\tau_1)^2 + (\tau_2)^2] \\
 &+ \cos^2(\vartheta) \text{sen}^2(\vartheta) (\tau_3)^2 - \cos(\vartheta) \text{sen}^3(\vartheta) (b_{11} + b_{22}) (\tau_3) \\
 &- \cos(\vartheta) \text{sen}^3(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)]. \tag{4.49}
 \end{aligned}$$

Os termos  $v_i$  ( $i = 1-3, 5, 6$ ) contêm  $\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})$ , reescrito com o auxílio da Eq. (B.5) como

$$\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) = (\nabla \mathbf{n})^\top \mathbf{t} + (\nabla \mathbf{t})^\top \mathbf{n};$$

O primeiro termo da igualdade acima já foi resolvido na Eq. (4.25). O segundo é tal que

$$\begin{aligned} (\nabla \mathbf{t})^\top \mathbf{n} &= -(\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{e}_2) \mathbf{n} \\ &= -\text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) [(\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{e}_1) \mathbf{e}_1 + (\mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{e}_2) \mathbf{e}_1] \\ &\quad - \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) [(\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{e}_1) \mathbf{e}_2 + (\mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{e}_2) \mathbf{e}_2] - \cos(\vartheta) [(\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{e}_1) \mathbf{t} + (\mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{e}_2) \mathbf{t}] \\ &= -\text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) \mathbf{c}_1 - \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) \mathbf{c}_2; \end{aligned}$$

Juntando os dois resultados, obtemos

$$\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) = -\text{sen}(\vartheta) (\nabla \vartheta), \quad (4.50)$$

isto é, simplesmente a derivada de  $\cos(\vartheta)$ . O termo  $v_1$  não possui termos em  $\varphi$ , então, a média é

$$\langle [\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 \rangle = \text{sen}^2(\vartheta) (\tau_3)^2. \quad (4.51)$$

A média do termo de  $v_2$  é

$$\langle \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) (\text{div } \mathbf{n}) \rangle = \text{sen}^2(\vartheta) (\tau_3)^2 + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) (b_{11} + b_{22}) (\tau_3). \quad (4.52)$$

Da Eq. (4.50), obtemos o termo  $v_3$ :

$$\langle [\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 \rangle = \text{sen}^2(\vartheta) |\nabla \vartheta|^2. \quad (4.53)$$

Os termos  $v_4$  e  $v_5$  contêm

$$(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n} = \frac{1}{2} \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) - \mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n}.$$

A primeira parte já calculamos na Eq. (4.50); a segunda, usamos a Eq. (4.13). O produto  $\mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n}$  é

$$\begin{aligned} \mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n} &= -\text{sen}(\vartheta) (\mathbf{t} \times \nabla \vartheta \times \mathbf{t}) + \cos(\vartheta) \cos(\varphi) (\mathbf{t} \times \nabla \vartheta \times \mathbf{e}_1) \\ &\quad + \cos(\vartheta) \text{sen}(\varphi) (\mathbf{t} \times \nabla \vartheta \times \mathbf{e}_2) - \cos(\vartheta) (\mathbf{t} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{e}_1 + \mathbf{t} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{e}_2) \\ &\quad - \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) (\mathbf{t} \times \nabla \varphi \times \mathbf{e}_1) + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) (\mathbf{t} \times \nabla \varphi \times \mathbf{e}_2) \\ &\quad + \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi) (\mathbf{t} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{t}) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi) (\mathbf{t} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{t}), \end{aligned}$$

cujos produtos triplos são calculados a seguir:

$$\begin{aligned} \mathbf{t} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{e}_1 &= -(t_1)\mathbf{e}_1; & \mathbf{t} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{e}_2 &= -(t_2)\mathbf{e}_2 \\ \mathbf{t} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{t} &= \mathbf{c}_1 - (t_1)\mathbf{t}; & \mathbf{t} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{t} &= \mathbf{c}_2 - (t_2)\mathbf{t}; \\ \mathbf{t} \times \nabla\vartheta \times \mathbf{e}_1 &= -(\tau_3)\mathbf{e}_1; & \mathbf{t} \times \nabla\vartheta \times \mathbf{e}_2 &= -(\tau_3)\mathbf{e}_2; & \mathbf{t} \times \nabla\vartheta \times \mathbf{t} &= -(\tau_3)\mathbf{t}; \\ \mathbf{t} \times \nabla\varphi \times \mathbf{e}_1 &= -(f_3)\mathbf{e}_1; & \mathbf{t} \times \nabla\varphi \times \mathbf{e}_2 &= -(f_3)\mathbf{e}_2. \end{aligned}$$

Substituímos os valores encontrados e obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n} &= \mathbf{e}_1 \{ \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(b_{11}) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(b_{12}) + \cos(\vartheta)(t_1) \\ &\quad - \cos(\vartheta) \cos(\varphi)(\tau_3) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(f_3) \} \\ &+ \mathbf{e}_2 \{ \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(b_{21}) + \text{sen}(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(b_{22}) + \cos(\vartheta)(t_2) \\ &\quad - \cos(\vartheta) \text{sen}(\varphi)(\tau_3) - \text{sen}(\vartheta) \cos(\varphi)(f_3) \} \\ &+ \mathbf{t} \{ \text{sen}(\vartheta)(\tau_3) \}. \end{aligned}$$

Reescrevemos o termo de  $v_4$  da seguinte forma:

$$[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 = \left[ \frac{1}{2} \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) - \mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n} \right]^2 = \frac{1}{4} |\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})|^2 + |\mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 - \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n}).$$

A média sobre o ângulo  $\varphi$  é, então,

$$\begin{aligned} \langle [(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 \rangle &= \frac{1}{4} \text{sen}^2(\vartheta) |\nabla\vartheta|^2 + \frac{1}{2} \text{sen}^2(\vartheta) [(b_{11})^2 + (b_{12})^2 + (b_{21})^2 + (b_{22})] \\ &\quad + \cos^2(\vartheta) [(t_1)^2 + (t_2)^2] + \cos^2(\vartheta)(\tau_3)^2 \\ &\quad - 2 \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) (b_{11} + b_{22})(\tau_3) \\ &\quad - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] \\ &\quad + \text{sen}^2(\vartheta)(f_3)^2 + \text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21})(f_3). \end{aligned} \quad (4.54)$$

A média sobre  $\varphi$  do termo  $v_5$  é tal que

$$\langle \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{n}) \rangle = \frac{1}{2} \text{sen}^2(\vartheta) |\nabla\vartheta| + \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) + (t_2)(\tau_2)] + \text{sen}^2(\vartheta)(\tau_3)^2. \quad (4.55)$$

A média do termo  $v_6$  é

$$\langle \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\text{curl } \mathbf{n}) \rangle = \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) (b_{12} - b_{21})(\tau_3) - \cos(\vartheta) \text{sen}(\vartheta) [(t_1)(\tau_1) - (t_2)(\tau_2)]. \quad (4.56)$$

A densidade de energia média  $\langle f_{tb1} \rangle$  é a coleção das Eqs. (4.43), (4.44), (4.45), (4.46), (4.19), (4.47), (4.48), (4.21), (4.49), (4.51), (4.52), (4.53), (4.54), (4.55) e (4.56). Devemos agora minimizar  $\langle f_{tb1} \rangle$  em relação a  $\nabla\varphi$ . A derivada em relação a  $f_1$  é

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f_{tb1} \rangle}{df_1} &= \frac{1}{2}K_{11} [\text{sen}^2(\vartheta)(f_1) - \text{sen}^2(\vartheta)(t_2) + \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_2)] \\ &+ \frac{1}{2}K_{22} [\cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(f_1) + \cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(t_2) - \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_2)] \\ &+ \frac{1}{2}K_{33} [\text{sen}^4(\vartheta)(f_1) - \cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(t_2)] \\ &+ \frac{1}{2}K_{24} [\text{sen}^2(\vartheta)(t_2) + 2\cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_2)]; \end{aligned}$$

a derivada em relação a  $f_2$  é

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f_{tb1} \rangle}{df_2} &= \frac{1}{2}K_{11} [\text{sen}^2(\vartheta)(f_2) + \text{sen}^2(\vartheta)(t_1) + \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_1)] \\ &+ \frac{1}{2}K_{22} [\cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(f_2) - \cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(t_1) + \cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_1)] \\ &+ \frac{1}{2}K_{33} [\text{sen}^4(\vartheta)(f_2) + \cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(t_1)] \\ &+ \frac{1}{2}K_{24} [-\text{sen}^2(\vartheta)(t_1) - 2\cos(\vartheta)\text{sen}(\vartheta)(\tau_1)]; \end{aligned}$$

a derivada em relação a  $f_3$  é

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f_{tb1} \rangle}{df_3} &= -\kappa_2 \text{sen}^2(\vartheta) + \frac{1}{2}K_{22} [2\text{sen}^4(\vartheta)(f_3) + \text{sen}^4(\vartheta)(b_{12} - b_{21}) + 2\cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)] \\ &+ \frac{1}{2}K_{33} [2\cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(f_3) - \cos^2(\vartheta)\text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21})] \\ &+ \frac{1}{2}K_{24} [-\text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21})] + \nu_4 [2\text{sen}^2(\vartheta)(f_3) + \text{sen}^2(\vartheta)(b_{12} - b_{21})]. \end{aligned}$$

Resolvemos o sistema de equações para as componentes de  $\nabla\varphi$  e encontramos

$$\begin{aligned} \langle \nabla\varphi \rangle_{\perp} &= \frac{K_{11} - (K_{22} - K_{33})\cos^2(\vartheta) - K_{24}}{K_{11} + K_{22}\cos^2(\vartheta) + K_{33}\text{sen}^2(\vartheta)} (\text{curl } \mathbf{t})_{\perp} \\ &+ \frac{(K_{11} + K_{22} - 2K_{24})\cot(\vartheta)}{K_{11} + K_{22}\cos^2(\vartheta) + K_{33}\text{sen}^2(\vartheta)} (\nabla\vartheta \times \mathbf{t}), \end{aligned} \quad (4.57)$$

para a componente perpendicular a  $\mathbf{t}$ , e

$$\begin{aligned} \langle \nabla\varphi \rangle \cdot \mathbf{t} &= \frac{\kappa_2}{2\nu_4 + K_{22}\text{sen}^2(\vartheta) + K_{33}\cos^2(\vartheta)} \\ &+ \frac{K_{24} - 2\nu_4 - K_{22}\text{sen}^2(\vartheta) + (K_{33} - 2K_{22})\cos^2(\vartheta)}{4\nu_4 + 2[K_{33}\cos^2(\vartheta) + K_{22}\text{sen}^2(\vartheta)]} (\text{curl } \mathbf{t} \cdot \mathbf{t}), \end{aligned} \quad (4.58)$$

para a componente paralela a  $\mathbf{t}$ .

A comparação entre as Eqs. (4.57) e (4.58) com Eq. (4.28) e (4.29) da seção anterior é imediata. As componentes perpendiculares a  $\mathbf{t}$  de  $\langle \nabla \varphi \rangle$  são as mesmas para ambos os casos. Para a componente paralela, porém, o termo  $\nu_4$  aparece. Interessante que é justamente um dos termos da Eq. (4.42). Outra comparação possível é entre  $q$  e as constantes  $\kappa_2$  e  $\nu_4$ . Ao igualarmos as componentes paralelas das duas energias, temos

$$\kappa_2 = q [2\nu_4 + K_{22} \sin^2(\vartheta) + K_{33} \cos^2(\vartheta)]. \quad (4.59)$$

A Ref. [60] traz  $q = \kappa_2 / K_{22}$ , no sistema de coordenadas fixo ( $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ ). Contudo, após a mudança de escala, outros termos aparecem de maneira tal que podemos encontrar  $\nu_4$  em termos de grandezas físicas conhecidas.

A versão *coarse-grained* da Eq.(4.41) é

$$\begin{aligned} F_{cg1}(\mathbf{t}, \nabla \mathbf{t}, \nabla \vartheta) &= F_\vartheta + l_1 |\nabla \vartheta| - l_2 (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t}) \\ &+ \frac{1}{2} \{ k_{11} (\text{div } \mathbf{t})^2 + k_{22} (\mathbf{t} \cdot \text{curl } \mathbf{t})^2 + k_{33} |\mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{t}|^2 + k_{24} \{ \text{tr}[(\nabla \mathbf{t})^2] - (\text{div } \mathbf{t})^2 \} \} \\ &+ \frac{1}{2} \{ h_{11} |\nabla \vartheta \times \mathbf{t}|^2 + h_{22} (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})^2 + h_{33} (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t}) (\text{div } \mathbf{t}) + h_{44} (\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t} \times \text{curl } \mathbf{t}) \}. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Em Eq. (4.60), o termo

$$F_\vartheta = f_1 - \frac{1}{2} [\kappa_2 + (\eta - \kappa_2) \cos^2(\vartheta)], \quad (4.61)$$

depende da energia do estado não distorcido, da constante de acoplamento  $\eta$ , e do termo de quiralidade. Os termos lineares,  $l_1$  e  $l_2$ , são dados por

$$l_1 = \frac{1}{2} \nu_5 \sin^2(\vartheta); \quad (4.62a)$$

$$l_2 = \frac{1}{2} \sin(2\vartheta) (\kappa_1 + \kappa_3). \quad (4.62b)$$

As constantes tipo Frank são

$$\begin{aligned} k_{11} &= \frac{1}{8} [K_{22} - K_{33} + 3\mu_1] \cos^4(\vartheta) \\ &+ \left[ K_{11} - \frac{1}{4} K_{22} - \frac{1}{4} K_{33} - \frac{3}{2} \mu_1 \right] \cos^2(\vartheta) \\ &+ \frac{1}{8} [K_{22} + 3K_{33} + 6\mu_1], \end{aligned} \quad (4.63)$$

para a constante tipo *splay* do campo  $\mathbf{t}$ ,

$$\begin{aligned}
 k_{22} = & \frac{1}{K_{22} \operatorname{sen}^2(\vartheta) + K_{33} \cos^2(\vartheta) + 2\nu_4} \\
 & \times \frac{1}{8} \left\{ \operatorname{sen}(\vartheta) [16(\nu_4)^2 - 2(K_{24} - 2\nu_4)^2 \operatorname{sen}(\vartheta)] \right. \\
 & + 8K_{22}\nu_4 \operatorname{sen}^2(\vartheta) + 2(2K_{22}K_{24} + (-K_{22} + K_{33} + 2\mu_1)\nu_4) \operatorname{sen}^3(\vartheta) \\
 & + K_{22}(K_{22} + K_{33} + 2\mu_1) \operatorname{sen}^5(\vartheta) \left. \right] \\
 & + \cos^4(\vartheta) [8K_{22}K_{33} + (-8(K_{22})^2 + 8K_{22}K_{33} + 2(K_{33})^2) \operatorname{sen}^2(\vartheta)] \\
 & + \cos^2(\vartheta) [8(2K_{22}\nu_4 + K_{33}\nu_4 \operatorname{sen}(\vartheta)) - (8(K_{22})^2 - K_{33}(11K_{22} + K_{33} + 2\mu_1)) \operatorname{sen}^4(\vartheta)] \\
 & + \operatorname{sen}^2(2\vartheta) [2(K_{22})^2 + 2K_{22}K_{24} - K_{33}K_{24} - 4K_{22}\nu_4 + 4K_{33}\nu_4] \left. \right\} \quad (4.64)
 \end{aligned}$$

para a constante tipo *twist* de  $\mathbf{t}$ ,

$$\begin{aligned}
 k_{33} = & \frac{1}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \operatorname{sen}^2(\vartheta)} \\
 & \times \frac{1}{2} \left\{ K_{11}K_{33} \operatorname{sen}^4(\vartheta) + K_{24}(2K_{11} - K_{24}) \operatorname{sen}^2(\vartheta) \right. \\
 & + 2K_{22}K_{33} \cos^6(\vartheta) + \cos^4(\vartheta) [2K_{22} + 4K_{22}\nu_4] + \cos^2(\vartheta) [4K_{11}\nu_4] \\
 & + \cos^4(\vartheta) [3K_{22}K_{33} + 2K_{22}\mu_1] \operatorname{sen}^2(\vartheta) + \cos^2(\vartheta) [K_{33}(K_{22} + K_{33} + 2\mu_1)] \operatorname{sen}^4(\vartheta) \\
 & + \cos^2(\vartheta) [-K_{11}K_{33} - 2K_{22}K_{24} + 2K_{33}K_{24} + 2K_{11}\mu_1] \operatorname{sen}^2(\vartheta) \\
 & \left. + [K_{11}K_{22} + K_{33}\nu_4] \operatorname{sen}^2(2\vartheta) \right\} \quad (4.65)
 \end{aligned}$$

para a constante tipo *bend* de  $\mathbf{t}$ , e

$$\begin{aligned}
 k_{24} = & \frac{1}{K_{22} \operatorname{sen}^2(\vartheta) + K_{33} \cos^2(\vartheta) + 2\nu_4} \\
 & \times \frac{1}{4} \left\{ 2K_{22}(K_{33} + 2\mu_1) \operatorname{sen}^6(\vartheta) + 4 [K_{22}(\nu_4 - K_{24}) + \nu_4(K_{33} + 2\mu_1)] \operatorname{sen}^4(\vartheta) \right. \\
 & + 2(K_{24} - 2\nu_4)^2 \operatorname{sen}^2(\vartheta) + 2 \cos^4(\vartheta) (K_{33} - 2K_{22})^2 \operatorname{sen}^2(\vartheta) \\
 & + 2 \cos^2(\vartheta) [4(K_{22})^2 - K_{33}(3K_{22} - K_{33} - 2\mu_1)] \operatorname{sen}^4(\vartheta) \\
 & + \operatorname{sen}^2(2\vartheta) [K_{22}(2K_{11} - K_{22} - 2K_{24} + 4\nu_4) + K_{33}(K_{24} - 2\nu_4)] \\
 & \left. \cos^4(\vartheta) [8K_{33}(K_{11} - K_{22})] + \cos^2(\vartheta) [8\nu_4(K_{11} - K_{22})] \right\} \quad (4.66)
 \end{aligned}$$

para a constante tipo *saddle-splay* de  $\mathbf{t}$ .

As constantes relacionadas com a variação de  $\vartheta$  da Eq. (4.60) são

$$\begin{aligned}
 h_{11} = & \frac{1}{K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \operatorname{sen}^2(\vartheta)} \\
 & \times \frac{1}{8} \left\{ 2K_{33}\mu_1 \operatorname{sen}^6(\vartheta) + [(K_{33})^2 + 2K_{11}\mu_1 + K_{33}(4\nu_3 + \nu_4)] \operatorname{sen}^4(\vartheta) \right. \\
 & \left. + [K_{11}(K_{33} + 4\nu_3 + \nu_4) + K_{22}K_{33}] \operatorname{sen}^2(\vartheta) + K_{22} [K_{11} + \nu_3 \operatorname{sen}^2(2\vartheta)] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \operatorname{sen}^4(\vartheta) [2K_{22}\mu_1] \cos^2(\vartheta) + \operatorname{sen}^2(\vartheta) [K_{11}K_{33} + K_{22}(K_{33} + \nu_4)] \cos^2(\vartheta) \\
 & + K_{11}K_{22} \cos^4(\vartheta) + \cos^2(\vartheta) [2K_{11}(K_{11} + K_{22} - 2K_{24}) + 2K_{22}(K_{22} - 2K_{24}) + 2(K_{24})^2] \};
 \end{aligned} \tag{4.67}$$

$$\begin{aligned}
 h_{22} = & \frac{1}{4}K_{11} \operatorname{sen}^2(\vartheta) + \frac{1}{4}K_{33} \cos^2(\vartheta) + 2\mu_1 \cos^2(2\vartheta) \\
 & + \frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \operatorname{sen}^2(\vartheta) + \frac{1}{2}\nu_4 \cos^2(\vartheta) + \frac{1}{8}\nu_4 \operatorname{sen}^2(\vartheta);
 \end{aligned} \tag{4.68}$$

$$h_{33} = \frac{1}{8} \operatorname{sen}(2\vartheta) [2K_{11} - K_{24} - K_{33} - \mu_1 + \mu_1 \cos(2\vartheta) + 2\nu_2 - 4\nu_4]; \tag{4.69}$$

$$\begin{aligned}
 h_{44} = & \frac{1}{2} \operatorname{sen}(2\vartheta) [K_{11} - K_{22} - K_{33} + K_{24} - \mu_1 + \mu_1 \cos(2\vartheta) - 2\nu_4 + 2\nu_5 - 2\nu_6] \\
 & + \frac{(K_{11} + K_{22} - 2K_{24}) [2K_{11} - K_{22} + K_{33} - 2K_{24} + \cos(2\vartheta)(K_{33} - K_{22})] \cot(\vartheta)}{2[K_{11} + K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \operatorname{sen}^2(\vartheta)]},
 \end{aligned} \tag{4.70}$$

todas relacionadas com as constantes locais e com o ângulo de cone  $\vartheta$ .

Além da diferença entre os termos  $k_i, h_i$  de Eq. (4.30) com os  $k_{ii}, h_{ii}$  ( $i = 1 - 4$ ) de (4.60), a segunda contém os termos lineares  $l_1$  e  $l_2$ , além de uma energia extra  $F_\vartheta$ , dependente de  $\eta$  e  $\kappa_2$ . Essa primeira comparação é esperada, já que a energia local que trabalhamos nessa seção tem mais termos que a energia da seção anterior. Os resultados apresentados nesta seção são inéditos, e a primeira vez divulgados são justamente nesta tese.

Obtemos também a versão *coarse-grained* da energia Eq. (4.42). Basta anular as constantes  $\kappa_1, \kappa_3, K_{11}, K_{24}, \mu_1, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5$  e  $\nu_6$  [60]. Assim, temos

$$\begin{aligned}
 F_{\text{cg0}}(\mathbf{t}, \nabla \mathbf{t}, \nabla \vartheta) = & F_\vartheta + \frac{1}{2}k_{01} \{(\operatorname{div} \mathbf{t})^2 + k_{02}(\mathbf{t} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{t})^2 \\
 & + k_{03}|\mathbf{t} \times \operatorname{curl} \mathbf{t}|^2 + k_{04}[\operatorname{tr}[(\nabla \mathbf{t})^2] - (\operatorname{div} \mathbf{t})^2]\} \\
 & + \frac{1}{2} \{h_{01}|\nabla \vartheta \times \mathbf{t}|^2 + h_{02}(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})^2 + h_{03}(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t})(\operatorname{div} \mathbf{t}) + h_{04}(\nabla \vartheta \cdot \mathbf{t} \times \operatorname{curl} \mathbf{t})\}.
 \end{aligned} \tag{4.71}$$

Os termos lineares,  $l_1$  e  $l_2$  se anulam. As outras constantes são tais que

$$k_{01} = \frac{1}{8}[K_{22} - K_{33}] \cos^4(\vartheta) - \frac{1}{4}[K_{22} + K_{33}] \cos^2(\vartheta) + \frac{1}{8}[K_{22} + 3K_{33}], \tag{4.72}$$

para a constante tipo *splay* para o campo  $\mathbf{t}$ ,

$$\begin{aligned}
 k_{02} = & \frac{1}{K_{22} \operatorname{sen}^2(\vartheta) + K_{33} \cos^2(\vartheta) + 2v_4} \\
 & \times \frac{1}{8} \left\{ \operatorname{sen}(\vartheta) [(v_4)^2 [16 - 8 \operatorname{sen}(\vartheta)] + v_4 \operatorname{sen}^2(\vartheta) [8K_{22} + 2(K_{33} - K_{22}) \operatorname{sen}(\vartheta)] \right. \\
 & \quad \left. + K_{22}(K_{22} + K_{33}) \operatorname{sen}^5(\vartheta) \right] \\
 & + \cos^4(\vartheta) [8K_{22}K_{33} + (-8(K_{22})^2 + 8K_{22}K_{33} + 2(K_{33})^2) \operatorname{sen}^2(\vartheta)] \\
 & + \cos^2(\vartheta) [8(2K_{22}v_4 + K_{33}v_4 \operatorname{sen}(\vartheta)) - (8(K_{22})^2 - K_{33}(11K_{22} + K_{33})) \operatorname{sen}^4(\vartheta)] \\
 & \left. + \operatorname{sen}^2(2\vartheta) [2(K_{22})^2 - 4K_{22}v_4 + 4K_{33}v_4] \right\}, \quad (4.73)
 \end{aligned}$$

para a constante tipo *twist* para o campo  $\mathbf{t}$ ,

$$\begin{aligned}
 k_{03} = & \frac{1}{K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \operatorname{sen}^2(\vartheta)} \\
 & \times \frac{1}{2} \left\{ K_{11}K_{33} \operatorname{sen}^4(\vartheta) + 2K_{22}K_{33} \cos^6(\vartheta) + [2K_{22} + 4K_{22}v_4] \cos^4(\vartheta) \right. \\
 & \left. (2K_{22} + 3K_{22}K_{33}) \cos^4(\vartheta) \operatorname{sen}^2(\vartheta) + K_{33}(K_{22} + K_{33}) \cos^2(\vartheta) \operatorname{sen}^4(\vartheta) + K_{33}v_4 \operatorname{sen}^2(2\vartheta) \right\}, \quad (4.74)
 \end{aligned}$$

para a constante tipo *bend* do campo  $\mathbf{t}$ , e finalmente,

$$\begin{aligned}
 k_{04} = & \frac{1}{K_{22} \operatorname{sen}^2(\vartheta) + K_{33} \cos^2(\vartheta) + 2v_4} \\
 & \times \frac{1}{4} \left\{ 2K_{22}K_{33} \operatorname{sen}^6(\vartheta) + 4v_4(K_{22} + K_{33}) \operatorname{sen}^4(\vartheta) \right. \\
 & + 8(v_4)^2 \operatorname{sen}^2(\vartheta) + 2(K_{33} - 2K_{22})^2 \cos^4(\vartheta) \operatorname{sen}^2(\vartheta) \\
 & + 2[4(K_{22})^2 - K_{33}(3K_{22} - K_{33})] \cos^2(\vartheta) \operatorname{sen}^4(\vartheta) \\
 & + [v_4(4K_{22} - 2K_{33}) - (K_{22})^2] \operatorname{sen}^2(2\vartheta) \\
 & \left. - 8K_{33}K_{22} \cos^4(\vartheta) - 8v_4K_{22} \cos^2(\vartheta) \right\}, \quad (4.75)
 \end{aligned}$$

para a constante tipo *saddle-splay* para o campo  $\mathbf{t}$ . As constantes relacionadas a  $\nabla\vartheta$  são tais que

$$\begin{aligned}
 h_{01} = & \frac{1}{K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \operatorname{sen}^2(\vartheta)} \\
 & \times \frac{1}{8} \left\{ [(K_{33})^2 + K_{33}(v_4)] \operatorname{sen}^4(\vartheta) + (K_{22}K_{33}) \operatorname{sen}^2(\vartheta) \right. \\
 & \left. + K_{22}(K_{33} + v_4) \cos^2(\vartheta) \operatorname{sen}^2(\vartheta) + 2(K_{22})^2 \cos^2(\vartheta) \right\}; \quad (4.76)
 \end{aligned}$$

$$h_{02} = \frac{1}{4}K_{33} \cos^2(\vartheta) + \frac{1}{2}v_4 \cos^2(\vartheta) + \frac{1}{8}v_4 \operatorname{sen}^2(\vartheta); \quad (4.77)$$

$$h_{03} = -\frac{1}{8}(K_{33} + 4v_4) \sin(2\vartheta); \quad (4.78)$$

$$h_{04} = \frac{1}{2} \sin(2\vartheta) [-K_{22} - K_{33} - 2v_4] + \frac{K_{22} [-K_{22} - K_{33} - 2v_4] \cot(\vartheta)}{2[K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \sin^2(\vartheta)]}. \quad (4.79)$$

Para Eq. (4.71), as componentes perpendicular e paralela ao campo  $\mathbf{t}$  de  $\langle \nabla \varphi \rangle$  são

$$\langle \nabla \varphi \rangle_{\perp} = \frac{(K_{33} - K_{22}) \cos^2(\vartheta)}{K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \sin^2(\vartheta)} (\text{curl } \mathbf{t})_{\perp} + \frac{K_{22} \cot(\vartheta)}{K_{22} \cos^2(\vartheta) + K_{33} \sin^2(\vartheta)} (\nabla \vartheta \times \mathbf{t}), \quad (4.80a)$$

$$\begin{aligned} \langle \nabla \varphi \rangle \cdot \mathbf{t} &= \frac{\kappa_2}{2v_4 + K_{22} \sin^2(\vartheta) + K_{33} \cos^2(\vartheta)} \\ &+ \frac{-2v_4 - K_{22} \sin^2(\vartheta) + (K_{33} - 2K_{22}) \cos^2(\vartheta)}{4v_4 + 2[K_{33} \cos^2(\vartheta) + K_{22} \sin^2(\vartheta)]} (\text{curl } \mathbf{t} \cdot \mathbf{t}), \end{aligned} \quad (4.80b)$$

respectivamente.

Comparamos as energias dessa seção pelo regime de uma constante. Consideramos os seguintes casos:

- (i)  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = \bar{K}$ , com  $K_{24} = 0$  e para as outras constantes  $\kappa_i = \mu_1 = v_j = \bar{v}$ , com  $(i = 1-3)$ ,  $(j = 1-6)$ ;
- (ii)  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K_{24} = \tilde{K}$ , isto é, todas as constantes tipo Frank iguais, e as outras constantes  $\kappa_i = \mu_1 = v_j = \tilde{v}$ , com  $(i = 1-3)$ ,  $(j = 1-6)$ ;
- (iii)  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K_{24} = \kappa_i = \mu_1 = v_j = \hat{K}$ , ou seja, todas as constantes de  $f_{\text{tb}1}$  iguais, com  $(i = 1-3)$ ,  $(j = 1-6)$ ;
- (iv) Por fim,  $K_{22} = K_{33} = \kappa_2 = v_4 = \dot{K}$ , para o caso de  $F_{\text{cg}0}$ .

Em todas as situações, a energia inicial  $F_{\vartheta}$  preservou a mesma forma, pois admitimos que  $\eta$  não varia como as outras constantes.

**Caso (i):** As constantes tipo Frank de  $F_{\text{cg}1}$  encontradas foram

$$\bar{k}_{11} = \frac{1}{2} \bar{K} [1 + \cos^2(\vartheta)] + \frac{1}{2} \bar{v} \left[ \frac{3}{4} \cos^4(\vartheta) - \cos^2(\vartheta) - \frac{1}{2} \right]; \quad (4.81a)$$

$$\bar{k}_{22} = \frac{1}{32} \bar{K} [20 + 12 \cos(2\vartheta)] + \frac{1}{32} \bar{v} [\cos(4\vartheta) + 4 \cos(2\vartheta) + 32 \sin(\vartheta) - 5]; \quad (4.81b)$$

$$\begin{aligned}\bar{k}_{33} = & \frac{1}{4}\bar{K} [2\cos^6(\vartheta) + 3\cos^4(\vartheta)\sin^2(\vartheta) + \sin^4(\vartheta) + 2\cos^2(\vartheta)\sin^4(\vartheta) + \sin^2(2\vartheta)] \\ & + \frac{1}{4}\bar{v} [4\cos^2(\vartheta) + 4\cos^4(\vartheta) + 2\cos^2(\vartheta)\sin^4(\vartheta) + \sin^2(2\vartheta)] \\ & + \frac{\bar{v}}{2\bar{K}}\cos^4(\vartheta)\sin^2(\vartheta) + \frac{1}{4}[2\cos^4(\vartheta) + 2\cos^4(\vartheta)\sin^2(\vartheta)];\end{aligned}\quad (4.81c)$$

$$\bar{k}_{44} = \frac{1}{2(\bar{K} + 2\bar{v})} \left[ 2(\bar{K})^2 + 5\bar{K}\bar{v} + 6(\bar{v})^2 + \left( (\bar{K})^2 - \bar{K}\bar{v} - 2(\bar{v})^2 \right) \cos(2\vartheta) \right] \sin^2(\vartheta). \quad (4.81d)$$

As constantes  $\bar{h}_{ii}$  ( $i = 1 - 4$ ) encontradas foram

$$\bar{h}_{11} = \frac{1}{32}\bar{K} [12 + 4\cos(2\vartheta)] + \frac{1}{32}\bar{v} [13 - 14\cos(2\vartheta) + \cos(4\vartheta)]; \quad (4.82a)$$

$$\bar{h}_{22} = \frac{1}{4}\bar{K} + \frac{1}{16}\bar{v} [33 - 9\cos(2\vartheta) + 16\cos(4\vartheta)]; \quad (4.82b)$$

$$\bar{h}_{33} = \frac{1}{8}\bar{K}\sin(2\vartheta) + \frac{1}{8}\bar{v} [-3 + \cos(2\vartheta)] \sin(2\vartheta); \quad (4.82c)$$

$$\bar{h}_{44} = -\frac{1}{2}\bar{K}\sin(2\vartheta) + \frac{1}{2}\bar{v} [\cos(2\vartheta) - 3] [\cos(\vartheta) + \sin(\vartheta)]^2. \quad (4.82d)$$

As constantes lineares:

$$\bar{l}_1 = \frac{1}{2}\bar{v}\sin^2(\vartheta); \quad \bar{l}_2 = \bar{v}\cos(2\vartheta). \quad (4.83)$$

**Caso (ii):** Admitimos que  $K_{ii} = K_{24} = \tilde{K}$ ; nesse caso, a constante  $\tilde{k}_{11} = \bar{k}_{11}$ , ou seja,

$$\tilde{k}_{11} = \frac{1}{2}\tilde{K} [1 + \cos^2(\vartheta)] + \frac{1}{2}\tilde{v} \left[ \frac{3}{4}\cos^4(\vartheta) - \cos^2(\vartheta) - \frac{1}{2} \right]; \quad (4.84a)$$

A constante  $\tilde{k}_{22}$  encontrada foi

$$\begin{aligned}\tilde{k}_{22} = & \frac{1}{32(\tilde{K} + 2\tilde{v})} [24(\tilde{K})^2 + 51\tilde{K}\tilde{v} - 10(\tilde{v})^2 + 4[2(\tilde{K})^2 + 3\tilde{K}\tilde{v} + 2(\tilde{v})^2] \cos(2\vartheta) \\ & + \tilde{v}(\tilde{K} + 2\tilde{v}) \cos(4\vartheta) + 32\tilde{K}\tilde{v}\sin(\vartheta) + 64(\tilde{v})^2 \sin(\vartheta)];\end{aligned}\quad (4.84b)$$

A constante  $\tilde{k}_{33}$ :

$$\begin{aligned}\tilde{k}_{33} = & \frac{1}{128\tilde{K}} [28\tilde{K} + 74(\tilde{K})^2 + 4\tilde{v} + 132\tilde{K}\tilde{v} + (-(\tilde{K})^2 + 2\tilde{v} + 2\tilde{K}(17 + 63\tilde{v})) \cos(2\vartheta) \\ & - 2(5(\tilde{K})^2 + 2\tilde{K}(-1 + \tilde{v}) + 2\tilde{v}) \cos(4\vartheta) + ((\tilde{K})^2 - 2\tilde{K} - 2\tilde{v} + 2\tilde{K}\tilde{v}) \cos(6\vartheta)];\end{aligned}$$

$$(4.84c)$$

A constante tipo *saddle-splay* encontrada para o segundo caso foi

$$\tilde{k}_{44} = \frac{1}{2(\tilde{K} + 2\tilde{v})} [(\tilde{K})^2 + \tilde{K}\tilde{v} + 6(\tilde{v})^2 + ((\tilde{K})^2 - \tilde{K}\tilde{v} - 2(\tilde{v})^2) \cos(2\vartheta)] \sin^2(\vartheta). \quad (4.84d)$$

As constantes  $\tilde{h}_{ii}$  foram

$$\tilde{h}_{11} = \frac{1}{32} \tilde{K} [6 - 2 \cos(2\vartheta)] + \frac{1}{32} \tilde{v} [13 - 14 \cos(2\vartheta) + \cos(4\vartheta)], \quad (4.85a)$$

para  $\tilde{h}_{11}$ ; ainda temos

$$\tilde{h}_{22} = \frac{1}{4} \tilde{K} + \frac{1}{16} \tilde{v} [33 - 9 \cos(2\vartheta) + 16 \cos(4\vartheta)]; \quad (4.85b)$$

a constante  $\tilde{h}_{33}$  só depende de  $\tilde{v}$ :

$$\tilde{h}_{33} = \frac{1}{8} \tilde{v} [\cos(2\vartheta) - 3] \sin(2\vartheta); \quad (4.85c)$$

por fim, a constante  $\tilde{h}_{44}$ :

$$\tilde{h}_{44} = -\tilde{K} \sin(2\vartheta) + \frac{1}{2} \tilde{v} [\cos(2\vartheta) - 3] \sin(2\vartheta). \quad (4.85d)$$

As constantes lineares são iguais às do Caso (i):

$$\tilde{l}_1 = \frac{1}{2} \tilde{v} \sin^2(\vartheta); \quad \tilde{l}_2 = \tilde{v} \cos(2\vartheta). \quad (4.85e)$$

**Caso (iii):** Encontramos para as constantes tipo Frank os seguintes resultados:

$$\hat{k}_{11} = \frac{1}{8} \hat{K} [3 \cos^4(\vartheta) - 8 \cos^2(\vartheta) + 10]; \quad (4.86a)$$

$$\hat{k}_{22} = \frac{1}{96} \hat{K} [3 \cos(4\vartheta) + 28 \cos(\vartheta) + 96 \sin(\vartheta) + 65]; \quad (4.86b)$$

$$\hat{k}_{33} = \frac{1}{128} \hat{K} [3 \cos(6\vartheta) - 14 \cos(4\vartheta) + 125 \cos(2\vartheta) + 206] + \frac{1}{128} [32 + 36 \cos(2\vartheta) - 4 \cos(6\vartheta)]; \quad (4.86c)$$

$$\hat{k}_{44} = \frac{1}{3} \hat{K} [\cos(2\vartheta) - 4] \sin^2(\vartheta). \quad (4.86d)$$

Já as constantes  $\hat{h}_{ii}$

$$\hat{h}_{11} = \frac{1}{32} \hat{K} [\cos(4\vartheta) - 16 \cos(2\vartheta) - 19]; \quad (4.87a)$$

$$\hat{h}_{22} = \frac{1}{16} \hat{K} [16 \cos(4\vartheta) - 9 \cos(2\vartheta) + 37]; \quad (4.87b)$$

$$\hat{h}_{33} = \frac{1}{8} \hat{K} [\cos(2\vartheta) - 3] \text{sen}(2\vartheta); \quad (4.87c)$$

$$\hat{h}_{44} = \frac{1}{2} \hat{K} [\cos(2\vartheta) - 5] \text{sen}(2\vartheta), \quad (4.87d)$$

e as constantes lineares,

$$\hat{l}_1 = \frac{1}{2} \hat{K} \text{sen}^2(\vartheta); \quad \hat{l}_2 = \hat{K} \cos(2\vartheta). \quad (4.88)$$

**Caso (iv):** Como já mostramos, as constantes lineares se anulam simplesmente pela configuração proposta para a Eq. (4.42). Analisamos, então, as constantes  $k_{0i}, h_{0i}$  ( $i = 1 - 4$ ). Primeiramente, para as constantes tipo Frank encontramos

$$\dot{k}_{01} = \frac{1}{2} \dot{K} \text{sen}^2(\vartheta); \quad (4.89a)$$

$$\dot{k}_{02} = \frac{1}{8} \dot{K} [5 \cos(2\vartheta) + 8 \text{sen}(\vartheta) + 3]; \quad (4.89b)$$

$$\dot{k}_{03} = \frac{1}{16} [47 \dot{K} + (\dot{K} - 2) \cos(4\vartheta) + 8 \cos(2\vartheta) + 10] \cos^2(\vartheta); \quad (4.89c)$$

$$\dot{k}_{04} = \frac{1}{24} \dot{K} [3 - 34 \cos(2\vartheta) - \cos(4\vartheta)]. \quad (4.89d)$$

Para as constantes  $\dot{h}_{0i}$ :

$$\dot{h}_{01} = \frac{1}{16} \dot{K} [5 - \cos(2\vartheta)]; \quad (4.90a)$$

$$\dot{h}_{02} = \frac{1}{16} \dot{K} [7 + 5 \cos(2\vartheta)]; \quad (4.90b)$$

$$\dot{h}_{03} = -\frac{5}{8} \dot{K} \text{sen}(2\vartheta); \quad (4.90c)$$

$$\dot{h}_{04} = \dot{K} [-3 \text{sen}(2\vartheta) - 2]. \quad (4.90d)$$

A média de  $\nabla\varphi$  para o Caso (iv) é

$$\langle \nabla\varphi \rangle_{\perp} = \cot(\vartheta)(\nabla\vartheta \times \mathbf{t}); \quad (4.91a)$$

$$\langle \nabla\varphi \rangle \cdot \mathbf{t} = \frac{1}{3} + \frac{1}{2}(\text{curl } \mathbf{t} \cdot \mathbf{t}), \quad (4.91b)$$

As ilustrações a seguir comparam a variação das constantes reescaladas  $\hat{k}_{ii}, \hat{h}_{ii}$  com as constantes  $\dot{k}_{0i}, \dot{h}_{0i}$  ( $i = 1 - 4$ ) em função do ângulo de cone,  $\vartheta$ . Como a intenção é analisarmos somente a tendência de variação das constantes elásticas nas duas aproximações, os termos constantes de  $\hat{k}_{33}$  e  $\dot{k}_{03}$  foram omitidos.

Diversos autores afirmam que o ângulo de cone ideal, para o qual a fase *twist-bend* é estável, é  $\vartheta_0 \approx 20^\circ$  [1, 2, 39, 48, 75]<sup>6</sup>. Com esse valor, estimamos as constantes elásticas para os casos (iii) e (iv), e as comparamos com os valores da energia *coarse-grained* da seção anterior, Eq. (4.30), Ref. [1]. A tabela a seguir resume os resultados encontrados.

Tabela 4.1: Constantes elásticas das densidades de energia na escala aumentada. † Cada constante elástica está “normalizada” pela respectiva constante da aproximação adotada: as constantes da primeira linha são normalizadas por  $\bar{K}$ ; da segunda linha,  $\hat{K}$ ; da terceira linha,  $\dot{K}$ .

En. mol. [Ref]	En. CG	$k_1^\dagger$	$k_2^\dagger$	$k_3^\dagger$	$k_4^\dagger$	$h_1^\dagger$	$h_2^\dagger$	$h_3^\dagger$	$h_4^\dagger$
$f_{tb2}$ [1]	$F_{cg2}$ Eq. (4.30)	0,94	0,91	0,91	0,06	0,11	1	-0,32	-0,64
$f_{tb1}$ [47]	$F_{cg1}$ Eq. (4.60)	0,66	0,75	2,33	-0,13	-0,97	2,06	-0,18	-1,36
$f_{tb0}$ [60]	$F_{cg0}$ Eq. (4.71)	0,05	1,2	2,6	-0,97	0,26	0,68	-0,4	-3,93

Alguns comentários a respeito dos resultados que mostramos na Tab. 4.1 merecem destaque. O primeiro diz respeito a  $k_4 < 0$  na segunda e terceira linhas, Eqs. (4.60) e (4.71), respectivamente. Na primeira linha, Eq. (4.30), as constantes tipo Frank respeitam desigualdades semelhantes às de Ericksen para a fase nemática [13, 16], e, nos casos encontrados aqui, a constante tipo *saddle-splay* não está de acordo.

As desigualdades da Ref. [1] nada dizem a respeito das constantes de volume – apenas que devem ser positivas –, mas trabalhos experimentais reportam valores de  $K_{33}$  muito menor que as demais constantes de volume na escala molecular, na fase nemática [39]. As aproximações tomadas aqui mostram uma tendência diferente,

<sup>6</sup>Existem trabalhos que reportam ângulos de cone  $\vartheta_0 \approx 9 - 11^\circ$  [40], porém, por simplicidade, vamos nos ater a  $\vartheta_0 \approx 20^\circ$ , como já mencionamos no texto.

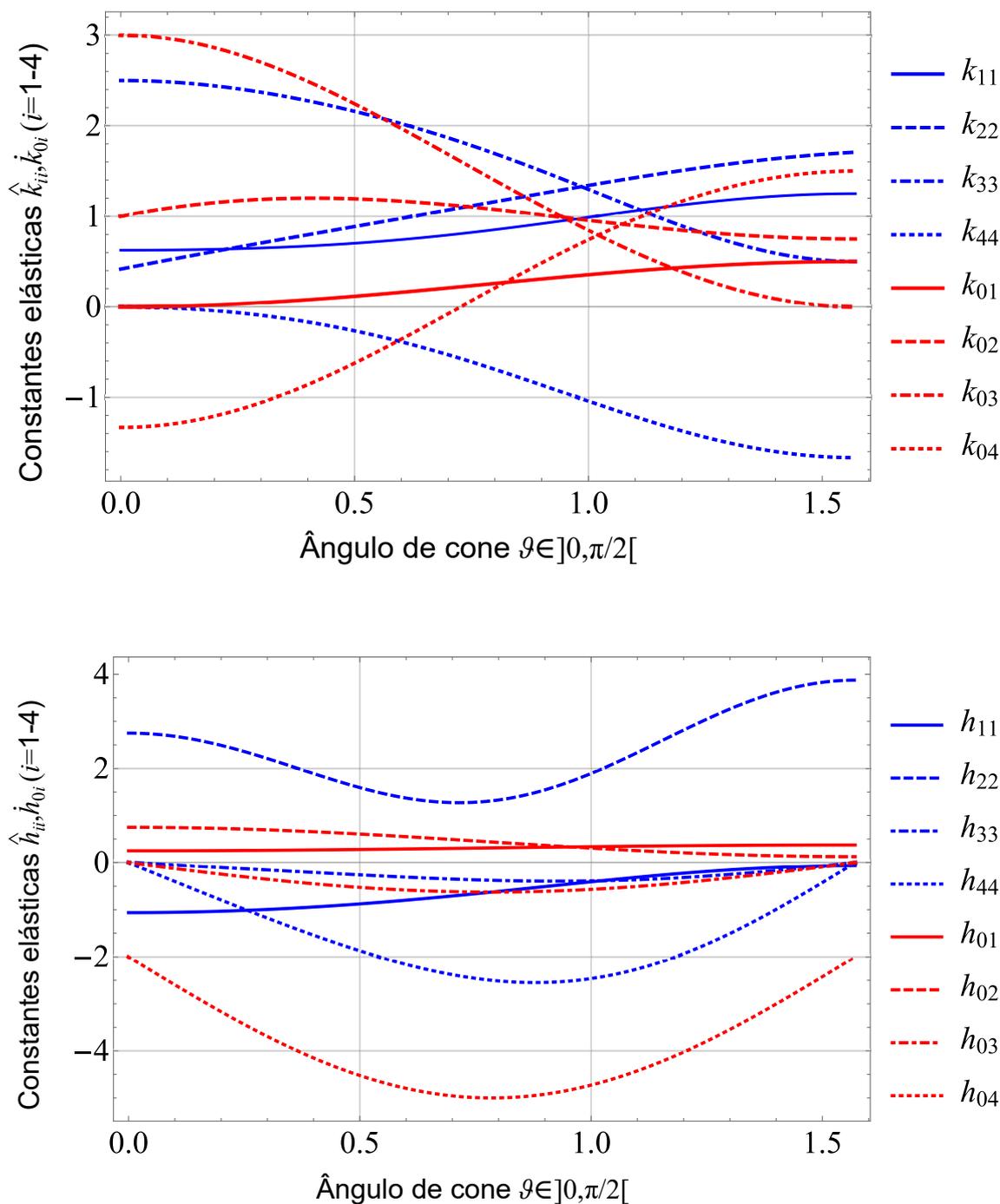


Figura 4.4: Variação das constantes reescaladas  $\hat{k}_{ii}$  (abaixo  $\hat{h}_{ii}$ ), em azul, e  $\hat{k}_{0i}$  (abaixo  $\hat{h}_{0i}$ ), em vermelho, ( $i = 1-4$ ), em função do ângulo de cone  $\vartheta \in ]0, \pi/2[$ .

com  $k_3 = k_2 < k_1$  para o primeiro caso, e  $k_3 > k_1, k_2$  para os segundo e terceiro casos. Isto está de acordo com a fase nemática usual [6, 13], mas será que a mesma ordem valeria para as distorções tipo Frank no nível das pseudocamadas?

A desigualdade das constantes na versão *coarse-grained* não traz restrições a  $h_3, h_4 < 0$ , o que de fato acontece aqui. A única divergência é a respeito da constante  $h_1$  no caso (iii) para a energia Eq. (4.60). Vale lembrar que fizemos **aproximações**

apenas para estimarmos os valores das constantes. Como elas dependem de várias constantes na escala molecular, além dos senos e cossenos do ângulo de cone, uma outra forma de aproximação, ou um estudo entre a transição da escala local para a escala global se faz necessário.

Como dito no começo da seção, todo o resultado apresentado aqui é inédito. Precisamos de um melhor entendimento da correspondência entre as constantes moleculares e as constantes *coarse-grained*. As densidades de energia depois da mudança de escala também precisam ser estudadas em situações aplicáveis em laboratório, como perturbações por campos externos, transições de fase e defeitos topológicos, apenas para citar alguns casos.

As duas versões *coarse-grained* das energias de Virga [48] e Barbero e colaboradores [47] são como a energia de Frank para  $t$ , adicionada a termos que tratam da variação de  $\vartheta$ . Como dissemos na Ref. [1], essas versões são energias para uma fase nemática aumentada. Apresentamos agora outras versões *coarse-grained* para a fase *twist-bend*, todas essencialmente esméticas.

## 4.5 Outras teorias de mudança de escala

O método de *coarse-graining* na física dos cristais líquidos não é uma técnica nova. Citamos trabalhos de Lubensky no estudo de colestéricos [67, 68], bem como um problema proposto no livro de de Gennes (veja Ref. [6], pág. 293-4) também para a fase colestérica, além do trabalho de Radzihovsky e Lubensky [71], que nos inspiramos para aplicar a técnica às teorias da fase nemática *twist-bend*.

Como a descoberta da fase  $N_{tb}$  é um evento recente e ainda há muito a ser feito, a técnica de mudança de escala também dá seus primeiros passos. O primeiro trabalho que diretamente ligou a fase *twist-bend* a uma energia *coarse-grained* é devido a Challa e colaboradores [45] – recordando do início do capítulo, foi o trabalho que deu o nome de pseudocamadas ao padrão semelhante às imagens FFTEM para a fase *twist-bend* –. Em linhas gerais, o trabalho apresentou estudos da transição  $N - N_{tb}$  de dois compostos sob ação de campos magnéticos. Ao analisarem a ondulação das pseudocamadas, dada na forma  $u = u_0 \sin(q_z z) \cos(q_x x)$ , com o eixo- $z$  paralelo ao padrão de listras, os autores propuseam uma energia do tipo

$$F_{CG} = \frac{1}{2}B \left[ \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right]^2 + \frac{1}{2}K \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2. \quad (4.92)$$

Na Eq. (4.92),  $B$  é chamado módulo de compressão das pseudocamadas e  $K$  é uma constante de *splay* efetiva. Os autores não mostraram como chegaram na Eq. (4.92), apenas citaram a Ref. [6] como fonte das estimativas feitas para a energia acima, com os dados retirados dos experimentos. Para o cristal líquido CB7CB, estimaram  $K \sim 25$  pN, afirmaram que o arranjo experimental não favorece medidas da constante  $B$ , mas conjecturaram um valor menor que o módulo de compressão dos esméticos [45]. Uma rápida inspeção revela que a energia *coarse-grained* proposta por Challa e colaboradores é semelhante às Eq. (4.7) da Ref. [71] e Eq. (3.17), para a fase esmética [6, 26, 32].

Também inspirados por de Gennes [6], C. Meyer e I. Dozov apresentaram uma versão diferente de energia *coarse-grained* para a fase  $N_{tb}$  [73]. Os autores indicaram um paralelo entre a fase nemática *twist-bend* e a  $SmA^*$ , isto é, uma versão quiral da fase esmética-A. Com isto em mente, sugeriram um parâmetro de ordem complexo<sup>7</sup>  $\sigma(\mathbf{r}) = \text{sen}[\theta(\mathbf{r})]\exp[i\delta\phi(\mathbf{r})]$ , cujos elementos pertencem à fase *twist-bend*:  $\text{sen}(\theta)$  é a amplitude das pseudocamadas, e para o método de *coarse-graining*, varia com a posição;  $\phi = 2\pi m$  ( $m \in \mathbb{Z}$ ) é a fase, ou a posição de cada pseudocamada, e também varia espacialmente. Para esta configuração, a densidade de energia na escala das pseudocamadas é

$$f_{TB}^{CG} = f_{TB}^{cond} (|\sigma|) + \gamma_{\parallel} |\nabla_{\parallel}\sigma|^2 + \gamma_{\perp} |(\nabla_{\perp} - iq_0\delta\mathbf{N})\sigma|^2 + \frac{1}{2} \left[ K_{11}^N (s^N)^2 + K_{22}^N \left( (t^N)^2 - 2t_0^N t^N \right) + K_{33}^N (\mathbf{b}^N)^2 \right]. \quad (4.93)$$

Na Eq. (4.93),  $f_{TB}^{cond}$  é a energia de condensação das pseudocamadas, isto é, o fator que favorece a organização das moléculas da fase *twist-bend*; as constantes  $\gamma_{\parallel}$  ( $\gamma_{\perp}$ ) determinam a variação paralela (perpendicular) do parâmetro de ordem, referente às pseudocamadas; o vetor  $\mathbf{N}$  é o eixo óptico da fase  $N_{tb}$ ; no estado fundamental  $\mathbf{N} \equiv \mathbf{N}_0$ , e na Eq. (4.93), permitem que  $\mathbf{N}$  varie espacialmente<sup>8</sup>;  $K_{ii}^N$  ( $i = 1-3$ ) são as constantes tipo Frank no nível das pseudocamadas, com as distorções *splay*  $s^N$ , *twist*  $t^N$  e *bend*  $\mathbf{b}^N$  para  $\mathbf{N}$ .

O método de *coarse-graining* feito na Ref. [73] não é o mesmo proposto na Ref. [71], que nos inspirou nos resultados anteriores. Meyer e Dozov postularam qual deve ser a energia no nível das pseudocamadas e então utilizaram a energia na escala molecular para calcular os parâmetros de interesse. Nas palavras dos próprios autores:

<sup>7</sup>Assim como de Gennes propôs para as fases esméticas em paralelo com transições de fase em supercondutores. O leitor que desejar mais detalhes, verificar Ref. [6], Cap. 10, pág. 509-14.

<sup>8</sup>Em uma notação diferente, o vetor  $\mathbf{N}$  da Ref. [73] é exatamente o campo  $\mathbf{t}$  das teorias propostas nas seções anteriores, e na Ref. [1].

“[...] aplicando a mesma aproximação CG [*coarse-grained*] usando modelos elásticos locais diferentes fornecerá um teste poderoso destes modelos ainda em debate por meio de experimentos macroscópicos simples.”<sup>9</sup>

O modelo local escolhido é o de constante elástica *bend* negativa [41]. Com ele, as constantes tipo Frank na escala das pseudocamadas são tais que

$$K_{11}^N = K_{11}; \quad K_{22}^N = K_{22}; \quad K_{33}^N = K_{33} + \frac{1}{2}(K_{11} + K_{22})(\theta_0)^2, \quad (4.94)$$

que resultou em um *bend* negativo no nível das pseudocamadas. Os próprios autores descreditaram o resultado, e afirmaram que as constantes  $\gamma$  do parâmetro de ordem tornam o *twist* e o *bend* das pseudocamadas energeticamente custoso. Assim, eles reescreveram a energia *coarse-grained* para a fase nemática *twist-bend* como uma energia esmética.

Os mesmos autores reforçaram na Ref. [40] a versão *coarse-grained* por eles proposta, Eq. (4.93), com a mesma energia local – o modelo de instabilidade elástica<sup>10</sup>, construído sob afirmação de que  $K_{33} < 0$  –, novamente traçando o paralelo  $N_{tb}/SmA^*$ . A novidade apareceu nos argumentos qualitativos acerca do comportamento da fase sob influência de campos externos, defeitos nas pseudocamadas, uma versão *coarse-grained* para energias de ancoramento do tipo Rapini-Papoular [13, 31], e uma analogia de defeitos da fase  $N_{tb}$  com as **twisted grain boundaries** (TGB) – cuja tradução direta pode ser algo como “borda de grãos torcidas”, em analogia às bordas de grãos em sólidos [40].

O defeito do tipo TGB ocorre na transição  $N^* - SmA^*$  quando porções de camadas esméticas – ou “grãos esméticos” – são separadas por grandes densidades de discordâncias em espiral<sup>11</sup>, o que induz um *twist* nos grãos e conseqüentemente nas camadas da fase esmética. Para o leitor interessado a entender o defeito TGB, exemplos podem ser vistos, por exemplo, no trabalho pioneiro devido a S. R. Renn e T. C. Lubensky [76] (Fig. 2), na própria Ref. [40], Seção 4, pág. 16-18 (Fig. 11), ou em Ref. [6], Cap. 10, pág. 525-27 (Fig. 10.4).

Para a fase *twist-bend*, a Ref. [40] propôs um modelo  $TGB_{NTB}$  para o *twist* das pseudocamadas, e afirmou que esse defeito é teoricamente estável na transição

<sup>9</sup>Tradução do autor para “[...] applying the same CG approach using different local elastic models will provide a powerful test of these still debated models by simple macroscopic experiments.”, presente na Ref. [73].

<sup>10</sup>Tradução direta de “*elastic-instability model*”, presente nas Ref. [40, 73].

<sup>11</sup>Comentamos sobre as discordâncias em espiral e aresta no segundo capítulo, mostrando que ambas, em menor densidade, podem induzir *twist* e *bend* das camadas da fase esmética, como também mostra a Ref. [32].

$N - N_{tb}$  para o modelo *coarse-grained* das Refs. [40, 73].

De uma maneira mais formal, Z. Parsouzi e colaboradores [77] apresentaram uma energia *coarse-grained* baseada na energia local de Shamid e colaboradores, Eq. (3.42) [49]. Essa energia depende do diretor e de uma polarização intrínseca das moléculas:

$$F_{NTB} = \frac{K_1}{2}(\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2}(\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 + \frac{K_3}{2}|\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}|^2 + \frac{\mu}{2}|\mathbf{p}|^2 + \frac{\nu}{4}|\mathbf{p}|^4 + \frac{\kappa}{2}(\nabla \mathbf{p})^2 - \Lambda(\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n}) \cdot \mathbf{p} + \eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p})^2.$$

Na equação acima,  $K_i$  ( $i = 1 - 3$ ) são constantes tipo Frank para o volume,  $\mu = \mu_0(T - T_0)$  é um coeficiente para a polarização dependente da temperatura,  $\nu$  é um termo positivo e independente da temperatura,  $\kappa$  é um termo que penaliza variações espaciais de  $\mathbf{p}$ ,  $\Lambda$  representa o acoplamento entre a polarização e a distorção tipo *bend*, e o parâmetro  $\eta$  favorece a polarização paralela ao diretor [77]. O último termo  $\eta$  não estava presente na energia proposta em Ref. [49]. Assim como nas Refs. [1, 71], os autores propuseram um sistema de coordenadas móvel ( $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{t}$ ) para promover a mudança de escala, e escreveram o diretor

$$\mathbf{n} = \text{sen}[\beta] \cos[q_0 z + \phi(\mathbf{r})] \mathbf{e}_1 + \text{sen}[\beta] \sin[q_0 z + \phi(\mathbf{r})] \mathbf{e}_2 + \cos[\beta] \mathbf{t},$$

e a polarização

$$\mathbf{p} = p_0 \text{sen}[q_0 z + \phi(\mathbf{r})] \mathbf{e}_1 - p_0 \cos[q_0 z + \phi(\mathbf{r})] \mathbf{e}_2 + \delta \mathbf{p}, \quad (4.95)$$

com  $\phi(\mathbf{r})$  o parâmetro que deve ser minimizado. Os autores se referiram a  $\beta$  como o ângulo de cone e  $q_0 z$  o ângulo de giro. A magnitude da polarização é  $p_0$  e  $\delta \mathbf{p} = \delta p_x \mathbf{e}_x + \delta p_y \mathbf{e}_y + \delta p_z \mathbf{e}_z$  é uma pequena flutuação em  $\mathbf{p}$  no sistema de coordenadas fixo ( $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ ) [77].

O método resultou em uma energia tipo esmética, com três coeficientes que dependem das constantes locais, dos parâmetros  $q_0$  e  $p_0$ , e do ângulo de cone  $\beta$ . Fazendo um paralelo com a fase esmética, os parâmetros representam o módulo de compressão  $B$ , o *splay*  $K$ , e ainda acrescentam um parâmetro que mede o desvio do diretor em relação às camadas da fase esmética. As constantes da energia na escala das pseudocamadas foram apresentadas como

$$B_{\text{eff}} = [K_2 \text{sen}^4(\beta) + K_3 \text{sen}^2(\beta) \cos^2(\beta) + \kappa p_0] (q_0)^2$$

para o módulo de compressão,

$$K_{\text{eff}} = K_1 \cos^2(\beta) + \frac{1}{2}K_3 \sin^2(\beta) + \frac{1}{2}\kappa(p_0)^2$$

para o *splay* das pseudocamadas, e

$$D_{\text{eff}} \approx \frac{1}{2}(K_1 + K_2) \sin^2(\beta)(q_0)^2 \approx \frac{K_1 + K_2}{2(K_3)^2} \Lambda^2(p_0)^2$$

para a constante de desvio do eixo óptico  $t$  em relação à normal das pseudocamadas. O subscrito “eff”, derivado de “effective” é para reforçar que as constantes são das pseudocamadas da fase *twist-bend* [77].

A Ref. [77], apoiada pelo trabalho também de Parsouzi e colaboradores [78], conseguiu estimar o valor das constantes *coarse-grained*  $B_{\text{eff}}$ ,  $K_{\text{eff}}$  e  $D_{\text{eff}}$ , além de outros parâmetros, como  $q_0$  e  $p_0$ , por experimentos de espalhamento de luz. Para o cristal líquido chamado DTCm, cuja transição  $N - N_{\text{tb}}$  ocorre a 88,25 °C, os valores teórico e experimental de  $B_{\text{eff}} \sim 10^3$ - $10^4$  Pa;  $K_{\text{eff}} \sim K_1$  na fase nemática, podendo variar de 2 a 33 pN, próximo da transição nemática-istrópica e  $N - N_{\text{tb}}$ , respectivamente; por fim, a razão  $D_{\text{eff}}/B_{\text{eff}} \approx 6$  [78].

Por outro lado, E. Gorecka e colaboradores [79], em um estudo sobre a fase nemática *twist-bend* quiral,  $N_{\text{tb}}^*$  – que surge no resfriamento de compostos na fase nemática quiral  $N^*$  –, comparou o composto chamado SB3/5 com o CB7CB. Um dos estudos foi sobre o módulo de compressão  $B$  de ambos os compostos em função da temperatura. O resultado encontrado tanto para o SB3/5 como para o CB7CB foi que o módulo de compressão é da mesma ordem de grandeza do que o encontrado para a fase esmética. Para que  $B_{\text{eff}}$  encontrada via *coarse-graining* na Ref. [78] tivesse validade, as constantes elásticas na fase nemática usual deveriam ser  $\sim 10^3$  vezes maiores que os valores encontrados em laboratório [78].

Em síntese, as energias na escala das pseudocamadas apresentadas aqui são semelhantes à proposta para a fase esmética. As três oriundas de diferentes métodos e energias locais. Todas apresentaram resultados significativos ao confrontar teoria com experimento, mas há inconsistências. Isto incentiva a busca de novos modelos e outras formas de comparações entre as teorias com resultados experimentais.

## 4.6 Considerações finais

Apresentamos o método de *coarse-graining*, que chamamos de mudança de escala, para estudarmos a fase nemática *twist-bend* sob a ótica das pseudocamadas. O método, inicialmente aplicado na fase colestérica, descrevia a fase em uma escala muito maior que o passo.

Para desenvolver a teoria de *coarse-graining* seguimos o procedimento de Radzihovsky e Lubensky, que propuseram uma densidade de energia tipo esmética não linear para os colestéricos.

Analisando o padrão das pseudocamadas, alguns autores preferiram uma versão *coarse-grained* das energias na escala molecular, semelhantes às da fase esmética. Os autores que mostramos aqui seguiram diferentes caminhos: ou pela aplicação direta da energia esmética nas pseudocamadas; pela derivação de uma energia molecular tipo Landau-de Gennes que resultou em uma energia tipo esmética; ou ainda aplicando o método rigorosamente como Radzihovsky e Lubensky para outra energia molecular do tipo Landau-de Gennes, que originou uma energia tipo esmética com um termo elástico extra.

Nossa proposta foi seguir por um caminho diferente. Partimos de energias moleculares do tipo nemática, e geramos energias na escala nemática aumentada. Alguns pontos merecem destaque ao compararmos a energia da Seção 4.2 com as da Seção 4.3: (i) o parâmetro  $\langle \nabla \varphi \rangle$  da Seção 4.2 é escrito em termos de  $q$ , e para as energias da Seção 4.3, ele aparece somente em termos das constantes elásticas locais. Combinando ambas, podemos achar um significado físico para  $v_4$ , por exemplo; (ii) As energias da Seção 4.3 contêm um termo referente à energia do estado fundamental, que depende do parâmetro de acoplamento  $\eta$ ; (iii) Termos lineares relacionados ao ângulo de cone aparecem nas energias da Seção 4.3, o que é novidade se comparada com a energia da Seção 4.2 e Ref. [1]; (iv) As aproximações que utilizamos para as energias de Barbero e Zola e seus colaboradores resultam em termos negativos para a distorção de *saddle-splay*. Seria interessante procurarmos uma aproximação mais apropriada; (v) Assim como ocorre na energia de Frank para a fase nemática usual, as energias da Seção 4.3 apresentam constantes de *bend* maiores que as demais constantes de volume.

Como já informamos, as energias da Seção 4.3 são inéditas e ainda precisam de outras investigações para termos resultados mais satisfatórios.

## 5 Conclusões e perspectivas

Propusemos duas densidades de energia para a fase nemática *twist-bend* na escala das pseudocamadas. A primeira delas, foi feita em partes durante o período de doutorado sanduíche. A segunda, ainda inédita e em vias de publicação, difere da primeira por apresentar termos lineares e termo referente a um “estado fundamental” das pseudocamadas.

As energias foram encontradas pelo método de *coarse-graining*, que parte de uma local, em nível molecular, para uma escala global. Na escala global, as energias são descritas em termos de parâmetros mensuráveis experimentalmente, como o ângulo de cone e o eixo óptico. Encontramos também o valor médio da variação do ângulo de giro, que na escala molecular se apresenta como  $\nabla\varphi = q\mathbf{t}$ . Os valores encontrados dependem das constantes elásticas a nível local e do ângulo de cone. Para a versão *coarse-grained* da energia de Virga,  $\langle\nabla\varphi\rangle$  apresenta um termo  $q$  e outro relacionado aos parâmetros locais. Já para as versões *coarse-grained* das energias de Barbero e Zola e seus colaboradores, obtivemos  $\langle\nabla\varphi\rangle$  proporcional a  $\kappa_2$  e inversamente proporcional a  $\nu_4$ . Comparando os dois resultados, pudemos escrever as constantes  $\kappa_2$  e  $\nu_4$  em termos de  $q$ , que nos oferece um significado físico para  $\nu_4$ , por exemplo.

Diferentemente de outros autores que propuseram energias tipo esméticas na versão *coarse-grained*, nós apresentamos energias também nemáticas para as pseudocamadas, ou como intitulamos na Ref. [1], energias nemáticas aumentadas. Em comum, as duas energias apresentam os quatro termos tipo Frank para  $\mathbf{t}$ , *splay*, *twist*, *bend* e *saddle-splay*, e quatro termos relacionados  $\nabla\vartheta$ . Os termos locais variam nos casos estudados, mas essencialmente são bastante parecidos. A energia *coarse-grained* que propusemos nesta tese ainda apresenta termos lineares relacionados a  $\nabla\vartheta$ , que desaparecem na versão simplificada da energia local.

O método de *coarse-graining* por si só é um exercício bastante interessante. Fomos inspirados por uma versão de energia tipo esmética não linear para a fase colestérica, da Ref. [69]. Todo o processo, utilizando o devido rigor matemático, apresenta

uma quebra de simetria que emitiria um “fônon esmético”. No nosso caso, apesar de haver uma quebra de simetria entre o arranjo helicoidal e as pseudocamadas da fase  $N_{tb}$ , não levamos em conta a emissão de nenhum “fônon *twist-bend*”, ou algo do tipo. Nós utilizamos os argumentos do método como uma ferramenta matemática para promover a mudança de escala na energia molecular.

Como a fase nemática *twist-bend* apresenta um comportamento exótico, se comparada com outras fases termotrópicas, achamos necessário fazer uma introdução à física dos cristais líquidos. Afinal, essa fase apresenta elementos de outras fases termotrópicas conhecidas, a saber, nemática – e aqui nos referimos à fase nemática uniaxial usual –, esmética e colestérica. A fase  $N_{tb}$  é nemática em essência, com uma densidade molecular constante e formada por moléculas aquirais, mas possui características da fase esmética, como a formação das pseudocamadas, e da fase colestérica, como um passo bem definido e um estado fundamental duplamente degenerado.

Neste sentido, achamos por bem começar o trabalho com uma breve história dos cristais líquidos, para expor alguns fatos a respeito do surgimento e das principais subdivisões. Desta maneira, fica mais claro ao leitor identificar onde está a fase *twist-bend* na física dos cristais líquidos, sua importância histórica e as principais ferramentas para identificá-la.

Isto abre caminho para falarmos com mais detalhes sobre as fases nemática, esmética e colestérica, com a finalidade de descrever suas principais características, para quando mencionarmos a fase *twist-bend*, desde sua predição teórica até a comprovação experimental, sabermos apreciar as diferenças e similaridades entre as fases.

Com as fases bem definidas, cabe uma descrição teórica delas. Assim, derivamos a energia elástica do modo mais geral, que engloba a fase colestérica e tem a fase nemática como um caso particular, e apenas apresentamos a energia para as fases esméticas. Assim como a exposição das fases nemática, esmética e colestérica foram úteis para entendermos o comportamento da fase *twist-bend*, a teoria elástica também serviu de pano de fundo para as derivações para a fase  $N_{tb}$ . Nosso foco principal foram duas destas energias, ambas com dois diretores: o diretor molecular e o eixo óptico, sujeitos a um vínculo dado pelo ângulo de cone formado pelos diretores.

Apresentamos a energia elástica das fases  $N$  e  $N^*$  por três caminhos diferentes: o primeiro, seguindo em uma notação tensorial covariante; o segundo, usando os tensores na notação cartesiana, mais simples e direto; o terceiro, também em no-

tação cartesiana, inspirado pelas energias próximas às transições de fase. Essa última é particularmente importante porque também foi construída com dois diretores. Nesse caso, o diretor da fase e o parâmetro de ordem escalar.

Com todos os argumentos apresentados, ficou mais fácil introduzirmos as teorias elásticas com dois diretores para a fase  $N_{tb}$ . A primeira delas, presente no trabalho de Barbero e colaboradores, é mais parecida com as duas últimas que derivamos para a fase nemática. Conseqüentemente, a segunda, de Virga, se assemelha mais à primeira derivação para as fases  $N$  e  $N^*$ . Após apresentarmos as teorias elásticas com dois diretores, achamos por bem compará-las com outras teorias elásticas da fase  $N_{tb}$  propostas na literatura. Duas delas são as pioneiras de Meyer e Dozov, e a terceira, de Shamid e colaboradores, serve como uma ponte entre elas. Apesar de essas três também serem inspiradas pela energia de Frank, são construídas por caminhos diferentes das teorias de dois diretores.

No quarto capítulo apresentamos as versões *coarse-grained* das teorias com dois diretores para a fase  $N_{tb}$ . Primeiro mostramos o processo feito por Shiyanovskii e colaboradores, que começou no período de doutorado sanduíche. Usando o mesmo método, encontramos as energias a nível das pseudocamadas partindo das energias locais de Barbero e colaboradores, e a particularização de Zola e colaboradores. Os resultados são bem parecidos, como era de se esperar. Também comparamos as energias *coarse-grained* com outras versões encontradas na literatura.

Ainda há muito a ser feito com as energias recentemente encontradas, por exemplo, (i) compreender melhor o comportamento das constantes elásticas na escala aumentada e como elas se relacionam com as constantes na escala molecular; (ii) o estudo de perturbações externas por campos elétricos e magnéticos na escala aumentada; (iii) como devem ser as versões *coarse-grained* dos ancoramentos forte e fraco, e como minimizar a energia nesta escala; (iv) estudos de defeitos topológicos, distorções das pseudocamadas, e a relação entre a energia e as diferentes helicidades; (v) ainda na classe dos defeitos, estudar se a energia nemática aumentada é capaz de descrever os defeitos tipo cônica focais da fase, entre outros.

Os estudos da fase nemática *twist-bend* estão em seu início – podemos dizer que a fase começou a ter a devida atenção a partir de 2011-13 – e, portanto, há um grande caminho a ser percorrido, tanto teórica como experimentalmente. Esperamos ainda fazer parte dos estudos sobre esta fase tão intrigante e interessante, e que, de alguma forma, os avanços reunidos aqui possam motivar outros pesquisadores.

## Bibliografia

- [1] SHIYANOVSKII, S. V.; SIMONARIO, P. S.; VIRGA, E. G. Coarse-graining elastic theory for twist-bend nematic phases. *Liquid Crystals*, v. 44, p. 31–44, 2017.
- [2] 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*, v. 110, n. 40, p. 15931–15936, 2013.
- [3] SLUCKIN, T. J.; TEIXEIRA, P. I. *Fluidos fora da lei: a história dos cristais líquidos*. IST PRESS, 2006.
- [4] SLUCKIN, T. J.; DUNMUR, D. A.; STEGEMEYER, H. *Crystals that flow: classic papers from the history of liquid crystals*. Taylor & Francis, 2004.
- [5] DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V. (Eds.). *Handbook of liquid crystals: fundamentals*. Wiley-VCH, 1998.
- [6] DE GENNES, P. G.; PROST, J. *The physics of liquid crystals*. 2a. ed. Oxford University Press, 1993.
- [7] DEMUS, D. Plenary Lecture. One hundred years of liquid-crystal chemistry: Thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure. *Liquid Crystals*, v. 5, n. 1, p. 75–110, 1989.
- [8] COLLINGS, P. J. *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter*. IOP Publishing, 1990.
- [9] OSEEN, C. W. The theory of liquid crystals. *Transactions of the Faraday Society*, v. 29, p. 883–900, 1933.
- [10] ORNSTEIN, L. S.; KAST, W. New arguments for the swarm theory of liquid crystals. *Transactions of the Faraday Society*, v. 29, p. 930–44, 1933.

- [11] BROWN, G. H.; SHAW, W. G. The mesomorphic state: Liquid crystals. *Chemical Reviews*, v. 57, n. 6, p. 1049–1157, 1957.
- [12] FRANK, F. C. On the theory of liquid crystals. *Discussions of the Faraday Society*, v. 25, p. 19–28, 1958.
- [13] VIRGA, E. G. *Variational theories for liquid crystals*. Springer-Science+Business Media, B.V., 1994.
- [14] ERICKSEN, J. L. Anisotropic fluids. *Archives for rational mechanics and analysis*, v. 4, p. 231–7, 1959.
- [15] LESLIE, F. M. Some constitutive equations for liquid crystals. *Archives for rational mechanics and analysis*, v. 28, p. 265–83, 1968.
- [16] ERICKSEN, J. L. Inequalities in liquid crystal theory. *The physics of fluids*, v. 9, n. 6, p. 1205–1207, 1966.
- [17] DE GENNES, P. G. Short Range Order Effects in the Isotropic Phase of Nematics and Cholesterics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 12, p. 193–214, 1971.
- [18] HEILMEIER, G. H.; ZANONI, L. A.; BARTON, L. A. Dynamic scattering: a new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals. *Proceedings in the IEEE*, v. 56, p. 1162–71, 1968.
- [19] CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. Molecular interactions and dynamics in liquid crystals. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*, v. 94, p. 139–79, 1985.
- [20] YU, L. J.; SAUPE, A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Physical Review Letters*, New York, v. 45, p. 1000–3, 1980.
- [21] BARNES, P. J.; DOUGLASS, A. G.; HEEKS, S. K.; LUCKHURST, G. R. An enhanced odd-even effect of liquid crystal dimers: Orientational order in the  $\alpha,\omega$ -bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)alkanes. *Liquid Crystals*, v. 13, n. 4, p. 603–613, 1993.
- [22] ASHCROFT, W. N.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [23] HILBERT, D.; COHN-VOSSSEN, S. *Geometry and the imagination*. Chelsea Publishing New York, 1952.

- [24] SIMONARIO, P. S.; ANDRADE, T. M.; FREIRE, F. C. M. Elastic constants of a disc-like nematic liquid crystal: pseudo-molecular approach. *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, v. 46, p. 26–34, 2016.
- [25] FIGUEREDO-NETO, A. M.; SALINAS, S. A. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties*. Oxford Science Publications, 2005.
- [26] DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V. (Eds.). *Handbook of liquid crystals: low molecular weight liquid crystals 1*. Wiley-VCH, 1998.
- [27] MALTHETE, J.; DESTRADE, C.; TINH, N. H.; JACQUES, J. A Pure Disc-Like Molecule with Cholesteric Properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 64, p. 233–238, 1981.
- [28] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 2. ed. Wiley, 1985.
- [29] VERTOGEN, G.; DE JEU, W. H. *Thermotropic liquid crystals: fundamentals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- [30] SIMONÁRIO, P. S. *Método pseudomolecular para a obtenção das constantes elásticas utilizando um potencial de modelo de rede*. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [31] BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. *An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals*. World Scientific, Singapore, 2001.
- [32] MEYER, R. B. Structural problems in liquid crystal physics. *Molecular Fluids: Les Houches 1973*, v. XXV-1973, p. 273–373, 1978. Balian, R. and Weill, G. (Eds.).
- [33] MCMILLAN, W. L. Simple molecular model for the smectic-A phase of liquid crystals. *Physical Review A*, New York, v. 4, p. 1238–1246, 1971.
- [34] MCMILLAN, W. L. X-ray scattering from liquid crystals 1: cholesteryl nonanoate and myristate. *Physical Review A*, New York, v. 6, p. 936–947, 1972.
- [35] MCMILLAN, W. L. Measurement of smectic-A-phase order-parameter fluctuations in the nematic phase of *p-n*-Octyloxybenzylidene-*p'*-Toluidine. *Physical Review A*, New York, v. 7, p. 1673–1678, 1973.
- [36] DE GENNES, P. G. An analogy between superconductors and smectic-A. *Solid state communications*, v. 10, p. 753–756, 1972.

- [37] CALLISTER-JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8a. ed. LTC Editora, 2012.
- [38] CESTARI, M.; DIEZ-BERART, S.; DUNMUR, D. A.; FERRARINI, A.; De La Fuente, M. R.; JACKSON, D. J.; LOPEZ, D. O.; LUCKHURST, G. R.; PEREZ-JUBINDO, M. A.; RICHARDSON, R. M.; SALUD, J.; TIMIMI, B. A.; ZIMMERMANN, H. Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1",7"-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal. *Physical Review E*, v. 84, n. 3, p. 1–20, 2011.
- [39] 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.; LAVRENTOVICH, O. D. Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. *Nature Communications*, v. 4, p. 1–8, 2013.
- [40] DOZOV, I.; MEYER, C. Analogy between the twist-bend nematic and the smectic A phases and coarse-grained description of the macroscopic NTB properties. *Liquid Crystals*, v. 44, n. 1, p. 4–23, 2017.
- [41] DOZOV, I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. *Europhysics Letters (EPL)*, v. 56, n. 2, p. 247–253, 2001.
- [42] MEMMER, R. Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: a computer simulation study. *Liquid Crystals*, v. 29, n. 4, p. 483–496, 2002.
- [43] GAY, J. G.; BERNE, B. J. Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential. *The journal of chemical physics*, v. 74, p. 3316–3319, 1980.
- [44] SEVERS, N. J. Freeze-fracture electron microscopy. *Nature Protocols*, v. 2, p. 547–576, 2007.
- [45] CHALLA, P. K.; BORSHCH, V.; PARRI, O.; IMRIE, C. T.; SPRUNT, S. N.; GLEESON, J. T.; LAVRENTOVICH, O. D.; JÁKLI, A. Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields. *Physical Review E*, v. 89, n. 6, p. 1–5, 2014.
- [46] PRIESTLEY, E. B.; WOJTOWICZ, P. J.; SHENG, P. (Eds.). *Introduction do liquid crystals*. Plenum Press, New York, 1979.
- [47] 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. 1–5, 2015.
- [48] VIRGA, E. G. Double-well elastic theory for twist-bend nematic phases. *Physical Review E*, v. 89, n. 5, p. 1–14, 2014.

- [49] SHAMID, S. M.; DHAKAL, S.; SELINGER, J. V. Statistical mechanics of bend flexoelectricity and the twist-bend phase in bent-core liquid crystals. *Physical Review E*, v. 87, n. 5, p. 1–11, 2013.
- [50] BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. Pseudomolecular methods for nematic liquid crystals. *Physical Review E*, v. 56, n. 5, p. 6189–6192, 1997.
- [51] EVANGELISTA, L. R.; HIBLER, I.; MUKAI, H. Elastic constants in a pseudomolecular approach for a mixed Maier-Saupe and Nehring-Saupe interaction law. *Physical Review E*, v. 58, n. 3, p. 3245–3250, 1998.
- [52] PONTI, S.; FREIRE, F. C. M.; DIAS, J. C.; EVANGELISTA, L. R. Elastic constants of a nematic liquid crystal: Quadrupole-quadrupole interaction in the ellipsoidal approximation. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 372, p. 6521–6526, 2008.
- [53] SIMONARIO, P. S.; FREIRE, F. C. M.; EVANGELISTA, L. R.; TEIXEIRA-SOUZA, R. Pseudo-molecular approach for the elastic constants of nematic liquid crystals interacting via anisotropic dispersion forces. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 378, p. 453–458, 2014.
- [54] TRUESDELL, C. *A First Course in Rational Continuum Mechanics*. Elsevier Science, 1992. v. 1.
- [55] NOLL, W. Five contributions to natural philosophy. 2004. Disponível on-line em <http://www.math.cmu.edu/~wn0g/noll/>.
- [56] NEHRING, J.; SAUPE, A. On the elastic theory of uniaxial liquid crystals. *The journal of chemical physics*, v. 54, n. 1, p. 337–343, 1971.
- [57] SYNGE, J. L.; SCHILD, A. *Tensor calculus*. New York: Dover, 1969.
- [58] KATS, E. I.; LEBEDEV, V. V. Landau theory for helical nematic phases. *JETP Letters*, v. 100, p. 110–113, 2014.
- [59] GREGO, C.; LUCKHURST, G. H.; FERRARINI, A. Molecular geometry, twist-bend nematic phase and unconventional elasticity: a generalised Maier-Saupe theory. *Soft Matter*, v. 10, p. 9318–9323, 2014.
- [60] ZOLA, R. S.; BARBERO, G.; LELIDIS, I.; ROSSETO, M. P.; EVANGELISTA, L. R. A continuum description for cholesteric and nematic twist-bend phases based on symmetry considerations. *Liquid Crystals*, v. 44, p. 24–30, 2016.

- [61] MEYER, C.; BLANC, C.; LUCKHURST, G. H.; DOZOV, I. Electric-field induced twist-bend to splay-bend nematic transition?, In: The 13th European Conference on Liquid Crystals (Manchester, GB). In: . c2015.
- [62] MEYER, C.; LUCKHURST, G. R.; DOZOV, I. The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB. *Journal of materials chemistry C*, v. 3, p. 318–328, 2015.
- [63] MOFFATT, H. K. The degree of knottedness of tangled vortex lines. *Journal of fluid mechanics*, v. 35, p. 117–129, 1969.
- [64] EFRATI, E.; IRVINE, W. T. M. Orientation-dependent handedness and chiral design. *Physical Review X*, v. 4, p. 011003, 2014.
- [65] TRUSKINOVSKY, L.; ZANZOTTO, G. Ericksen's bar revisited: energy wiggles. *Journal of the mechanics and physics of solids*, v. 44, p. 1371–1408, 1996.
- [66] ADLEM, K.; COPIC, M.; LUCKHURST, G. R.; MERTELJ, A.; PARRI, O.; RICHARDSON, R. M.; SNOW, B. D.; TIMIMI, B. A.; TUFFIN, R. P.; WILKES, D. Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants. *Physical Review E*, v. 88, p. 0225031–8, 2013.
- [67] LUBENSKY, T. C. Low-temperature phase of infinite cholesterics. *Physical Review Letters*, New York, v. 29, p. 206–209, 1972.
- [68] LUBENSKY, T. C. Hydrodynamics of cholesteric liquid crystals. *Physical Review A*, New York, v. 6, p. 452–470, 1972.
- [69] RADZIOVSKY, L.; LUBENSKY, T. C. Nonlinear smectic elasticity of helical state in cholesteric liquid crystals and helimagnets. *Physical Review E*, v. 83, p. 1–3, 2011.
- [70] CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [71] RADZIOVSKY, L.; LUBENSKY, T. C. Nonlinear smectic elasticity of helical state in cholesteric liquid crystals and helimagnets. *Physical Review E*, v. 83, p. 1–3, 2011.
- [72] GOLDSTONE, J. Field theories with “superconductor” solutions. *Il Nuovo Cimento*, v. 19, p. 154–164, 1961.
- [73] MEYER, C.; DOZOV, I. Local distortion energy and coarse-grained elasticity of the twist-bend nematic phase. *Soft Matter*, v. 12, p. 574–580, 2016.

- [74] STEWART, I. W. *The static and dynamic continuum theory of liquid crystals: A mathematical introduction*. CRC Press, 2004.
- [75] KRISHNAMURTHY, K. S.; KUMAR, P.; PALAKURTHY, N. B.; YELAMAGGAD, C. V.; VIRGA, E. G. Interfacial and morphological features of a twist-bend nematic drop. *Soft Matter*, v. 12, p. 4967–4978, 2016.
- [76] RENN, S. R.; LUBENSKY, T. C. Abrikosov dislocation lattice in a model of the cholesteric-to-smectic-A transition. *Physical Review A*, Woodbury, v. 38, p. 2132–2147, 1988.
- [77] PARSOUZI, Z.; SHAMID, S. M.; BORSHCH, V.; CHALLA, P. K.; BALDWIN, A. R.; TAMBA, M. G.; WELCH, C.; MEHL, G. H.; GLEESON, J. T.; JAKLI, A.; LAVRETOVICH, O. D.; ALLENDER, D. W.; SELINGER, J. V.; SPRUNT, S. Fluctuation modes of a twist-bend nematic liquid crystal. *Physical Review X*, v. 6, p. 1–16, 2016.
- [78] PARSOUZI, Z.; PARDAEV, S. A.; WELCH, C.; AHMED, Z.; MEHL, G. H.; BALDWIN, A. R.; GLEESON, J. T.; LAVRETOVICH, O. D.; ALLENDER, D. W.; SELINGER, J. V.; JAKLI, A.; SPRUNT, S. Light scattering study of the “pseudo-layer” compression elastic constant in a twist-bend nematic liquid crystal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, p. 31645–31652, 2016.
- [79] GORECKA, E.; VAUPOTIC, N.; ZEP, A.; POCIECHA, D.; YOSHIOKA, J.; YAMAMOTO, J.; TAKEZOE, H. A Twist-Bend Nematic (NTB) Phase of Chiral Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p. 10155–10159, 2015.
- [80] BARATA, J. C. A. *Notas para um curso de física-matemática*. 2018. Disponível on-line em [http://denebola.if.usp.br/~jbarata/Notas\\_de\\_aula/capitulos.html](http://denebola.if.usp.br/~jbarata/Notas_de_aula/capitulos.html).
- [81] NOLL, W. *The foundations of mechanics and thermodynamics*. Springer-Verlag, 1974.
- [82] ABEYARATNE, R. *Lecture notes on the mechanics of elastic solids: 1 - A brief review of some mathematical preliminaries*. 2014. Disponível on-line em [http://web.mit.edu/abeyaratne/lecture\\_notes.html](http://web.mit.edu/abeyaratne/lecture_notes.html).
- [83] SIMONÁRIO, P. S. *Amontoado de letras e símbolos: tensores cartesianos*. 2017. Notas próprias do autor.
- [84] SONNET, A. M.; VIRGA, E. G. *Dissipative ordered fluids: theories for liquid crystals*. Spinger-Science+Business Media, B.V., 2012.

## A Vetores e tensores

Neste apêndice, compilamos todas as propriedades e formulações necessárias sobre os vetores e tensores que utilizamos na tese, especialmente nos terceiro e quarto capítulos. Para isto, seguimos de perto o segundo capítulo da Ref. [13], modificando-o de acordo com nosso interesse, além das referências [80–84]. Vamos nos ater principalmente à notação covariante dos tensores, mas a extensão para a notação cartesiana é bastante direta.

Todo o desenvolvimento matemático utilizado no texto foi feito em subespaços do **espaço euclidiano**  $\mathbb{R}^3$ : espaço tridimensional dotado de produto interno. Os **vetores** e **pontos** são os principais objetos que compõem este espaço. Vetor  $\mathbf{v}$  é a entidade que leva um ponto  $p$  a um ponto  $q$ ; o vetor  $-\mathbf{v}$  leva  $q$  a  $p$ ; sendo assim, definimos o vetor nulo  $\mathbf{0}$  como o vetor que leva um ponto a ele mesmo, ou seja,  $\mathbf{v} - \mathbf{v} = \mathbf{0}$ .

O produto interno entre dois vetores  $\mathbf{u}, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$  é denotado por  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}$  e indica a projeção de  $\mathbf{u}$  em  $\mathbf{v}$ . O **módulo**, comprimento ou tamanho de um vetor  $\mathbf{u}$  é definido pelo produto interno como segue:  $|\mathbf{u}| = \sqrt{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}}$ . O subespaço **esfera unitária** de  $\mathbb{R}^3$  é definido da seguinte maneira:

$$\mathbb{S}^2 := \{\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3 \text{ tal que } |\mathbf{v}| = 1\},$$

isto é, é o espaço de todos os **vetores unitários**.

A **base** de um subespaço de  $\mathbb{R}^3$ , denotada pela tripla  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ , é formada por três vetores quaisquer de  $\mathbb{S}^2$  mutuamente ortogonais, ou seja,

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}, \quad \text{para } i, j = 1, 2, 3$$

e  $\delta_{ij}$  conhecida como **delta de Kronecker**:

$$\delta_{ij} := \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}. \quad (\text{A.1})$$

Se  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$  é a base de um subespaço de  $\mathbb{R}^3$ , qualquer vetor  $\mathbf{v}$  deste subespaço pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 v_i \mathbf{e}_i,$$

para o caso de  $v_i = \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_i$ , para  $i = 1, 2, 3$ .

**Tensores** são objetos mais gerais que vetores. Dizemos que um vetor é um tensor de primeira ordem e um escalar é um tensor de ordem zero. Quase sempre, trabalharemos com tensores de segunda e quarta ordens. Representaremos os **tensores de segunda ordem** por uma letra maiúscula em negrito:  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots$ ; os **tensores de quarta ordem** serão representados por letras maiúsculas e em negrito diferentes:  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots$

As componentes dos vetores e tensores na **notação cartesiana** são representadas por índices. As componentes de um vetor têm um índice:  $u_i, v_j, w_k, \dots$ ; as componentes de tensores de segunda ordem têm dois índices:  $A_{ij}, B_{kl}, C_{mn}, \dots$ ; as componentes de tensores de quarta ordem têm quatro índices:  $A_{ijkl}, B_{mnop}, \dots$ . Também utilizaremos (pseudo)tensores de terceira ordem, que serão representados por três índices. Na notação cartesiana, respeitaremos a **convenção de Einstein para índices repetidos**, ou seja, sempre que numa expressão houver vetores ou tensores com índices repetidos, significa que há uma somatória sobre este índice. Por exemplo, o produto interno

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 u_i v_i = u_i v_i,$$

ou seja, será representado apenas por  $u_i v_i$ . Mais do que isso, sejam dois vetores  $u_i, v_j \in \mathbb{R}^3$ , o produto interno é tal que

$$u_i v_i = u_i v_j \delta_{ij}.$$

Os índices repetidos indicam uma **contração** de tensores.

Tensores de segunda ordem também são conhecidos como **aplicações vetoriais**. Os **tensores cartesianos** são aplicações vetoriais lineares que respeitam o produto interno. Seja  $\mathbf{A}$  um tensor de segunda ordem e  $\mathbf{u}, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ . O tensor  $\mathbf{A}$  é cartesiano se, e somente se

$$\mathbf{A}(\mathbf{u}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{v}) = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v}.$$

Tensores  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  são lineares se respeitarem a associatividade

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{v} = \mathbf{A}(\mathbf{v}) + \mathbf{B}(\mathbf{v})$$

e a multiplicação por um escalar  $\alpha \in \mathbb{R}$  respeitar

$$[\alpha\mathbf{A}](\mathbf{v}) = \alpha[\mathbf{A}(\mathbf{v})].$$

O conjunto de tensores que obedecer às relações acima forma um espaço linear, cujo elemento nulo é

$$\mathbf{0}(\mathbf{v}) = \mathbf{0}, \tag{A.2}$$

e o elemento identidade é

$$\mathbf{I}(\mathbf{v}) = \mathbf{v}. \tag{A.3}$$

Geralmente omitimos os parênteses para indicar a aplicação vetorial. No decorrer do texto e a partir de agora, neste Apêndice, também o faremos, a não ser que seja necessário.

Da mesma maneira que tensores de segunda ordem são conhecidos como aplicações vetoriais, podemos dizer que os tensores de quarta ordem são “aplicações aos tensores de segunda ordem”. Ainda não definimos o produto interno entre tensores, mas as propriedades de linearidade podem ser escritas da seguinte maneira:

(i) associatividade

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{C} = \mathbf{A}(\mathbf{C}) + \mathbf{B}(\mathbf{C});$$

(ii) multiplicação por escalar  $\alpha \in \mathbb{R}$

$$[\alpha\mathbf{A}](\mathbf{C}) = \alpha[\mathbf{a}(\mathbf{C})];$$

(iii) tensor nulo

$$\mathbf{0}(\mathbf{C}) = \mathbf{0};$$

(iv) tensor identidade

$$\mathbf{I}(\mathbf{C}) = \mathbf{C}.$$

Sejam  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ . Definimos o **produto tensorial** entre  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ , como o tensor de segunda ordem  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})$ , cuja aplicação em  $\mathbf{v}$  é tal que

$$(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})\mathbf{v} := (\mathbf{b} \cdot \mathbf{v})\mathbf{a}. \quad (\text{A.4})$$

Na notação cartesiana, o produto tensorial entre  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  representado por  $a_i b_j$ . Desta maneira, é mais claro observar que se trata de um tensor de segunda ordem – um objeto com dois índices.

Sejam  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d} \in \mathbb{R}^3$  e  $\mathbf{A}$  no subespaço de  $\mathbb{R}^3$  dos tensores cartesianos. Utilizando o produto tensorial, valem as seguintes relações:

$$(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})(\mathbf{c} \otimes \mathbf{d}) = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \otimes \mathbf{d}); \quad (\text{A.5})$$

e

$$\mathbf{A}(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) = (\mathbf{A}\mathbf{a}) \otimes \mathbf{b}. \quad (\text{A.6})$$

O produto entre dois tensores de segunda ordem respeita a seguinte relação:

$$(\mathbf{A}\mathbf{B})\mathbf{v} = \mathbf{A}(\mathbf{B}\mathbf{v}),$$

para  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{v}$  em seus espaços de interesse. A mesma regra vale para os tensores de quarta ordens aplicados a um tensor de segunda ordem.

Utilizando o produto tensorial, podemos comentar rapidamente sobre os tensores de terceira ordem. Sejam  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \in \mathbb{R}^3$ . O produto tensorial  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \otimes \mathbf{c})$  é um tensor de terceira ordem, que aplicado a um vetor  $\mathbf{v}$  e a um tensor de segunda ordem  $\mathbf{A}$ , produzem

$$(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \otimes \mathbf{c})\mathbf{v} := (\mathbf{v} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}),$$

$$(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \otimes \mathbf{c})[\mathbf{A}] := (\mathbf{b} \cdot \mathbf{A}\mathbf{c})\mathbf{a},$$

respectivamente.

Como comentamos, existem também os pseudotensores. Veremos nesse trabalho um caso específico de pseudotensor de terceira ordem, e ainda comentamos no texto sobre um pseudoescalar. Em linhas gerais, pseudotensores são objetos que se comportam como tensores, mas trocam de sinal ao realizarmos uma transforma-

ção de sistema de coordenadas. Mostramos a seguir o chamado **símbolo de Levi-Civita** para definirmos a **orientação** de um sistema de coordenadas: de acordo com as transformações promovidas nos eixos, podemos ter uma base positiva ou negativamente orientada. O símbolo de Levi-Civita se comporta exatamente como um tensor de terceira ordem, mas essa mudança de sinal de acordo com transformações do sistema, o reduzem a um pseudotensor. Caso semelhante acontece ao **pseudoescalar**  $h$  mencionado no terceiro capítulo, ou os termos relativos à quiralidade. A mudança de sinal do escalar pela reflexão de sua imagem, o reduz a um pseudoescalar.

Dando continuidade à álgebra com os tensores cartesianos, dizemos que dado um tensor  $\mathbf{A}$  em seu subespaço de interesse, existe precisamente um tensor  $\mathbf{A}^T$ , tal que

$$\mathbf{u} \cdot (\mathbf{A}\mathbf{v}) = (\mathbf{A}^T\mathbf{u}) \cdot \mathbf{v}, \quad \forall \mathbf{u}, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^3;$$

o tensor  $\mathbf{A}^T$  é chamado **transposto** de  $\mathbf{A}$ , que em notação cartesiana escrevemos  $(A_{ij})^T = A_{ji}$ . O tensor transposto obedece às seguintes relações

$$(i) \quad (\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})^T = \mathbf{b} \otimes \mathbf{a};$$

$$(ii) \quad (\mathbf{A}^T)^T = \mathbf{A};$$

$$(iii) \quad (\mathbf{A} + \mathbf{B})^T = \mathbf{A}^T + \mathbf{B}^T;$$

$$(iv) \quad (\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T\mathbf{A}^T;$$

$$(v) \quad (\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})\mathbf{A} = \mathbf{a} \otimes \mathbf{A}^T\mathbf{b},$$

para  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$  e  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  pertencentes ao subespaço linear dos tensores de  $\mathbb{R}^3$ .

Um tensor  $\mathbf{A}$  é dito **simétrico** se

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^T;$$

é dito **antissimétrico** se

$$\mathbf{A} = -\mathbf{A}^T.$$

Em notação cartesiana, dizemos que  $A_{ij}$  é simétrico e  $B_{ij}$  antissimétrico se

$$A_{ij} = A_{ji}; \quad \text{e} \quad B_{ij} = -B_{ji},$$

respectivamente.

Qualquer tensor  $\mathbf{L}$  pode ser escrito em uma parte simétrica e uma antissimétrica:

$$\mathbf{L} = \mathbf{S} + \mathbf{W} \quad \text{com} \quad \mathbf{S} := \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T); \quad \text{e} \quad \mathbf{W} := \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T). \quad (\text{A.7})$$

O tensor  $\mathbf{S}$  é chamado **parte simétrica** de  $\mathbf{L}$ ; o tensor  $\mathbf{W}$  é a **parte antissimétrica** de  $\mathbf{L}$ , também representados por

$$\mathbf{S} := \text{Sym}[\mathbf{L}] \quad \text{e} \quad \mathbf{W} := \text{Skw}[\mathbf{L}], \quad (\text{A.8})$$

representações do inglês para **symmetric part** e **skew-symmetric part** do tensor  $\mathbf{L}$ , respectivamente.

Existe uma aplicação linear que leva o espaço dos tensores a  $\mathbb{R}$  da seguinte maneira:

$$\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \mapsto \mathbf{a} \cdot \mathbf{b},$$

para  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$ . Esta aplicação é chamada **traço** e denotada por  $\text{tr}[\bullet]$ . O traço possui as seguintes propriedades:

- (i)  $\text{tr}[\mathbf{A}^T] = \text{tr}[\mathbf{A}]$ ;
- (ii)  $\text{tr}[\mathbf{I}] = 3$ ;
- (iii)  $\text{tr}[\mathbf{W}] = 0$ , para  $\mathbf{W} := \text{Skw}[\bullet]$ .

Seja  $A_{ij}$  um tensor na representação cartesiana. O traço de  $A_{ij}$  é tal que

$$\text{tr}[A_{ij}] = A_{ii},$$

para  $i = 1, 2, 3$ , e respeitando a convenção de soma de Einstein.

Com o traço, podemos definir o produto interno entre tensores de segunda ordem:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} := \text{tr}[\mathbf{A}^T \mathbf{B}],$$

que possui as seguintes propriedades:

- (i)  $\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{B}^T = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ ;
- (ii) Se  $\mathbf{A}$  é simétrico e  $\mathbf{L}$  é escrito como em Eq. (A.7), vale  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ ;

- (iii) Se  $\mathbf{B}$  é antissimétrico e  $\mathbf{L}$  é da forma Eq. (A.7), vale  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{W}$ ;
- (iv) Se  $\mathbf{A}$  é simétrico e  $\mathbf{B}$  é antissimétrico,  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0$ ;
- (v) O traço de um tensor  $\mathbf{A}$  é tal que  $\text{tr}[\mathbf{A}] = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}$ ;
- (vi) A composição produto interno para tensores é tal que  $\mathbf{AB} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{CB}^T = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^T \mathbf{C}$ ;
- (vii) Para tensores de segunda ordem representados pelo produto tensorial, vale  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \otimes \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d})$ ,

para  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{L}$  pertencentes ao subespaço linear dos tensores de segunda ordem de  $\mathbb{R}^3$ ;  $\mathbf{S} = \text{Sym}[\mathbf{L}]$ ,  $\mathbf{W} = \text{Skw}[\mathbf{L}]$  e  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d} \in \mathbb{R}^3$ .

Para um tensor de quarta ordem  $\mathbf{L}$ , existe um único tensor  $\mathbf{L}^T$ , de modo que

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{L}[\mathbf{B}] = \mathbf{L}^T[\mathbf{A}] \cdot \mathbf{B};$$

o tensor  $\mathbf{L}^T$  é chamado transposto de  $\mathbf{L}$ . Em notação cartesiana  $(L_{ijkl})^T = L_{jilk}$ , se pensarmos em um tensor de quarta ordem como o escrito na propriedade (vii) acima. A extensão das propriedades do transposto e simetria para os tensores de quarta ordem é imediata.

Também definimos o produto tensorial para tensores de segunda ordem como segue:

$$(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B})[\mathbf{C}] := (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})\mathbf{A}.$$

Os tensores antissimétricos  $\mathbf{W}$  são responsáveis para definirmos a **orientação** da base de um subespaço de  $\mathbb{R}^3$ . Definimos o **eixo** de  $\mathbf{W}$ , o qual chamaremos de  $\mathbb{A}(\mathbf{W})$  –  $\mathbb{A}$  do inglês para eixo, **axis** –, como

$$\mathbb{A}(\mathbf{W}) := \{\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3 \text{ tal que } \mathbf{W}\mathbf{v} = \mathbf{0}\}.$$

Existem dois vetores opostos  $\mathbf{w} \in \mathbb{A}(\mathbf{W})$  que satisfazem

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{w} = \frac{1}{2} \mathbf{W} \cdot \mathbf{W}.$$

A escolha de um dos vetores  $\mathbf{w}$  define a **orientação** do espaço vetorial. O vetor escolhido para a orientação é chamado **vetor axial** de  $\mathbf{W}$ , e denotamos por  $\mathbf{w}(\mathbf{W})$ .

Seja  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ . Existe um único tensor  $\mathbf{W}$  cujo vetor associado é  $\mathbf{v}$ :

$$\mathbf{v} = \mathbf{w}(\mathbf{W});$$

$\mathbf{W}$  é o **tensor antissimétrico** associado a  $\mathbf{v}$  e escrevemos  $\mathbf{W}(\mathbf{v})$ .

Desta maneira, definimos o **produto externo** entre dois vetores  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$  como segue:

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} := \mathbf{W}(\mathbf{a})\mathbf{b},$$

ou seja, o vetor que obtemos quando utilizamos a aplicação vetorial  $\mathbf{W}(\mathbf{a})$  em  $\mathbf{b}$ . O produto externo  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$  é mutuamente ortogonal a  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  e obedece às seguintes propriedades:

- (i)  $\mathbf{W}(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$
- (ii)  $\mathbf{W}(\mathbf{a})\mathbf{a} = \mathbf{0}$
- (iii)  $\mathbf{W}(\mathbf{a})(\mathbf{b}) = \mathbf{0}$  se  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  são paralelos;
- (iv)  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \mathbf{w}(\mathbf{b} \otimes \mathbf{a} - \mathbf{a} \otimes \mathbf{b})$ , para  $\mathbf{w}$  o vetor que define a orientação do espaço.
- (v)  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -\mathbf{b} \times \mathbf{a}$ .

Dizemos que duas bases  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$  e  $(\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \mathbf{e}'_3)$  são **igualmente orientadas** se

$$\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3 = \mathbf{e}'_1 \cdot \mathbf{e}'_2 \times \mathbf{e}'_3.$$

Uma base de  $\mathbb{R}^3$  será **positivamente orientada** se

$$\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3 = 1.$$

A base será **negativamente orientada** se  $\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3 = -1$ . Em todo nosso trabalho, escolheremos a base positivamente orientada no espaço vetorial de interesse.

Ao definirmos nossa base positivamente orientada, podemos exemplificar o conceito do tensor axial  $\mathbf{W}$  relacionado a  $\mathbf{w}$ . Seja

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix}.$$

O tensor antissimétrico associado a  $\mathbf{w}$  será tal que

$$\mathbf{W}(\mathbf{w}) = \begin{pmatrix} 0 & -w_3 & w_2 \\ w_3 & 0 & -w_1 \\ -w_2 & w_1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Para verificar a validade, basta calcular  $\mathbf{w} \times \mathbf{a}$  e  $\mathbf{W}(\mathbf{w})\mathbf{a}$  para um  $\mathbf{a}$  qualquer.

Se  $\mathbf{W}$  e  $\mathbf{w}$  são representados na notação cartesiana por  $W_{ij}$  e  $w_i$ , os relacionamos da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} W_{ij} &= \varepsilon_{ijk} w_k; \\ w_i &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} W_{kj}, \end{aligned}$$

aplicando a convenção de Einstein para os índices repetidos. O objeto  $\varepsilon_{ijk}$  é o símbolo de Levi-Civita, que comentamos anteriormente, definido como segue:

$$\varepsilon_{ijk} := \begin{cases} 1 & \text{se } i, j, k \text{ é uma permutação par;} \\ -1 & \text{se } i, j, k \text{ é uma permutação ímpar;} \\ 0 & \text{se existem índices repetidos.} \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Com o símbolo de Levi-Civita escrevemos a  $i$ -ésima componente do produto vetorial de dois vetores  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  quaisquer:

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})_i = \varepsilon_{ijk} a_j b_k,$$

novamente respeitando a convenção para índices repetidos.

## B Cálculo tensorial

Este apêndice foi preparado utilizando basicamente as Ref. [13,82,83]. Definiremos a derivada entre vetores e tensores, e estendemos o uso para a divergência e o rotacional, bastante utilizados no terceiro e quarto capítulos.

Definimos o **operador derivada** em  $\mathbb{R}^3$  da seguinte maneira:

$$\nabla := \mathbf{e}_j \frac{\partial}{\partial x_j},$$

respeitando a notação de Einstein, comentada anteriormente.

O produto tensorial de  $\nabla$  com um vetor  $\mathbf{a}$  com derivadas suaves, representa a **variação espacial** de  $\mathbf{a}$ :

$$\nabla \otimes \mathbf{a} := \nabla \mathbf{a} = \frac{\partial a_i}{\partial x_j} (\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j). \quad (\text{B.1})$$

Em notação cartesiana, definimos a variação espacial de  $a_i$  da seguinte maneira:

$$a_{i,j} := \frac{\partial a_i}{\partial x_j}, \quad (\text{B.2})$$

ou seja a derivada da  $i$ -ésima componente de  $\mathbf{a}$ , com respeito ao  $j$ -ésimo eixo da base  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ .

No apêndice anterior, dissemos que o traço é uma aplicação que leva um tensor aos números reais. Definimos que  $\text{tr}[\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}] = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ . Uma consequência direta disso é a **divergência** de  $\mathbf{a}$ . Seja  $\mathbf{a}$  um campo vetorial de  $\mathbb{R}^3$  com derivadas suaves. A divergência de  $\mathbf{a}$  é tal que

$$\text{div } \mathbf{a} := \text{tr}[\nabla \mathbf{a}]. \quad (\text{B.3})$$

Em notação cartesiana, representamos a divergência de  $a_i$  como

$$a_{i,i} = a_{i,j}\delta_{ij},$$

respeitando a notação dos índices repetidos.

Seja  $\mathbf{W}_a = \text{Skw}[\nabla\mathbf{a}]$ , ou seja, a parte antissimétrica de  $\nabla\mathbf{a}$ , e seja  $\mathbf{w}_a$  o vetor axial associado a  $\mathbf{W}_a$ . O **rotacional** de  $\mathbf{a}$  é definido como:

$$\text{curl } \mathbf{a} := 2\mathbf{w}_a. \quad (\text{B.4})$$

Lembremos que se para  $\nabla\mathbf{a}$  definido acima,

$$\text{Skw}[\nabla\mathbf{a}] = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial a_i}{\partial x_j} (\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j) - \frac{\partial a_j}{\partial x_i} (\mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_i) \right].$$

Utilizando os dois resultados acima, mais a propriedade (iv) a respeito do produto interno, recuperamos

$$\text{curl } \mathbf{a} = \nabla \times \mathbf{a},$$

como esperado.

Na notação cartesiana, temos

$$(\text{curl } \mathbf{a})_i = \varepsilon_{ijk} a_{k,j}.$$

Há duas propriedades importantes a respeito da variação espacial de campos vetoriais com campos escalares. Seja  $\varphi$  uma função escalar bem comportada e  $\mathbf{a}$  um campo vetorial com derivadas suaves. Valem as seguintes propriedades:

$$(i) \quad \nabla(\varphi\mathbf{a}) = \mathbf{a} \otimes \nabla\varphi + \varphi\nabla\mathbf{a};$$

$$(ii) \quad \text{div}(\varphi\mathbf{a}) = \mathbf{a} \cdot \nabla\varphi + \varphi\text{div } \mathbf{a},$$

para  $\nabla\varphi$  sendo o **gradiente** de  $\varphi$ .

Para finalizar, a **regra da cadeia** para variações de campos vetoriais

$$\nabla(\mathbf{f} \cdot \mathbf{g}) = (\nabla\mathbf{f})^T \mathbf{g} + (\nabla\mathbf{g})^T \mathbf{f}, \quad (\text{B.5})$$

para dois campos  $\mathbf{f}$  e  $\mathbf{g}$  bem comportados, tem uma consequência importante para

a física dos cristais líquidos. Seja  $\mathbf{n} \in \mathbb{S}^2$ , ou seja,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1.$$

Ao aplicarmos a derivada nos dois lados da igualdade acima, obtemos a seguinte relação:

$$(\nabla \mathbf{n})^T \mathbf{n} = 0, \tag{B.6}$$

que escrito na notação cartesiana

$$n_i n_{i,j} = 0. \tag{B.7}$$

## C Grupos ortogonais

Para que possamos compreender alguns efeitos da derivação da energia de Frank do terceiro capítulo, e mais uma ou outra passagem do texto, se faz necessária uma breve introdução à teoria de grupos. Também falaremos sobre os grupos ortogonais que representam as fases nemática e colestérica. Este apêndice foi preparado utilizando em grande parte as Ref. [13, 80].

Definimos **grupo** como um conjunto  $\mathbb{G}$  não nulo, dotado de duas operações: uma do tipo  $\mathbb{G} \times \mathbb{G} \rightarrow \mathbb{G}$ , representada pelo símbolo  $\circ$ , por vezes chamada **produto**, mas que aqui chamaremos apenas de **operação**, e outra bijetora  $\mathbb{G} \rightarrow \mathbb{G}$ , representada pelo sobrescrito  $^{-1}$  chamada **inversa**, obedecendo às seguintes propriedades:

**Associatividade:** Para todos  $a, b, c \in \mathbb{G}$ , vale  $(a \circ b) \circ c = a \circ (b \circ c)$ ;

**Elemento neutro:** Existe um único elemento de  $\mathbb{G}$ , chamado elemento neutro e representado por  $e$  de modo que  $a \circ e = e \circ a = a$ ;

**Elemento inverso** Para cada  $a \in \mathbb{G}$  existe um único  $a^{-1}$ , chamado elemento inverso, e que obedece  $a \circ a^{-1} = a^{-1} \circ a = e$ .

A propriedade de associatividade implica que a operação entre dois elementos do grupo também pertence ao grupo. Chamamos o grupo de **abeliano** se  $a \circ b = b \circ a$ .

Um exemplo de grupo é o conjunto dos números reais dotados da operação de soma. Sejam  $a, b, c \in \mathbb{R}$

- (i)  $a + (b + c) = (a + b) + c$ , e a soma de dois números reais pertence aos números reais;
- (ii) Existe um elemento neutro, o número 1, de modo que  $a + 1 = 1 + a = a$ ;
- (iii) Existe um elemento inverso de  $a$ , denotado por  $-a$ , de modo que  $a + (-a) = (-a) + a = 1$ .

Note que o conjunto dos números reais com a operação de soma é um grupo abeliano.

Por outro lado, o conjunto dos números reais dotado da operação de multiplicação não é um grupo, sejam  $a, b, c \in \mathbb{R}$  e a operação de multiplicação  $\times$ :

- (i)  $a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$ , e o produto de dois números reais também é real;
- (ii) O elemento neutro é o número 1 novamente:  $a \times 1 = 1 \times a = a$ ;
- (iii) Todos os números reais possuem um elemento inverso  $1/a$ , **exceto o zero**. Desta forma, não podemos afirmar que  $\mathbb{R}$  com a multiplicação formam um grupo. Se excluirmos o zero, o conjunto  $\mathbb{R} \setminus \{0\}$  forma um grupo com a multiplicação.

Chamamos de **grupo ortogonal** o grupo que preserva a distância entre pontos de um espaço euclidiano de  $n$  dimensões. Em  $\mathbb{R}^3$ , representamos o grupo ortogonal por  $O(3)$  e o definimos da seguinte maneira:

$$O(3) := \{\mathbf{R} \in L(\mathbb{R}^3), \text{ tal que } \mathbf{R}\mathbf{u} \cdot \mathbf{R}\mathbf{v} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v}, \forall \mathbf{u}, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^3\}.$$

Os tensores  $\mathbf{R}$  são aplicações vetoriais do conjunto  $L(\mathbb{R}^3)$  dos tensores de segunda ordem do espaço euclidiano tridimensional. Existe um **isomorfismo**<sup>1</sup> entre o grupo  $O(3)$  e o conjunto das **matrizes ortogonais**  $3 \times 3$ , dotado da operação multiplicação de matrizes<sup>2</sup>. Não à toa, todo o desenvolvimento algébrico sobre os tensores do Apêndice A se assemelha muito à manipulação de matrizes.

Conhecemos muito bem o **determinante** de matrizes  $n \times n$ , e utilizaremos a ideia para definirmos o determinante de um tensor. Podemos pensar no **determinante de um tensor** de segunda ordem – ou uma aplicação vetorial – como o **fator de escala** que representa a transformação que o tensor exerce em um vetor qualquer. Representado por  $\det[\bullet]$ , podemos reescrever a afirmação acima como segue:

$$\mathbf{A}(\mathbf{u}) = (\det[\mathbf{A}])\mathbf{u},$$

para  $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^3$  e  $\mathbf{A} \in L(\mathbb{R}^3)$ .

Analogamente aos determinantes de matrizes  $3 \times 3$ , podemos apresentar propriedades dos determinantes de tensores de segunda ordem de  $L(\mathbb{R}^3)$ :

<sup>1</sup>Palavra derivada do grego *ισος* (isos), que quer dizer “igual”, e *μορφή* (morphe), que quer dizer “forma”. Ou seja, um isomorfismo entre grupo é o mesmo que dizer que ambos são equivalentes.

<sup>2</sup>Uma matriz ortogonal é uma matriz real cuja transposta é igual a inversa.

- (i)  $\det[\mathbf{0}] = 0$  e  $\det[\mathbf{I}] = 1$ ;
- (ii)  $\det[\lambda\mathbf{L}] = \lambda^3(\det[\mathbf{L}])$ ;
- (iii)  $\det[\mathbf{AB}] = (\det[\mathbf{A}])(\det[\mathbf{B}])$ ;
- (iv)  $\det[\mathbf{A}^T] = \det[\mathbf{A}]$ ,

para  $\mathbf{A}, \mathbf{B} \in L(\mathbb{R}^3)$  e  $\lambda \in \mathbb{R}$ .

De maneira análoga às matrizes, chamamos **tensor ortogonal** tensores cujo elemento inverso é igual ao transposto. Seja  $\mathbf{A} \in L(\mathbb{R}^3)$ .  $\mathbf{A}$  é ortogonal se  $\mathbf{A}^T \equiv \mathbf{A}^{-1}$ , o que leva a

$$\mathbf{AA}^T = \mathbf{A}^T\mathbf{A} = \mathbf{I}.$$

Outra analogia das matrizes aplicadas aos tensores é

$$\det[\mathbf{L}^{-1}] = \frac{1}{\det[\mathbf{L}]}.$$

Seja  $\mathbf{R} \in O(3)$ , isto é,  $\mathbf{RR}^T = \mathbf{I}$ . Desta afirmação e da afirmação (iv) acima temos que

$$(\det[\mathbf{R}])^2 = 1 \quad \forall \mathbf{R} \in O(3),$$

ou ainda  $\det[\mathbf{R}] = \pm 1$ .

Existe um subgrupo de  $O(3)$  muito importante, formado por todos os tensores cujo determinante é 1. Definimos o **grupo especial ortogonal** como

$$SO(3) := \{\mathbf{R} \in O(3), \text{ tal que } \det[\mathbf{R}] = 1\}.$$

O grupo  $SO(3)$  também é conhecido como **grupo de rotações**.

Quando a rotação  $\mathbf{R} \in SO(3)$  preserva um eixo, isto é,  $\mathbf{R}\mathbf{e} = \mathbf{e}$ , com  $\mathbf{e} \in \mathbb{S}^2$  um eixo da base, temos um subgrupo de  $SO(3)$  definido como

$$SO(\mathbf{e}, 3) := \{\mathbf{R} \in SO(3), \text{ tal que } \mathbf{R}\mathbf{e} = \mathbf{e}\},$$

que dá todos os tensores que promovem uma rotação em torno do eixo  $\mathbf{e} \in \mathbb{S}^2$ . Para todo  $\mathbf{R} \in SO(3)$  existem um  $\mathbf{e} \in \mathbb{S}^2$  tal que  $\mathbf{R} \in SO(\mathbf{e}, 3)$ .

Por fim, comentemos sobre o **grupo unitário**  $U(n)$ , isomorfo ao grupo de todas as matrizes unitárias  $n \times n$ .  $U(n)$  é um subgrupo de  $SO(n)$ .

No terceiro capítulo, ao discutirmos sobre os quatro pré-requisitos que  $f_e$  deve obedecer para representar as densidades de energia elástica das fases N e N\*, comentamos na proposição (2) que um grupo de simetria para representar a fase nemática deveria simplesmente preservar a distância, enquanto a fase colestérica precisava de um grupo de simetria que fosse invariante sobre rotações. Assim, afirmamos que o grupo  $O(3)$  é o grupo de simetria da fase nemática e o grupo  $SO(3)$  é o grupo de simetria dos colestéricos, com base nos desenvolvimentos deste apêndice. A fase esmética precisa de um grupo de simetria mais restrito ainda, e este grupo é o  $U(1)$ , grupo unitário em uma dimensão.

## D Permissões para o uso de figuras

Listamos a seguir as figuras retiradas de trabalhos de terceiros e as devidas permissões encontradas nos *sites* das revistas.

A Fig. 2.8 foi retirada da Ref. [42]. A página da *Liquid Crystals* e da editora Taylor & Francis, na seção de permissões, afirma que “[A editora] Taylor & Francis tem a satisfação de oferecer a reutilização de seus conteúdos para uma tese ou dissertação, livre de cobranças, e sujeita a nova solicitação de permissão caso o trabalho seja publicado [por outra editora, ou com fins lucrativos].<sup>1</sup>”

A Fig. 2.9 foi retirada da Ref. [2]. A página da PNAS afirma que “[A revista, em nome da *National Academy of Sciences of the United States of America* (NAS),] PNAS automaticamente permite outros a utilizar figuras ou tabelas publicados na PNAS para uso não comercial e educacional (i.e., em um artigo de revisão, em um livro que não esteja a venda), desde que a referência completa do periódico seja citada.<sup>2</sup>”

A Fig. 4.1 foi retirada da Ref. [45]. A editora da APS (American Physical Society) exige o preenchimento de um cadastro requerendo imagens das revistas de sua linha editorial. Após o cadastro, a APS enviou um email com a permissão, que informava que os autores da Ref. [45] também deveriam autorizar o uso, e que a figura deveria conter o *link* da referência na internet. Nas próximas páginas, o *e-mail* com a autorização do Prof. A. Jákli e o documento enviado pela APS.

---

<sup>1</sup>Traduzido do inglês de “Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.”

<sup>2</sup>Traduzido do inglês de “PNAS automatically permits others to use original figures or tables published in PNAS for noncommercial and educational use (i.e., in a review article, in a book that is not for sale), provided that the full journal reference is cited.”



Patrick Simonario &lt;pssimonario@dfi.uem.br&gt;

---

**Re: Permission of using an image from article**

1 message

---

**JAKLI, ANTAL** <ajakli@kent.edu>

Wed, Apr 11, 2018 at 3:21 PM

To: Patrick dos Santos Simonário &lt;pssimonario@dfi.uem.br&gt;

Hi Patrick,  
Sure, you can use the figure.  
Please convey my regards to Prof Evangelista.

Cheers  
Tony

Sent from my iPhone

On Apr 11, 2018, at 12:21 PM, Patrick dos Santos Simonário <pssimonario@dfi.uem.br> wrote:

Dear professor,

My name is Patrick Simonario, from Maringá, Brazil. I am a Ph.D. student under supervision of prof. Luiz Evangelista, working with a coarse-grained energy for the Ntb phase.

I would like to ask if I could use in my thesis an image from an article you are one of the authors. It is the Fig. 4 of the following article:

<https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.89.060501>

I asked first the American Physical Society by the use and they emailed me with a permission ONLY if one of the authors give me permission to use the image, too. As I informed the APS, it will two printed copies -- one for the University Library and the other as a "document" for the Graduate Program -- and an online version in the Program website. There is no commercial intent and the article and authors will be cited as well.

Best regards,  
Patrick



# American Physical Society Reuse and Permissions License

09-Apr-2018

This license agreement between the American Physical Society ("APS") and Patrick dos Santos Simonário ("You") consists of your license details and the terms and conditions provided by the American Physical Society and SciPris.

## Licensed Content Information

**License Number:** RNP/18/APR/003175  
**License date:** 09-Apr-2018  
**DOI:** 10.1103/PhysRevE.89.060501  
**Title:** Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields  
**Author:** P. K. Challa et al.  
**Publication:** Physical Review E  
**Publisher:** American Physical Society  
**Cost:** USD \$ 0.00

## Request Details

**Does your reuse require significant modifications:** No  
**Specify intended distribution locations:** Brazil  
**Reuse Category:** Reuse in a thesis/dissertation  
**Requestor Type:** Student  
**Items for Reuse:** Figures/Tables  
**Number of Figure/Tables:** 4  
**Figure/Tables Details:** (a) Optical texture KA(0.2). Inset shows the diffraction pattern. (b) Optical texture of of CB7CB. (c) Illustration of the undulation of the pseudolayers determined by the pitch of the conical helix.  
**Format for Reuse:** Print and Electronic  
**Total number of print copies:** Up to 1000

## Information about New Publication:

**University/Publisher:** Universidade Estadual de Maringá  
**Title of dissertation/thesis:** Teoria de "coarse-graining" para fases nemáticas moduladas  
**Author(s):** Patrick dos Santos Simonário  
**Expected completion date:** May, 2018

## License Requestor Information

**Name:** Patrick dos Santos Simonário  
**Affiliation:** Individual  
**Email Id:** simonario@gmail.com  
**Country:** Brazil

## TERMS AND CONDITIONS

The American Physical Society (APS) is pleased to grant the Requestor of this license a non-exclusive, non-transferable permission, limited to Print and Electronic format, provided all criteria outlined below are followed.

1. You must also obtain permission from at least one of the lead authors for each separate work, if you haven't done so already. The author's name and affiliation can be found on the first page of the published Article.
2. For electronic format permissions, Requestor agrees to provide a hyperlink from the reprinted APS material using the source material's DOI on the web page where the work appears. The hyperlink should use the standard DOI resolution URL, <http://dx.doi.org/{DOI}>. The hyperlink may be embedded in the copyright credit line.
3. For print format permissions, Requestor agrees to print the required copyright credit line on the first page where the material appears: "Reprinted (abstract/excerpt/figure) with permission from [(FULL REFERENCE CITATION) as follows: Author's Names, APS Journal Title, Volume Number, Page Number and Year of Publication.] Copyright (YEAR) by the American Physical Society."
4. Permission granted in this license is for a one-time use and does not include permission for any future editions, updates, databases, formats or other matters. Permission must be sought for any additional use.
5. Use of the material does not and must not imply any endorsement by APS.
6. APS does not imply, purport or intend to grant permission to reuse materials to which it does not hold copyright. It is the requestor's sole responsibility to ensure the licensed material is original to APS and does not contain the copyright of another entity, and that the copyright notice of the figure, photograph, cover or table does not indicate it was reprinted by APS with permission from another source.
7. The permission granted herein is personal to the Requestor for the use specified and is not transferable or assignable without express written permission of APS. This license may not be amended except in writing by APS.
8. You may not alter, edit or modify the material in any manner.
9. You may translate the materials only when translation rights have been granted.
10. APS is not responsible for any errors or omissions due to translation.
11. You may not use the material for promotional, sales, advertising or marketing purposes.
12. The foregoing license shall not take effect unless and until APS or its agent, Aptara, receives payment in full in accordance with Aptara Billing and Payment Terms and Conditions, which are incorporated herein by reference.
13. Should the terms of this license be violated at any time, APS or Aptara may revoke the license with no refund to you and seek relief to the fullest extent of the laws of the USA. Official written notice will be made using the contact information provided with the permission request. Failure to receive such notice will not nullify revocation of the permission.
14. APS reserves all rights not specifically granted herein.
15. This document, including the Aptara Billing and Payment Terms and Conditions, shall be the entire agreement between the parties relating to the subject matter hereof.