

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

Michely Patricia Rosseto

ESTUDO DA ELASTICIDADE EM MESOFASES NEMÁTICAS
MODULADAS

Maringá
2021

Michely Patricia Rosseto

ESTUDO DA ELASTICIDADE EM MESOFASES NEMÁTICAS
MODULADAS

Tese apresentada à Universidade Estadual de
Maringá, como requisito parcial para obten-
ção do título de doutor.

Orientador: Rafael Soares Zola

Maringá

2021

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

R829e

Rosseto, Michely Patricia

Estudo da elasticidade em mesofases nemáticas moduladas / Michely Patricia Rosseto. -- Maringá, PR, 2021.
106 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Cristal líquido (Física). 2. Fases nemáticas . 3. Teoria elástica. 4. Cálculo variacional. I. Zola, Rafael Soares, 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

MICHELY PATRICIA ROSSETO

Elasticidade de fases nemáticas moduladas

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

Aprovado em: Maringá, 27 de setembro de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rafael Soares Zola

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Apucarana
Programa de Pós-Graduação em Física – PFI/UEM

Prof.^a Dr.^a Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Apucarana

Prof.^a Dr.^a Maria Socorro Seixas Pereira

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Programa de Pós-Graduação em Física – PFI/UEM

Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes

Universidade Estadual de Maringá – UEM

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Deus pelas oportunidades que me foram concedidas.

Agradeço imensamente meu orientador Professor Rafael Soares Zola por toda sua orientação, apoio, paciência, e especialmente por todo incentivo durante esta pesquisa. Obrigada por me orientar durante todos estes anos.

Agradeço também ao Professor Luiz Roberto Evangelista por sua contribuição desde a minha introdução aos cristais líquidos. Sua orientação me ajudou muito durante esta jornada.

Gostaria de agradecer ainda à Professora Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida e ao Professor Rodolfo Teixeira de Souza; obrigada por todos os conselhos e discussões.

Agradeço ao programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Maringá, aos Professores, e à Mônica dos Santos Mucio Loiola, pela formação e auxílio durante o doutoramento. Em particular, agradeço ao Professor Luis Carlos Malacarne pela confiança e suporte.

Finalmente, gostaria de agradecer as pessoas envolvidas no doutorado sanduíche no Instituto de Cristais Líquidos e Materiais Avançados nos Estados Unidos. Agradeço ao Professor Jonathan Selinger por aceitar me orientar durante esse período; obrigada por sua paciência, hospitalidade, e todo ensinamento científico. A todos os amigos, minha gratidão pela recepção e boas-vindas; obrigada por tornarem o doutorado sanduíche também um período de crescimento pessoal.

Agradeço imensamente à minha família que esteve presente em todos os momentos; obrigada por todo amor e suporte. Meus sinceros agradecimentos a todos os colegas e amigos pelo apoio e amizade durante todos estes anos.

Gostaria de agradecer ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro no Brasil e no Exterior.

*"I am a great believer in luck, and
I find the harder I work, the more I
have of it."*

Thomas Jefferson

RESUMO

No presente trabalho, investigaram-se teoricamente fases líquido-cristalinas moduladas do ponto de vista elástico. Com o objetivo de descrever as recentemente descobertas fases nemáticas, *twist-bend* e *splay*, utilizaram-se conceitos aplicados à fase nemática usual e à quiral para adaptar modelos teóricos e tornar as novas mesofases aplicáveis a dispositivos tecnológicos. Com essa abordagem foi possível analisar alguns parâmetros que conduzem à estabilidade das fases observadas experimentalmente ou previstas teoricamente. Primeiramente, investigou-se a teoria elástica do contínuo clássica a qual, por meio de uma extensão do modelo teórico usual, adicionaram-se parâmetros de modo a abranger um novo elemento de simetria, o eixo adicional t . O novo modelo teórico compreende diversas estruturas moduladas, contudo, aqui, reduz-se para descrever uma única fase nemática; assim, ao considerar o perfil do diretor da mesofase nemática *twist-bend*, observou-se que uma estrutura nanométrica pode ser estabilizada, como encontrado experimentalmente. Deparamo-nos, entretanto, com dificuldades experimentais provenientes de estudos em escala nanométrica; conseqüentemente, medições foram realizadas em escalas maiores, que, no caso da fase nemática *twist-bend*, correspondem a escala das pseudo-camadas. A solução teórica para interpretar os novos resultados experimentais consiste na formulação mesoscópica da teoria elástica do contínuo estendida – o modelo *coarse-grained*. Com efeito, compararam-se as medidas de compressibilidade da fase com as previsões do modelo *coarse-grained*, e constatou-se um bom acordo entre os resultados experimentais e as previsões teóricas. Adicionalmente, utilizaram-se ferramentas do cálculo variacional para traduzir propriedades físicas observadas na mesofase nemática *twist-bend*, e observou-se a obtenção de propriedades previstas. Finalmente, estudaram-se as possíveis estruturas estabilizadas na presença da distorção de *splay* espontâneo; para isso, fez-se necessário considerar a densidade de energia livre clássica acoplada à polarização do meio. Como resultado, duas organizações moleculares foram investigadas para determinar a de menor energia livre; contudo, observou-se numericamente que, apesar da estrutura *double splay* ser de mais provável estabilização, a organização *single splay* ainda é possível; entretanto, o intervalo de equilíbrio é restrito.

PALAVRAS-CHAVE: Cristais líquidos, fase nemática *twist-bend*, fase nemática *splay*, fase nemática *splay-bend*, cálculo variacional, método *coarse-grained*.

ABSTRACT

In the present work, we investigate theoretically modulated liquid-crystalline phases from an elastic point of view. In order to describe the recently discovered nematic phases, twist-bend and splay, we use concepts applied to the usual and chiral nematic phases to adapt theoretical models to make the new mesophases applicable to technological devices. With this approach, it was possible to analyze several aspects theoretically predicted and, in some cases, observed experimentally. First, the classical elastic continuum theory was investigated, which, through an extension of the usual theoretical model, added parameters in order to cover a new element of symmetry, the additional axis \mathbf{t} . The new theoretical model comprises several modulated structures; however, here it is reduced to describe a single nematic phase; thus, when considering the profile of the director of the twist-bend nematic mesophase, it was observed that a nanometric structure can be stabilized, as found experimentally. However, we were still faced with experimental difficulties arising from studies on the nanoscale; consequently, measurements were performed on larger scales, which in the case of the twist-bend nematic phase corresponds to the pseudo-layers scale. The theoretical solution to interpret the new experimental results consists in the mesoscopic formulation of the extended elastic continuum theory, the coarse-grained model. Indeed, the compressibility measurements of the phase were compared with the predictions of the coarse-grained model, and a good agreement was found between the experimental results and the theoretical predictions. Additionally, variational calculus tools were used to translate physical properties observed in the twist-bend nematic phase, and it was observed that the predicted properties were reobtained. Finally, we studied the possible stabilized structures in the presence of spontaneous splay distortion; for this, it was necessary to consider the classical free energy density coupled with the medium polarization. As a result, two molecular organizations were investigated to determine the one with the lowest free energy; however, it was observed numerically that, although the double splay structure is more likely to stabilize, the single splay organization is still possible; however, the equilibrium interval is restricted.

KEYWORDS: Liquid crystals, twist-bend nematic phase, splay nematic phase, splay-bend nematic phase, variational calculus, coarse-grained method.

Índice

1	Introdução	13
2	Conceitos Fundamentais	17
2.1	Ordens nemáticas	18
2.1.1	Fase nemática usual	19
2.1.2	Fase nemática quiral	20
2.1.3	Fase nemática <i>twist-bend</i>	22
2.1.4	Fase nemática <i>splay-bend</i>	24
2.1.5	Fase nemática <i>splay</i>	26
3	Teoria elástica do contínuo para ordens nemáticas	28
3.1	Teoria elástica do contínuo para a fase nemática usual	29
3.2	Teoria elástica do contínuo para fases nemáticas moduladas	33
3.2.1	Estrutura nanométrica	39
3.2.2	Sistema Finito	41
4	<i>Coarse-Grained</i>	45
4.1	Fundamentação Teórica	46
4.2	<i>Coarse-Grained</i> na Fase Nemática <i>Twist-Bend</i>	50
4.2.1	Compressibilidade	58
4.2.2	Campo Externo Aplicado à Fase Nemática <i>Twist-Bend</i>	61
4.2.3	Estimando ν_4 :	64
5	Cálculo das Variações	66
5.1	O Problema Variacional	67
5.2	Cristais Líquidos: Mesofases Moduladas	72
5.3	Novas soluções	76

5.3.1	Fase Nemática <i>Twist-Bend</i>	76
5.3.2	Uma Fase Modulada com $\phi(z) = \text{constante}$ e $\theta = \theta(z)$	77
6	Teoria da Mesofase Nemática <i>Splay: Single vs. Double Splay</i>	80
6.1	Introdução	81
6.2	Modelo Teórico	83
6.2.1	<i>Single splay</i>	85
6.2.2	<i>Double splay</i>	87
6.2.3	Desenvolvimento: <i>Single vs Double Splay</i>	88
6.3	Solução Numérica	89
6.3.1	<i>Single splay</i>	90
6.3.2	<i>Double splay</i>	92
6.3.3	Fase Polar Uniforme	94
6.3.4	Numericamente: <i>Single vs Double Splay</i>	95
7	Conclusões	99
	Referências Bibliográficas	100

Lista de Figuras

2.1	Resultado experimental dos padrões de SAXS de uma amostra contendo CB11CB na fase nemática [16]. (a) Fase nemática usual a temperatura de 110 °C, (b) fase nemática <i>twist-bend</i> a 99 °C. Reprodução autorizada pela <i>The Royal Society of Chemistry</i>	19
2.2	Representação da fase nemática usual, a mesofase líquido-cristalina mais comum.	19
2.3	Representação esquemática da fase esmética.	20
2.4	Representação da fase nemática quiral (colestérica). O passo P é o comprimento no qual o diretor nemático rotaciona 360°.	21
2.5	Representação esquemática da fase nemática <i>twist-bend</i>	22
2.6	Texturas observadas em medidas de FFTEM para dois materiais [6]. a) O primeiro material com período de 8.05nm e b) o segundo com período de 9.3nm. E imagens de um plano fraturado c) perpendicularmente e d) paralelamente ao eixo helicoidal da fase N_{TB} . Reproduzido com a permissão do <i>Nature Publishing Group</i>	23
2.7	Representação esquemática da fase nemática <i>splay-bend</i>	25
2.8	Representação esquemática da fase polar.	26
2.9	Ilustração da fase nemática <i>splay</i> identificada em moléculas de formato pera. As moléculas azuis tem sua polarização \mathbf{P} apontando para cima, enquanto nas moléculas amarelas \mathbf{P} aponta para baixo	27
3.1	Representação esquemática de uma molécula calamítica, com diretor nemático \mathbf{n} , no sistema de coordenadas esféricas.	33
4.1	Deformações elásticas em sistemas de camadas: a) curvatura ($\partial^2 u / \partial x^2 \neq 0$) com o espaço entre as camadas constante; b) compressão ou dilatação ($\partial u / \partial z \neq 0$) das camadas.	47

4.2	Representação da fase nemática <i>twist-bend</i> com sua estrutura de pseudo-camadas.	51
4.3	Representação esquemática das distorções nas pseudo-camadas: a) <i>splay</i> , b) <i>twist</i> , e c) <i>bend</i>	58
4.4	Ângulo do cone em função da compressibilidade. A linha preta exibe a variação do material CB7CB, enquanto a linha vermelha tracejada são as medidas do material KA (0.2).	60
4.5	Constantes elásticas apresentadas na Eq. (4.32) vs. θ quando os parâmetros físicos do CB7CB são utilizados.	61
4.6	Ilustração da fase N_{TB} com um campo magnético perpendicular ao diretor \mathbf{t}	63
5.1	Representação esquemática de uma função arbitrária que extremiza F e uma função teste.	68
5.2	$\theta(z)$ versus ζ	79
6.1	Representação esquemática das estruturas propostas da fase nemática <i>splay</i> (N_S): (a) <i>Single splay</i> . (b) <i>Double splay</i> . Em ambos os casos, o amarelo representa as regiões de ordem polar e <i>splay</i> positivas, enquanto o azul as regiões com ordem polar e <i>splay</i> negativos.	81
6.2	Resultados numéricos para (a) o parâmetro de ordem polar $P(x)$ e (b) a orientação do diretor $\theta(x)$, como função da coordenada escalada x , para diversos valores da temperatura escalada $\tilde{\mu}$, com os parâmetros fixados $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$	91
6.3	Comprimento de onda escalado em função da temperatura escalada $\tilde{\mu}$, para parâmetros $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$ fixados. A linha vermelha sólida indica a modulação <i>single splay</i> , enquanto a linha azul pontilhada representa a modulação <i>double splay</i>	92
6.4	Energia livre escalada em função da temperatura escalada $\tilde{\mu}$, para parâmetros $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$ fixados. A linha vermelha tracejada representa a modulação <i>single splay</i> , a linha azul pontilhada a modulação <i>double splay</i> , e a linha preta sólida a fase polar. As áreas ampliadas mostram os pontos de cruzamento, com transições de primeira ordem entre <i>double splay</i> e <i>single splay</i>	93

6.5	Resultados numéricos para o parâmetro de ordem polar $P(x, y)$ para os dois valores de temperatura escalada, (a) $\tilde{\mu} = 0.9$ e (b) $\tilde{\mu} = -0.1$. Em ambos os casos, $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$	94
6.6	Resultados numéricos da distribuição do diretor, $n_x(x, y)$ e $n_y(x, y)$, quando $\tilde{\mu} = 0.9$, $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$	95
6.7	Representação esquemática da fase polar uniforme.	96
6.8	Diagrama de fase para o modelo estudado, em função da temperatura escalada $\tilde{\mu}$ e a razão K_{11}/K_{33} , com o parâmetro $\tilde{\nu} = 5$ fixado.	97

Capítulo 1

Introdução

Cristal líquido é um fascinante estado da matéria, muito estudado por pesquisadores desde 1888, quando Reinitzer observou por meio de um microscópio de luz polarizada uma amostra composta de moléculas quirais com dois pontos de fusão. E, assim, ocorreu a primeira observação experimental de um material líquido-cristalino.

Por serem materiais anisotrópicos, que sofrem alterações em suas propriedades óticas quando submetidos a estímulos externos tais como: (i) campos elétricos ou magnéticos, (ii) temperatura, (iii) luz, (iv) ancoramento na superfície, entre outros, os cristais líquidos desempenharam um papel muito importante no desenvolvimento de mostradores óticos.

A mais simples fase líquida-cristalina, denominada nemática, é composta de moléculas que apresentam ordem orientacional de longo alcance, como os sólidos cristalinos, e sem ordem posicional, como os fluidos isotrópicos [1]. Primeiramente associada apenas a um tipo de organização molecular, a mesofase nemática é hoje reconhecida como uma ordem composta por cinco fases líquido-cristalinas distintas, abordadas no capítulo 2.

O crescente número de novas estruturas deve-se aos materiais sintetizados recentemente. Em particular, foram sintetizados novos materiais com formatos moleculares diferentes dos usuais "bastões" ou "discos". Tais formatos moleculares, como de centro dobrado ou em formato de pera, são capazes de produzir fases nemáticas (ou seja, ordem orientacional de longo alcance e sem ordem posicional), mas que se caracterizam por possuírem distorções espontâneas como estado de mínima energia, uma consequência direta do formato das moléculas que compõem o material. Uma dessas estruturas é fase nemática *twist-bend*, predita em 1969 e identificada em dímeros em 2011 [2, 3]; na sequência, foi caracterizada em trímeros [4] e moléculas de centro dobrado [5]. Apesar das diversas abordagens, o estudo da mesofase nemática *twist-bend* ainda encontra-se em desenvolvimento. Com sua

estrutura helicoidal de passo nanométrico, a estrutura nemática *twist-bend* é uma mesofase intermediária entre a nemática usual e a quiral [6]. Em particular, as teorias idealizadas para a mesofase ainda são consideravelmente complexas; por isso, pesquisas experimentais aguardam novas perspectivas de abordagem. Até o momento, utilizam-se extrapolações nas regiões em que o comportamento do meio é bem conhecido, ou seja, na fase nemática usual.

As características incomuns da fase nemática *twist-bend* a tornaram alvo de tentativas de modelagem matemática microscópica. A primeira delas ocorreu em 2001, quando Dozov baseou-se na adição de termos de ordem superior à densidade de energia livre para descrever a formação espontânea de estruturas moduladas em moléculas com formato de banana [7]. As próximas tentativas ocorreram após a caracterização experimental; a seguinte foi em 2013, quando Shamid *et al.* consideraram a flexoeletricidade como precursora da estrutura nemática modulada [8]. Em 2014, Virga acrescentou um eixo de simetria adicional na densidade de energia para descrever a estrutura helicoidal [9]. Em 2015, um grupo de pesquisa da Universidade Estadual de Maringá propôs uma abordagem alternativa, adicionou-se um novo elemento de simetria à teoria elástica estendida; desse modo, tornou possível a descrição de mesofases moduladas, o que inclui a fase nemática *twist-bend* [10].

Descoberta experimentalmente em 2018, a mesofase nemática *splay* é outro exemplo de estrutura estabilizada em novos materiais [11]. Com formato molecular de "pera", a mesofase surpreendeu com uma constante elástica *splay* pequena. Contudo, como será demonstrado neste trabalho, são necessárias mais abordagens experimentais para caracterizar a organização molecular ideal.

Este trabalho foi dividido como segue:

No capítulo 2, abordaram-se os conceitos fundamentais para a compreensão geral desta tese. Inicia-se com a apresentação das características elementares dos materiais estudados, assim como das informações básicas das estruturas moleculares investigadas nos capítulos posteriores.

O capítulo 3 consiste na investigação teórica de estruturas moduladas, um projeto que foi desenvolvido durante o mestrado. Inicialmente, abordou-se a teoria elástica do contínuo responsável pela descrição da fase nemática usual. Utilizada desde 1958, a teoria clássica é ainda a mais comum abordagem para a caracterização de materiais líquido-cristalinos e suas respectivas estruturas. Empregada na descrição de meios distorcidos, a densidade de energia livre é construída com base nos elementos de simetria, portanto, eficaz por definição. No entanto, para explorar estruturas moduladas fez-se necessário incluir um novo parâmetro de simetria; desta forma, a densidade de energia livre resultante é mais abrangente. Contudo,

para incluir uma ampla variedade de estruturas, muitos termos novos foram adicionados e ainda precisam de maior entendimento tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

No capítulo 4, discute-se uma abordagem comum em materiais que apresentam estrutura mesoscópica conhecida e teoria microscópica construída, o método *coarse-grained*. Pensado a princípio para estruturas esméticas, os modelos *coarse-grained* foram adaptados para descrever as mesofases nemáticas quirais. Por isso, uma abordagem alternativa à teoria elástica do contínuo para estruturas moduladas foi desenvolvida com o objetivo de facilitar as investigações experimentais. Em particular, analisou-se a fase nemática *twist-bend*, mesofase conhecida por sua estrutura nanométrica de difícil interpretação experimental e com prévias medidas de compressibilidade por sua estrutura macroscópica de pseudo-camadas.

O capítulo 5 é dedicado à abordagem variacional proporcionada pelo cálculo para estudar soluções exatas na configuração do diretor. Por meio de formulações conhecidas, foi possível reconhecer o comportamento do meio quando a energia livre estendida é utilizada e, assim, determinar o perfil do diretor no estado de equilíbrio de sistemas líquido-cristalinos, ou seja, investigar a existência da fase nemática *twist-bend* e sua respectiva estabilidade.

O capítulo 6 é destinado à apresentação dos resultados obtidos durante o doutorado sanduíche na *Kent State University*, período no qual a mesofase nemática *splay* foi investigada teoricamente. Com a densidade de energia livre construída a partir de uma abordagem flexoelétrica, o modelo teórico para a fase nemática *splay* demonstrou que a estrutura estabilizada apresenta distorção de *splay* em uma ou em duas direções, a depender da razão das constantes elásticas de *splay* e *bend*. Assim, apresentaram-se possíveis soluções para sistemas compostos de *splay* espontâneo, que ainda devem ser experimentalmente abordadas.

Os resultados provenientes deste trabalho de doutoramento são expostos sinteticamente nas seguintes publicações:

1. J.A. Reyes, M.P. Rosseto, L.R. Evangelista, R.R. Ribeiro de Almeida, e R.S. Zola. *Modulated phases as variational solutions in liquid-crystalline systems*, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **657**, 72 – 80 (2017).
2. M.P. Rosseto, R.R. Ribeiro de Almeida, R.S. Zola, G. Barbero, I. Lelidis, e L.R. Evangelista. *Nanometric pitch in modulated structures of twist-bend nematic liquid crystals*, J. Mol. Liq. **267**, 266 – 270 (2018).
3. M.P. Rosseto, L.R. Evangelista, P.S. Simonário, e R.S. Zola. *Coarse-grained model of the nematic twist-bend phase from a stable state elastic energy*, Phys. Rev. E **101**,

012702 (2020).

4. M.P. Rosseto e J.V. Selinger. *Theory of the splay nematic phase: Single versus double splay*, Phys. Rev. E **101**, 052707 (2020).

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais

Materiais líquido-cristalinos apresentam propriedades intermediárias situadas entre as de um sólido cristalino e de um líquido isotrópico; por isso, são conhecidos como estados intermediários da matéria, ou mesofases. Tais materiais são classificados conforme sua transição de fase e as simetrias que cada mesofase apresenta [1].

Uma primeira classificação, mais abrangente, os define entre Liotrópicos e Termotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos são aqueles obtidos através de uma solução de moléculas anfifílicas em um solvente (polar ou apolar), que, após uma concentração crítica, se auto-arranjam em agregados supramoleculares com simetria líquido-cristalina. Os cristais líquidos termotrópicos, por sua vez, são compostos orgânicos formados por pequenas moléculas que devem ser aquecidos para que ocorra a transição de fase [1, 12]. Nos termotrópicos, existem alguns formatos moleculares que dão origem às mesofases, sendo os mais comuns os calamíticos (molécula em forma de bastão), os discóticos (formato de disco) e as moléculas de centro-dobrado (formato de banana), também conhecidas como *bent-core*.

Utilizado em dispositivos tecnológicos, os cristais líquidos termotrópicos são subclassificados de acordo com suas simetrias moleculares. Assim, as mais conhecidas mesofases termotrópicas são: (i) nemática, (ii) esmética, e a (iii) colestérica [13]. Além destas, existem muitas outras subdivisões, mas que estão fora do escopo deste trabalho e por isso não serão apresentadas aqui.

A mesofase líquido-cristalina mais comum é a nemática, que, devido ao grande número de aplicações, terá o papel principal neste trabalho. Aqui, dedicaremos algumas subseções para abordar as organizações moleculares nemáticas, algumas recentemente descobertas, fato que fascina a comunidade científica por sua raridade.

2.1 Ordens nemáticas

Inicialmente classificadas por Fridel em 1922, as mesofases nemáticas têm sido estudadas durante muitos anos; por isso, a caracterização de novas estruturas é surpreendente. Com sua organização e fluidez, a distribuição molecular de estruturas nemáticas permite a concepção de diversas aplicações tecnológicas, a mais comum é a construção de mostradores óticos [14]. Assim, as mesofases nemáticas são constantemente aprimoradas, principalmente no que se relaciona ao desenvolvimento de novos materiais, que algumas vezes são responsáveis pela identificação de novas estruturas.

Originária da palavra fio, em grego $\nu\epsilon\mu\alpha$, a fase nemática foi nomeada segundo o padrão visualizado no microscópio polarizado, no qual observaram-se muitas linhas escuras que hoje sabemos ser defeitos na ordem orientacional [15].

As estruturas com ordem orientacional de longo alcance e com centros de massa não correlacionados são, principalmente, identificadas utilizando a técnica de difração de raio-X (mais frequentemente o SAXS - *small angle X-ray scattering*¹). A figura 2.1 expõe medidas experimentais utilizadas na identificação de duas mesofases nemáticas. Diferentemente da fase isotrópica, na qual o padrão apresenta o anel externo contínuo, e da fase esmética, com o padrão externo do anel menos intenso no topo e no fundo, as fases nemáticas apresentam padrões razoavelmente intensos no anel externo, ou seja, existe uma diminuição gradual na intensidade do anel observada a partir da fase isotrópica até a fase esmética. Na figura 2.1-(a) observou-se o padrão característico da fase nemática usual para uma amostra de CB11CB, enquanto a figura 2.1-(b) mostra os resultados para a fase nemática *twist-bend*, que será discutido mais adiante [16]. Observe a suave inclinação no padrão de intensidade da luz na fase nemática *twist-bend*; isso ocorre devido à sensibilidade da medida a inclinações moleculares.

A fase nemática, no início considerada como uma única estrutura, é atualmente reconhecida como uma ordem composta por cinco subclassificações. Assim, as ordens nemáticas conhecidas até o momento são: (i) Nemática usual, (ii) nemática quiral ou colestérica, (iii) nemática *twist-bend*, (iv) nemática *splay-bend*, (v) e nemática *splay*. Mais detalhes de cada mesofase serão apresentados nas próximas subseções.

¹Em português, espalhamento de raio-X para ângulos pequenos.

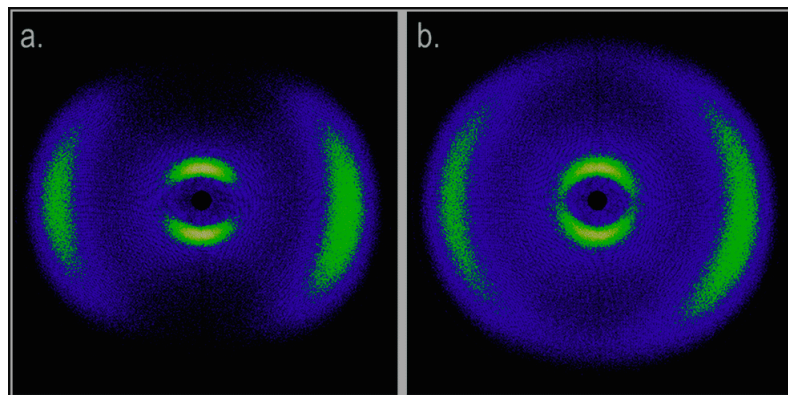


Figura 2.1: Resultado experimental dos padrões de SAXS de uma amostra contendo CB11CB na fase nemática [16]. (a) Fase nemática usual a temperatura de 110 °C, (b) fase nemática *twist-bend* a 99 °C. Reprodução autorizada pela *The Royal Society of Chemistry*.

2.1.1 Fase nemática usual

A figura 2.2 representa a distribuição observada na mesofase nemática clássica, com ordem posicional de longo alcance, isto é, as moléculas em média apontam em uma mesma direção preferencial, e sem correlação entre os centros de massa, ausente de uma organização em camadas como a de fases esméticas. A estrutura do cristal líquido na fase esmética, encontrada entre a fase nemática e o sólido cristalino, é caracterizada por sua organização molecular em planos, retratada na figura 2.3; a mesofase se organiza em camadas.

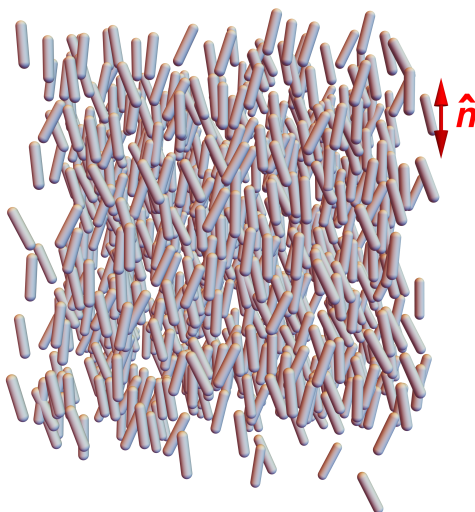


Figura 2.2: Representação da fase nemática usual, a mesofase líquido-cristalina mais comum.

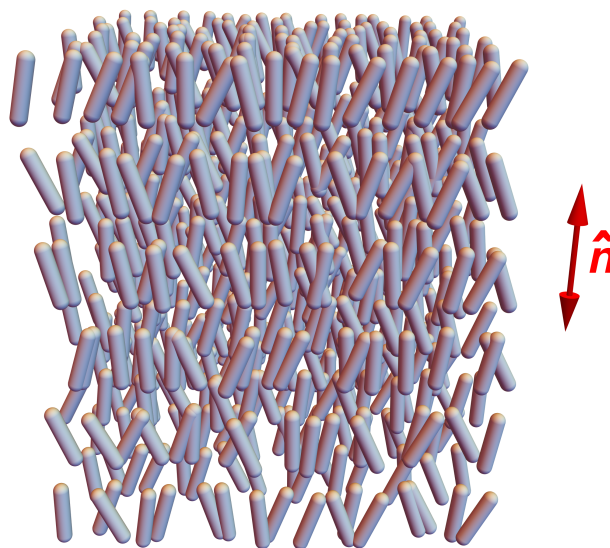


Figura 2.3: Representação esquemática da fase esmética.

Com birrefringência e fluidez, a fase nemática mais simples é uniaxial, isto é, possui apenas um eixo ótico. A fase nemática usual pode ser descrita por um vetor unitário denominado diretor nemático, \hat{n} , que representa o eixo principal das ordens nemáticas. Assim, não é possível distinguir propriedades físicas da fase nemática com relação a inversões de sinal do diretor \hat{n} . Em outras palavras, se as moléculas tiverem dipolos elétricos permanentes, esses se arranjam de forma que a fase será apolar, o que possibilita a utilização de uma importante propriedade de simetria: a de que ambos \hat{n} e $-\hat{n}$ representam um estado físico equivalente [17].

Observações microscópicas são responsáveis pela identificação das fases nemáticas. Com seus padrões característicos, as texturas da fase nemática têm sido amplamente estudadas e a dependência de vários fatores, tais como: (i) condições de ancoramento na superfície, (ii) tamanho e forma da amostra, (iii) e a presença de forças externas, foi encontrada.

2.1.2 Fase nemática quiral

Outra organização molecular muito conhecida é a mesofase colestérica, ou nemática quiral, apresentada na figura 2.4. Com sua estrutura quiral, a fase nemática de moléculas quirais foi a primeira a ser encontrada experimentalmente no benzoato de colesterila, a partir da qual a fase foi nomeada [1, 12, 18]. Na fase colestérica, a orientação molecular média rotaciona em torno de uma direção espacial que denomina-se eixo helicoidal. Assim, a fase colestérica

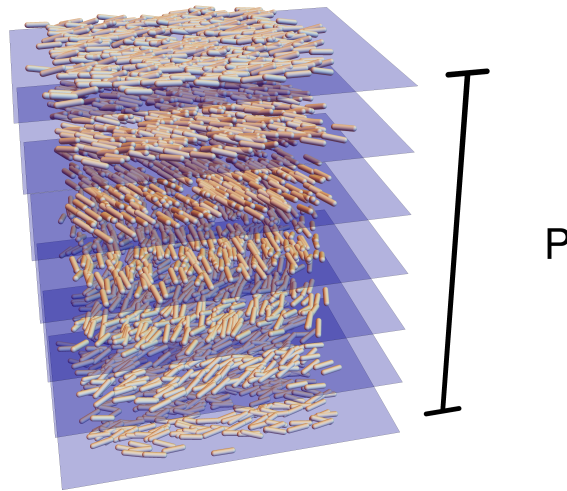


Figura 2.4: Representação da fase nemática quiral (colestérica). O passo P é o comprimento no qual o diretor nemático rotaciona 360° .

é uma estrutura helicoidal com moléculas organizadas em planos de ordem nemática que podem rotacionar tanto no sentido horário quanto anti-horário.

Perpendicular ao eixo helicoidal, a mesofase colestérica utiliza a alteração suave entre a posição das moléculas como polarizadores de luz. Portanto, a luz aplicada ao longo da amostra é desviada e pode ser controlada com alterações na periodicidade. Por esse motivo ela é largamente utilizada na construção de mostradores óticos [14].

Matematicamente, a figura 2.4 pode ser caracterizada por um diretor do tipo:

$$\hat{\mathbf{n}} = (\cos qz, \text{sen}qz, 0), \quad (2.1)$$

em que o eixo helicoidal é considerado paralelo ao eixo cartesiano z , e $q = 2\pi/P$, pois a fase colestérica é periódica e sua periodicidade é definida por P , também conhecido como o passo [17]. Com isso, a fase colestérica possui estrutura local semelhante à fase nemática usual. Contudo, varia em função da posição na direção do eixo z , o que origina uma configuração helicoidal.

Geralmente dependente da temperatura, o passo helicoidal é da ordem de microns. Portanto, existe uma consequente alteração na luz aplicada em função da temperatura [18].

O capítulo 3 apresentará um método teórico para descrever estas estruturas helicoidais, no qual existe um termo extra que abrange a tendência natural de torção do sistema.

2.1.3 Fase nemática *twist-bend*

Em destaque encontra-se a mesofase nemática *twist-bend* (N_{TB}), prevista teoricamente [2, 7] e recentemente encontrada experimentalmente em dímeros [6, 19, 20], em moléculas *bent-core* [5] e em trímeros [4]. Com a previsão teórica decorrente de moléculas com centro-dobrado, uma vez que fases nemáticas formadas por estes tipos de materiais podem apresentar espontaneamente distorções do tipo *bend*, e como geometricamente é impossível que o diretor estabilize deformações puramente *bend*, surge o estado fundamental da fase N_{TB} [7], retratado na figura 2.5.

Caracterizada por uma estrutura helicoidal, na qual o diretor nemático usual forma um ângulo inferior a 90° com o eixo de rotação, a fase N_{TB} é composta por distorções tipo *twist* e *bend*. Em seu estado de equilíbrio, a fase N_{TB} é considerada uma conexão entre a fase nemática quirál e a nemática usual [16], uma vez que o ângulo medido em diversos materiais flutua em torno de 17° , com um período nanométrico [6].

Semelhante à fase esmética, a fase N_{TB} apresenta texturas com listras; por isso, houve caracterizações errôneas de alguns materiais. A existência de uma estrutura em camadas, como é o caso dos esméticos, foi refutada por resultados de FFTEM (*freeze-fracture transmission electron microscopy*); os quais apontaram que as distribuições moleculares correspondem a uma ordem nemática e confirmam a estrutura helicoidal com período nanométrico [6]. A figura 2.6 exibe imagens de FFTEM.

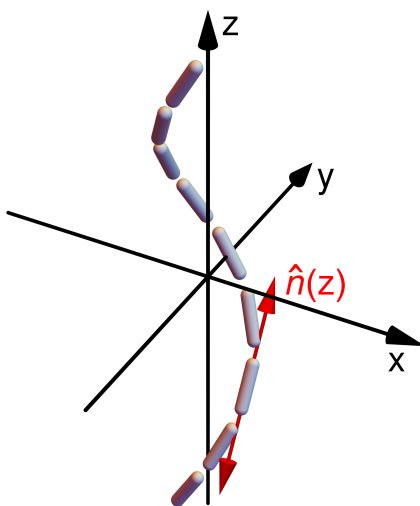


Figura 2.5: Representação esquemática da fase nemática *twist-bend*.

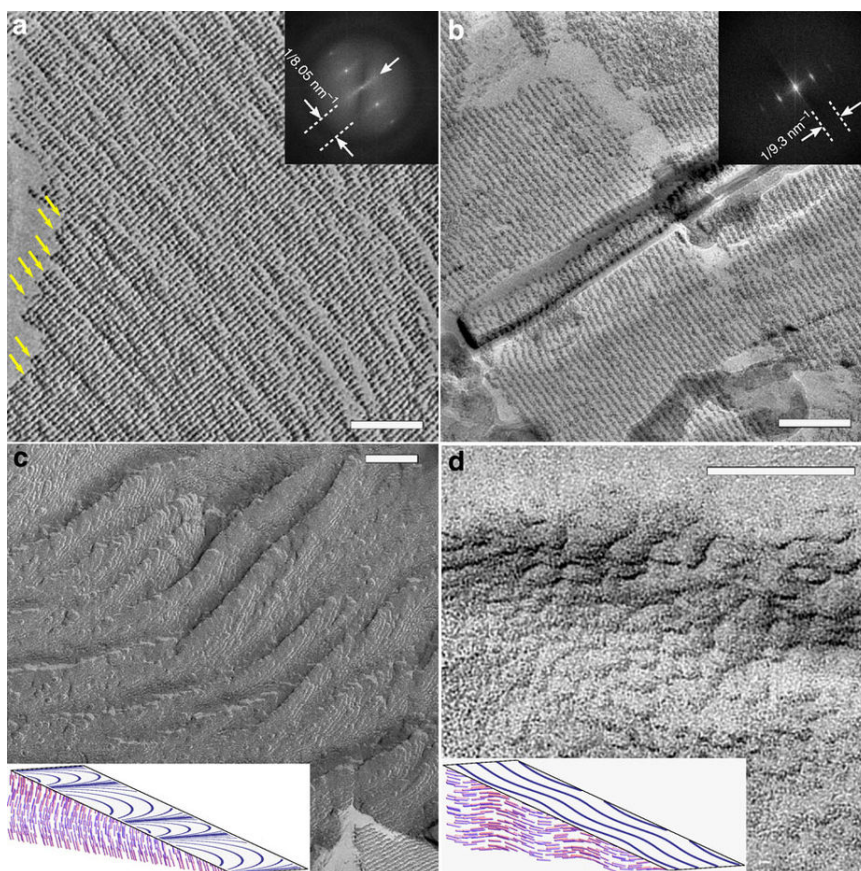


Figura 2.6: Texturas observadas em medidas de FFTEM para dois materiais [6]. a) O primeiro material com período de 8.05nm e b) o segundo com período de 9.3nm. E imagens de um plano fraturado c) perpendicularmente e d) paralelamente ao eixo helicoidal da fase N_{TB} . Reproduzido com a permissão do *Nature Publishing Group*.

A próxima etapa é descrever teoricamente essa inédita classe de materiais. Contudo, as teorias conhecidas não descrevem a simetria N_{TB} . De fato, entre outros problemas na interpretação teórica da fase, a constante elástica de *bend* (K_{33}) parece divergir na transição nemático- N_{TB}^2 . Em outras palavras, é necessário aprimorar os métodos de análise para que a resposta nessa fase seja condizente com o comportamento observado experimentalmente.

Diversas sugestões foram feitas nos últimos anos, como a de Dozov, que predisse a existência da fase em 2001 [7]. Contudo, a existência de uma constante elástica negativa, como sugeriu Dozov, não é bem aceita. Após a descoberta experimental, surgiram outras propostas, como o modelo de Shamid *et al.*, que apresentou uma teoria incluindo a polarização da fase [8]. Posteriormente, Virga considerou a teoria elástica do contínuo com

²Os valores relatados experimentalmente são obtidos por meio de extrapolações feitas na fase nemática usual.

a adição de um eixo helicoidal [9]. Cronologicamente, pode-se citar o grupo de Maringá, que, em 2015, desenvolveu uma teoria baseada em argumentos de simetria para diversas fases; convenientemente esse modelo abrange a fase N_{TB} [10]. Em suma, essa é uma teoria elástica do contínuo que possivelmente descreve a fase em questão e inclui outras fases permitidas por simetria [10, 21, 22, 23].

Estes são alguns dos exemplos de teorias para a fase N_{TB} . Entretanto, a busca por um método que descreva a estrutura ainda não está encerrada. Podemos, contudo, citar com mais detalhes nossa contribuição ao estudo da mesofase N_{TB} . O modelo que desenvolvemos [10] possui: (i) uma estrutura de ordem nanométrica, como demonstrado em [24]; (ii) características das constantes elásticas³ (como o fato de $K_{22} > K_{33}$ e K_{33} ser pequeno ou negativo [10]) observadas experimentalmente; (iii) a descrição da dupla degenerescência [10]; (iv) o deslocamento da temperatura de transição por meio de um campo magnético aplicado [21] (como visto experimentalmente [25]); (v) e o comportamento quadrático em relação ao campo magnético [21] (constatado na Ref. [25]). Mais detalhes serão apresentados no capítulo 3, no qual a teoria do contínuo será exposta.

2.1.4 Fase nemática *splay-bend*

A mesofase nemática *splay-bend*, N_{SB} , é uma perspectiva de estudo, um problema em aberto; que é continuamente pesquisada experimentalmente [26]. Predita por Dozov [7] juntamente com a fase N_{TB} , a fase N_{SB} retratada na figura 2.7 ainda não possui comprovação experimental concreta, e nenhum modelo que preveja completamente seu comportamento, o que amplia as possibilidades de se encontrar e empregar essa nova e promissora fase.

Interpretada por alguns autores como uma parede de defeitos entre domínios da fase N_{TB} [27], a fase N_{SB} tem sido descrita pela configuração do diretor:

$$\hat{\mathbf{n}} = (\sin\theta, 0, \cos\theta), \quad (2.2)$$

em que $\theta = \theta_0 \sin kz$, com $\theta_0 \ll 1$. A estrutura da fase N_{SB} , teoricamente comparada com a da fase nemática *splay* [28], é uma oscilação no plano. Aqui, utiliza-se o sistema cartesiano de coordenadas.

O avanço mais recente retrata que a estrutura pode ser experimentalmente induzida por um campo externo aplicado a um material e em um intervalo de temperatura no qual a

³Convencionalmente as constantes elásticas dos nemáticos são tais que $K_{33} > K_{11} > K_{22}$.

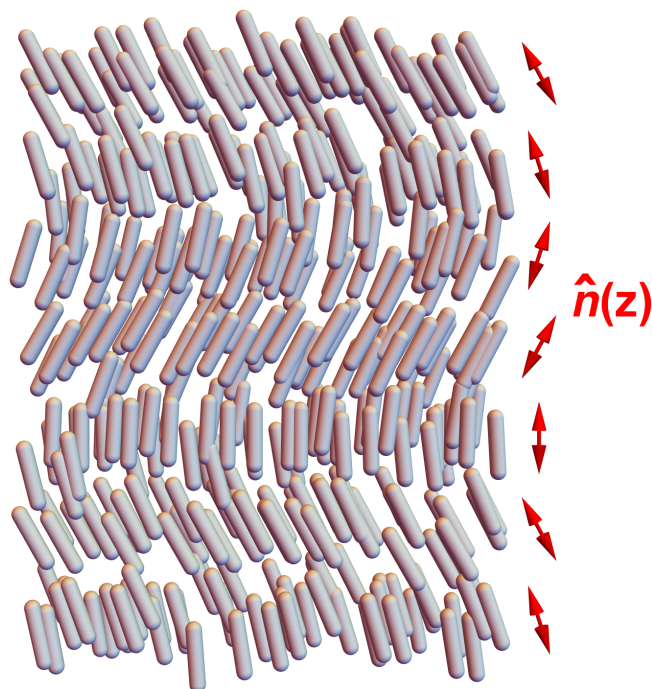


Figura 2.7: Representação esquemática da fase nemática *splay-bend*.

fase N_{TB} é estabilizada [29]. Portanto, a mesofase N_{SB} pode ser uma opção promissora no aprimoramento de dispositivos que utilizam campo externo como parâmetro de controle.

Diferentemente da fase N_{TB} , este trabalho não abordará em detalhes os modelos teóricos e os resultados experimentais obtidos até o momento para a fase N_{SB} . Deve-se, contudo, citar as principais contribuições conhecidas: (i) Em 2001, Dozov predisse a existência desta estrutura e as condições de estabilidade utilizando a teoria elástica do contínuo com o acréscimo de derivadas de alta ordem do parâmetro de ordem tensorial \mathbf{Q} [7]. (ii) Em 2013, Shamid *et al.* descreveram o efeito flexoelétrico em mesofases nemáticas construindo a densidade de energia livre em termos do diretor nemático $\hat{\mathbf{n}}$ e da polarização \mathbf{P} , suas simulações apresentaram a fase N_{SB} , e, por meio da teoria de Landau, o estado fundamental da estrutura N_{SB} [8]. (iii) Em 2015, Meyer *et al.* consideraram as regiões em que as hélices da fase N_{TB} se encontram como paredes, as quais deveriam ser identificadas com a estrutura da fase N_{SB} [27]. (iv) Em 2017, Emsley *et al.* propuseram que em altas temperaturas a fase inclinada que observaram experimentalmente poderia ser a N_{SB} , contudo, estudos são necessários para comprovar esta teoria [30]. (v) Em 2019, Chaturvedi *et al.* compararam dois modelos teóricos, o flexoelétrico e o de ordem orientacional, para descrever a fase N_{SB} [28]. (vi) E ainda em 2019, Merkel *et al.* apresentaram uma estrutura induzida por campo externo

como a fase N_{SB} [29].

Assim, a estrutura modulada N_{SB} vem percorrendo um caminho promissor, com perspectivas de avanços significativos nos próximos anos. Como resultado, espera-se que novas tecnologias sejam desenvolvidas.

2.1.5 Fase nemática *splay*

Materiais líquido-cristalinos desenvolvidos recentemente apresentaram estruturas consideradas improváveis, em moléculas de centro-dobrado, como as examinadas nas subseções anteriores, e em moléculas em formato de pera. Um exemplo de estrutura estabilizada em moléculas pera é a mesofase nemática *splay*, N_S , encontrada experimentalmente [11, 31, 32] e investigada teoricamente [11, 28, 33] nos últimos anos.

Diferentemente da mesofase polar de moléculas pera, identificada em baixas temperaturas (como ilustrado na figura 2.8), a mesofase N_S apresenta *splay* espontâneo, que, por sua vez, induz a formação de regiões em que o diretor aponta para cima e outras para baixo. O resultado é uma estrutura intercalada de distorções *splay* separadas por pequenas regiões nas quais o diretor é invertido, as quais denominaremos paredes.

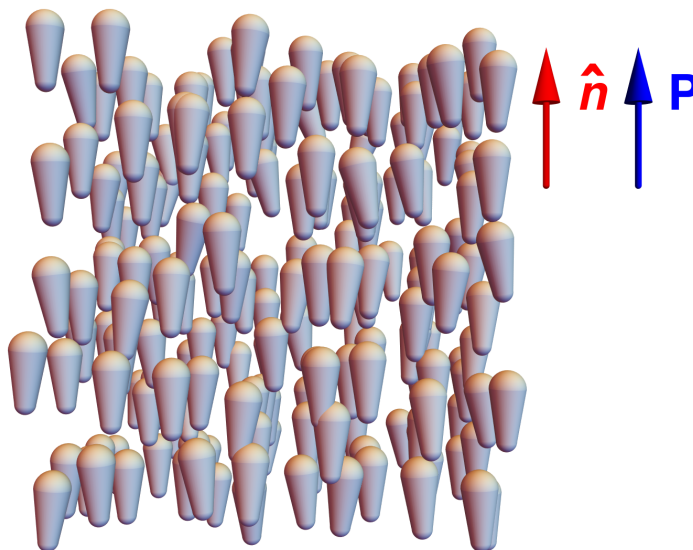


Figura 2.8: Representação esquemática da fase polar.

A identificação experimental da fase N_S ocorreu em 2018. Anteriormente, uma mesofase com a constante elástica *splay*⁴ tão reduzida era considerado improvável e qualquer

⁴Constante associada a a distorção *splay* do diretor na teoria elástica do contínuo, apresentada em detalhes

resultado relacionado era apenas brevemente citado [34]. De fato, a estrutura modulada N_S ainda não foi completamente aceita. A figura 2.9 representa uma das possíveis distribuições moleculares correspondentes ao *splay* espontâneo do diretor, que como veremos no capítulo 6, ainda é questionada qual estrutura é a de mais baixa energia livre. Por isso, pode-se considerar esta a mais recente mesofase nemática identificada, e portanto, ainda em desenvolvimento.

As ordens nemáticas aqui expostas representam mais de um século de desenvolvimento dos materiais líquido-cristalinos, que como esta subseção indicou, ainda é um campo de pesquisa em crescimento. Com o avanço das técnicas experimentais espera-se uma constante ampliação na interpretação e desenvolvimento deste tipo de materiais.

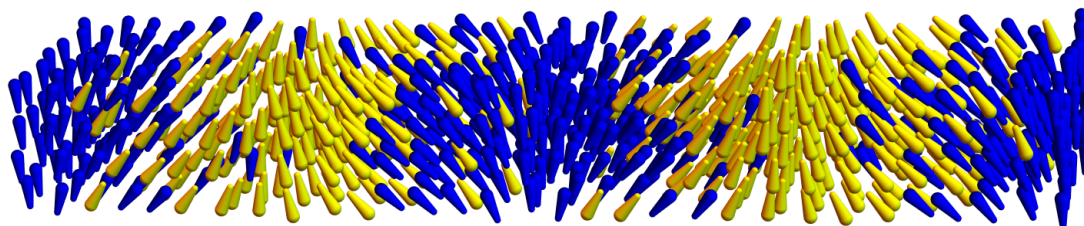


Figura 2.9: Ilustração da fase nemática *splay* identificada em moléculas de formato pera. As moléculas azuis tem sua polarização \mathbf{P} apontando para cima, enquanto nas moléculas amarelas \mathbf{P} aponta para baixo

Capítulo 3

Teoria elástica do contínuo para ordens nemáticas

Na física, a elasticidade é uma propriedade por meio da qual quantifica-se a habilidade que um material deformado possui para retornar à sua forma e tamanho originais [1]. Como a resposta elástica da distorção do diretor é equivalente à elasticidade nos sólidos, é conveniente investigar a resposta dos materiais líquido-cristalinos à aplicação de uma força externa [14].

Baseados no comportamento de materiais líquido-cristalinos, Oseen e Frank desenvolveram uma teoria fenomenológica que admite perturbações externas no sistema, isto é, construíram um modelo para descrever as distorções induzidas no diretor nemático [35, 36]. Assim surgiu a teoria elástica do contínuo para os nemáticos usuais, que posteriormente possibilitou a descrição dos efeitos de campo externo no diretor, e ainda é utilizada para quantificar as distorções dos meios líquido-cristalinos ¹.

Por isso, este capítulo é destinado à apresentação de modelos teóricos utilizados na descrição da mesofase líquido-cristalina mais comum, a nemática. Na sequência, desenvolve-se a teoria elástica do contínuo para abranger mesofases moduladas, ou seja, considera-se um novo parâmetro de simetria responsável por estender o alcance da teoria usual, o eixo adicional t [10]. Adicionalmente, aplica-se o modelo estendido para descrever algumas características conhecidas da mesofase nemática *twist-bend* [24].

¹Uma abordagem alternativa é utilizar a teoria de campo médio, detalhes podem ser encontrados na referência [1].

3.1 Teoria elástica do contínuo para a fase nemática usual

Caracterizar o comportamento de materiais líquido-cristalinos é um problema antigo que foi primeiramente investigado por Oseen em 1933 [36], e mais tarde revisto por Frank, que adicionou importantes contribuições à teoria elástica do contínuo, como por exemplo, o termo que descreve a torção fundamental dos cristais líquidos colestéricos [35]. Como resultado, originou-se a mais utilizada teoria elástica do contínuo, na qual observam-se as possíveis distorções do diretor nemático. A bem sucedida descrição do comportamento dos cristais líquidos, quando influenciados por um campo externo, garantiu a utilização do modelo no desenvolvimento de materiais para aplicações tecnológicas. Por essa razão, existem muitos estudos que empregaram e aprimoraram a teoria elástica do contínuo de Frank-Oseen.

Responsável por descrever as deformações presentes nos meios nemáticos, a teoria do contínuo admite que as distorções descritas são muito maiores que a escala molecular e muito menores do que a escala em que as propriedades físicas variam. Assume-se uma região com um número suficiente de moléculas que caracteriza o diretor local, ou seja, um vetor unitário que indica a direção média das moléculas. Semelhante à lei de Hooke, a densidade de energia livre é quadrática em suas distorções; assim, no sistema cartesiano de coordenadas, define-se

$$f = f_0 + f_d, \quad (3.1)$$

em que f_0 representa o estado de equilíbrio da fase uniforme, e f_d o estado composto de distorções elásticas. Deste modo, investiga-se como as distorções do meio podem ser descritas, supondo-se que as distorções são basicamente as variações espaciais do diretor \hat{n}

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}, \quad (3.2)$$

em que $i, j = 1, 2, 3$, que no sistema cartesiano de coordenadas traduz-se nas direções x , y , e z .

Admitimos então que as deformações são pequenas e se propagam lentamente pelo meio contínuo, de forma que $n_{i,j}$ é pequeno, i.e., $|n_{i,j}| \ll 1$, e a densidade de energia livre pode ser desenvolvida em série de potências em $n_{i,j}$ [1]. Para compactar a notação, aqui se invoca

a convenção da somatória de Einstein para índices repetidos ². Assim, de acordo com as regras gerais, a densidade de energia elástica pode ser escrita como:

$$f(\hat{\mathbf{n}}) = f_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} + \dots, \quad (3.3)$$

em que L_{ij} e K_{ijkl} são os tensores de segunda e quarta ordem, respectivamente, e podem ser rescritos tendo por base o estado não distorcido,

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad \text{e} \quad K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0. \quad (3.4)$$

Como a combinação de todas as possíveis variações do diretor origina dezenas de parâmetros, impraticáveis teórica e experimentalmente, a simetria singular de cada material permite reduzir o número de parâmetros. No caso clássico, considera-se a fase nemática que é composta de moléculas calamíticas, ou simplesmente bastões, vantajosa pela simetria proporcionada, de que $\hat{\mathbf{n}}$ e $-\hat{\mathbf{n}}$ são equivalentes, o que reduz a complexidade do modelo desenvolvido.

Como os tensores são desconhecidos é necessário decompô-los em termos dos elementos de simetria da fase, ou seja, o diretor nemático $\hat{\mathbf{n}}$, a delta de Kronecker δ_{ij} ³, e o tensor de Levi-Civita ϵ_{ijk} ⁴. Assim, a única componente restante do tensor de segunda ordem é:

$$n_k n_{i,j} \epsilon_{kji} = -\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}}, \quad (3.5)$$

ou seja,

$$L_{ij}n_{i,j} = \kappa_2 \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}}, \quad (3.6)$$

termo linear associado a torções do tipo *twist* (descrita abaixo) do sistema, em que κ_2 é uma constante desconhecida.

Com relação ao tensor de quarta ordem, perceba que a energia elástica está associada a variações na posição do diretor nemático, ou seja, ao tensor $n_{i,j}$. Pode-se então estimar os graus de liberdade do sistema, que, descrito em três dimensões, possui nove componentes, das quais três são negligenciáveis, trata-se de um vetor unitário, portanto

²Utilizada para simplificar um somatório, a convenção de soma de Einstein omite o símbolo característico \sum quando existem índices repetidos.

³A delta de Kronecker é um tensor unitário definido como: $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$, senão $\delta_{ij} = 0$.

⁴O tensor de Levi-Civita é antissimétrico de propriedades: $\epsilon_{ijk} = 0$ se existirem índices repetidos; $\epsilon_{ijk} = 1$ se i, j e k forem diferentes e a permutação for cíclica; e $\epsilon_{ijk} = -1$ se i, j e k forem diferentes e a permutação não for cíclica.

$$n_{i,j}n_i = \frac{1}{2} \frac{\partial(n_i n_i)}{\partial x_j} = 0, \quad (3.7)$$

pois $n_i n_i = 1$. Note ainda que $K_{ijkl} = K_{klij}$ e, desse modo, os únicos termos relevantes serão:

$$K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} = k_1 n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} + k_2 n_{i,i} n_{k,k} + k_3 n_{i,j} n_{i,j} + k_4 n_{i,j} n_{j,i}, \quad (3.8)$$

em que $n_{i,i} = n_{k,k}$, os índices são mudos, logo

$$n_{i,i} n_{k,k} = (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2. \quad (3.9)$$

Sabe-se que $-n_j n_{i,j} = \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}$ [12], então

$$n_i n_j n_{i,j} n_{i,l} = (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2. \quad (3.10)$$

Note que a Eq. (3.5) pode ser reescrita como:

$$(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 = n_{k,j} n_{k,j} - n_{i,j} n_{j,i}, \quad (3.11)$$

ao utilizar as propriedades do tensor de Levi-Civita ⁵. Unida à Eq. (3.10), pode-se escrever:

$$n_{i,j} n_{i,j} = (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 + (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 + n_{i,j} n_{j,i}. \quad (3.12)$$

Como $\hat{\mathbf{n}} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} = n_j n_{i,i}$, têm-se:

$$\nabla \cdot (\hat{\mathbf{n}} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} + \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}) = n_{i,i} n_{j,j} - n_{i,j} n_{j,i} \quad (3.13)$$

Em suma, o tensor de quarta ordem assume a forma:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} &= (k_2 + k_3 + k_4) (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + k_3 (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 \\ &+ (k_1 + k_3) (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 - (k_3 + k_4) \nabla \cdot (\hat{\mathbf{n}} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} + \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Dessa forma, a densidade de energia elástica apresentada na Eq. (3.3) pode ser reescrita como:

⁵ $\epsilon_{mlk} \epsilon_{kji} = \delta_{mj} \delta_{il} - \delta_{mi} \delta_{jl}$.

$$\begin{aligned}
 f(\hat{\mathbf{n}}) = & f_0 + \kappa_2 \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} + \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 \\
 & + \frac{1}{2} K_{33} (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 - (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\hat{\mathbf{n}} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} + \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}), \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

em que κ_2 será interpretado como o número de onda da fase colestérica. Define-se

$$k_2 + k_3 + k_4 = K_{11}, \quad k_3 = K_{22}, \quad k_1 + k_3 = K_{33} \quad \text{e} \quad k_3 + k_4 = K_{22} + K_{24},$$

que se tornam as constantes elásticas de Frank, K_{11} , K_{22} , e K_{33} associadas às distorções elásticas de *splay*, *twist*, e *bend*, respectivamente. Investigadas desde 1933, as primeiras ideias das constantes elásticas foram expostas no modelo de Oseen [36], na que hoje é conhecida como a teoria de Frank-Oseen para os cristais líquidos nemáticos.

Diversos estudos têm acrescentado mais informações sobre a Eq. (3.15), por exemplo, o termo associado às constantes $(K_{22} + K_{24})$ é conhecido como *saddle-splay*, e é um termo de superfície⁶. Ainda estudando a Eq. (3.15), percebe-se que as constantes K_{11} , K_{22} , e K_{33} são associadas aos tipos de distorções *splay*, *twist*, e *bend*, respectivamente. E, finalmente, κ_2 o termo linear, associado à quiralidade do sistema, fundamental na descrição da mesofase nemática quiral.

Cristais líquidos, frequentemente fases moduladas, são induzidas por diferentes tipos de assimetria molecular. O tipo mais comum de assimetria é a quiralidade, representada por κ_2 na Eq. (3.15). Quando moléculas são quirais, elas tendem a se agrupar com uma distorção do tipo *twist* espontânea; esse *twist* conduz à formação de fases colestéricas, o que teoricamente a teoria de Frank-Oseen descreve como:

$$f(\hat{\mathbf{n}}) = f_0 + \frac{1}{2} K_{22} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} + q_0)^2, \quad (3.16)$$

em que $q_0 = \kappa_2 / K_{22}$ quantifica a tendência de *twist* do sistema e assegura o estado de equilíbrio com a formação helicoidal da fase colestérica.

⁶O teorema de Gauss demonstra que a integração do divergente, que comparece na Eq. (3.15), sobre o volume pode ser reescrita como uma integral de superfície.

3.2 Teoria elástica do contínuo para fases nemáticas moduladas

O decréscimo da temperatura e da constante elástica de *bend* induz o meio líquido-cristalino a uma transição da fase nemática uniforme para uma fase modulada com distorção *bend* espontânea. Como é impossível preencher o espaço com distorções puramente *bend*, a mesofase deve ter uma estrutura mais complexa que inclui um outro modo de deformação. Normalmente, o sistema forma a fase nemática *twist-bend* (N_{TB}), que tem uma estrutura helicoidal com distorções *twist* assim como *bend*. Uma modulação alternativa para estabilizar a distorção espontânea de *bend* é a formação da fase nemática *splay-bend* (N_{SB}), que possui estrutura planar com distorções *splay* e *bend*, estrutura introduzida no capítulo 2 [2, 7, 8].

Aqui, investiga-se um método para descrever tais estruturas, em especial a fase N_{TB} , modelada em muitos estudos teóricos [2, 7, 8, 9, 10, 37, 38, 39, 40] e caracterizada por medidas experimentais [6, 19, 20, 5, 41, 42] com sua estrutura helicoidal. A fase N_{TB} pode ser configurada estendendo-se a densidade de energia livre, ou seja, ao empregar-se um novo elemento de simetria— o eixo adicional \mathbf{t} — em torno do qual o diretor nemático rotaciona, eixo por vezes denominado eixo helicoidal. Devido ao ângulo formado entre o eixo \mathbf{t} e o diretor $\hat{\mathbf{n}}$, denominado ângulo do cone (retratado na figura 3.2), a fase N_{TB} tem sido considerada uma mesofase intermediária, entre a nemática usual e a quiral [6].

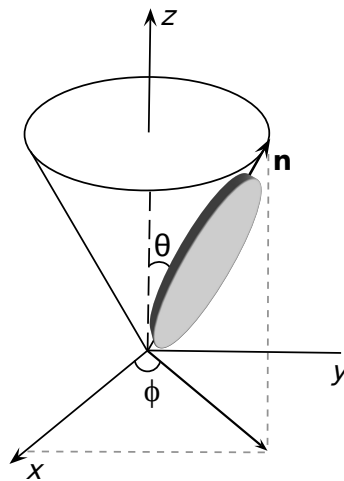


Figura 3.1: Representação esquemática de uma molécula calamítica, com diretor nemático \mathbf{n} , no sistema de coordenadas esféricas.

Semelhante ao processo realizado na seção 3.1, para pequenas distorções, a densidade de energia livre é expandida até segunda ordem, assim

$$f(\hat{\mathbf{n}}) = f_1 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l}. \quad (3.17)$$

Ao incorporar-se o novo elemento de simetria, o eixo \mathbf{t} , o termo da parte uniforme é modificado e torna-se

$$f_1 = f_0 - \frac{1}{2}\eta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})^2, \quad (3.18)$$

em que f_0 ainda corresponde à parte uniforme da densidade de energia livre, mas um novo termo surge. Desse modo, o termo associado a η caracteriza o acoplamento entre $\hat{\mathbf{n}}$ e \mathbf{t} , análogo a um campo interno. Note que \mathbf{t} não varia espacialmente.

Como as propriedades de simetria da fase nemática ainda são válidas e $|\hat{\mathbf{n}}| = 1$, o termo linear agora é composto por:

$$L_{ij}n_{i,j} = -\kappa_1 t_i n_j n_{i,j} + \kappa_2 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} + \kappa_3 \delta_{ij} n_k t_k n_{i,j}, \quad (3.19)$$

em que introduzimos três novas constantes desconhecidas, κ_i , $i = 1, 2, 3$. Visto que $n_k t_k = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}$ e $n_{i,i} = \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}$, então

$$(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}) = n_k t_k n_{i,i}. \quad (3.20)$$

Como observado na seção anterior, $n_j n_{i,j} = -\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}$; portanto,

$$-\mathbf{t} \cdot (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}) = n_j t_i n_{i,j}. \quad (3.21)$$

Assim, os termos lineares correspondentes à contribuição do tensor de segunda ordem assumem a forma:

$$L_{ij}n_{i,j} = \kappa_1 \mathbf{t} \cdot (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}) + \kappa_2 \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} + \kappa_3 (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}), \quad (3.22)$$

no qual κ_2 é proveniente da teoria clássica e foi definido na seção 3.1.

O tensor de quarta ordem pode ser decomposto como:

$$\begin{aligned}
 K_{ijkl} &= k_1 n_j n_l \delta_{ik} + k_2 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_3 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_4 \delta_{il} \delta_{jk} + \mu_1 n_l n_j t_i t_k \\
 &+ \nu_1 t_i t_j t_k t_l + \frac{1}{2} \nu_2 (t_j t_i \delta_{kl} + t_k t_l \delta_{ij}) + \nu_3 t_i t_k \delta_{jl} + \nu_4 t_j t_l \delta_{ik} \\
 &+ \frac{1}{2} \nu_5 (t_i t_l \delta_{jk} + t_j t_k \delta_{il}) + \nu_6 t_i \epsilon_{jkl}.
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

Os primeiros quatro termos já foram estudados na seção 3.1 e deram origem a distorções conhecidas. Cabe agora investigar os demais termos. Note que o termo seguinte, associado a μ_1 , pode ser reescrito como:

$$[-\mathbf{t} \cdot (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 = n_l n_j t_i t_k n_{i,j} n_{k,l}, \tag{3.24}$$

de forma semelhante perceba que $t_i n_{i,j} = \nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})$; portanto,

$$[\nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})]^2 = t_i t_k n_{i,j} n_{k,j}, \tag{3.25}$$

que pode ainda dar origem a:

$$[\mathbf{t} \cdot \nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})]^2 = t_i t_j t_k t_l n_{i,j} n_{k,l}. \tag{3.26}$$

Ao lembrar que $n_{k,k} = \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}$, pode-se encontrar

$$[\mathbf{t} \cdot \nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})] = t_i t_j n_{i,j} n_{k,k}. \tag{3.27}$$

E, como

$$(\mathbf{t} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{n}} = t_j n_{k,j}, \tag{3.28}$$

então,

$$[(\mathbf{t} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{n}}]^2 = t_j t_l n_{i,j} n_{i,l}. \tag{3.29}$$

Unidas tais informações permitem ainda escrever:

$$[\nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{n}}] = t_i t_l n_{i,j} n_{j,l}. \tag{3.30}$$

Por fim, $\nabla \times \hat{\mathbf{n}} = n_{k,l} \epsilon_{jkl}$ origina o último termo

$$\nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}) = t_i \epsilon_{jkl} n_{i,j} n_{k,l}. \quad (3.31)$$

Com isso, os tensores de segunda e quarta ordem podem ser reunidos de forma a reescrever a densidade de energia elástica como segue:

$$\begin{aligned} f &= f_0 - \frac{1}{2} \eta (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})] + \kappa_2 \hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}) + \kappa_3 (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}) \\ &+ \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 \\ &- (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\hat{\mathbf{n}} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} + \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}) + \mu_1 [\mathbf{t} \cdot (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 \\ &+ \nu_1 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{t} \cdot \hat{\mathbf{n}})]^2 + \nu_2 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})] + \nu_3 [\nabla (\mathbf{t} \cdot \hat{\mathbf{n}})]^2 \\ &+ \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{n}}]^2 + \nu_5 [\nabla (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{n}}] + \nu_6 \nabla (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Que pode ser reduzida à expressão clássica da densidade de energia livre de Frank-Oseen (3.15) se $\mathbf{t} = 0$, ou seja, caso o novo elemento de simetria seja negligenciado. Note ainda que esta densidade de energia livre descreve mais do que a fase N_{TB} , pois sua construção abrange todas as possíveis estruturas que necessitam do novo elemento de simetria, o eixo adicional \mathbf{t} .

Um exemplo de outra possível estrutura descrita pela Eq. (3.32) é a mesofase *splay-bend*, ainda a ser investigada.

Antes de avançar para a energia que descreva apenas a estrutura da fase N_{TB} , note que o termo associado a ν_6 pode ser analisado de forma semelhante ao termo de *saddle-splay*, ou seja, é também um termo de superfície. Como ainda existem diversos termos novos e estes necessitam de mais estudos, abordaremos a configuração que descreve a estrutura helicoidal da mesofase N_{TB} , que assim como descrito por Dozov [7], cujo perfil do diretor é do tipo:

$$\hat{\mathbf{n}} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta), \quad (3.33)$$

que no plano cartesiano de coordenadas considera o eixo helicoidal paralelo ao eixo z . Além disso, para estudarmos a estabilidade da fase, admitimos que θ é constante e $\phi = \phi(z)$. Assim, a densidade de energia livre para a fase N_{TB} é da forma:

$$\begin{aligned}
 f(\hat{\mathbf{n}}) &= f_1 - \frac{1}{2}\eta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}) + q_0]^2 \\
 &+ \frac{1}{2}K_{33}[\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}]^2 + \nu_4[\mathbf{t} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}]^2,
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

com

$$f_1 = f_0 - \frac{1}{2}K_{22}q_0^2, \tag{3.35}$$

e, como,

$$(\mathbf{t} \cdot \nabla)\hat{\mathbf{n}} = \nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) - (\mathbf{t} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}), \tag{3.36}$$

em que θ é constante, $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t} = \cos \theta$, então a identidade

$$[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\hat{\mathbf{n}}]^2 = [(\mathbf{t} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2, \tag{3.37}$$

pode ser utilizada. Note ainda que a densidade de energia livre com o diretor apresentado na Eq. (3.33) se $\phi = \phi(z)$, será

$$f(\phi', x) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) + \frac{1}{2}K_{22}(\phi'x - q_0)^2 - \frac{1}{2}K_{33}\phi'^2(x^2 - xb_0), \tag{3.38}$$

em que $\phi' = d\phi/dz$. Quando consideramos $\phi = qz$, têm-se:

$$f(q, x) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) + \frac{1}{2}K_{22}(qx - q_0)^2 - \frac{1}{2}K_{33}q^2(x^2 - xb_0), \tag{3.39}$$

em que $x = \sin^2\theta$ e

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

A configuração estável da fase pode ser investigada minimizando-se a Eq. (3.39) em termos dos parâmetros q e x com

$$\left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{q=q^*} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x^*} = 0,$$

que gera⁷:

$$q^* = \pm \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{b_0 K_{33}}}, \quad (3.40)$$

para o vetor de onda, e

$$x^* = - \frac{b_0 K_{33} \mp K_{22} q_0 \sqrt{b_0 K_{33} / \eta}}{K_{22} - K_{33}} \quad (3.41)$$

para o ângulo do cone entre $\hat{\mathbf{n}}$ e \mathbf{t} . A degenerescência da resposta é condizente com a estrutura analisada; portanto, correspondente à quiralidade observada em resultados teóricos e experimentais.

Para a completa análise de estabilidade, escolhe-se o sinal positivo na quiralidade; fato que não diminui a generalidade do resultado, pois ambos os sinais ocorrem com a mesma probabilidade [10]. A primeira etapa da minimização da densidade de energia livre forneceu x^* e q^* relacionados a um extremo; portanto, é necessário confirmar se essa configuração corresponde a um mínimo na energia livre. Assim, exige-se que

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{q^*, x^*} \gg 0, \quad (3.42)$$

ou seja,

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{q^*, x^*} = \eta \frac{K_{22} - K_{33}}{K_{33} b_0} \gg 0, \quad (3.43)$$

e o determinante Hessiano deve ser positivo,

$$H(x^*, q^*) = \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \right] > 0. \quad (3.44)$$

Com efeito, obtém-se:

$$H(x^*, q^*) = \kappa_2 \sqrt{\eta K_{33} b_0} - \eta K_{33} b_0 > 0. \quad (3.45)$$

O estado fundamental da fase N_{TB} exige que as condições determinadas nas Eqs. (3.43) e (3.45) sejam cumpridas. Portanto, já que q^* é real, existem dois casos possíveis; o primeiro corresponde a $\eta < 0$, resultando em $K_{33} b_0 < 0$, e, conseqüentemente $K_{22} > K_{33}$, como exposto na Eq. (3.43). O segundo caso ocorre se $\eta > 0$, então $K_{33} b_0 > 0$, que novamente recai em $K_{22} > K_{33}$. A condição $K_{33} b_0 = K_{33} + 2\nu_4 < 0$ pode ainda ser satisfeita

⁷Relação obtida na referência [10].

para $K_{33} > 0$ quando o parâmetro ν_4 é suficientemente negativo. Assim, ν_4 é o parâmetro responsável pela renormalização da constante elástica K_{33} . Além disso, a Eq. (3.45) fornece a relação $\kappa_2 > \sqrt{\eta K_{33} b_0} = \kappa_c$, um valor crítico que limita o surgimento da estrutura N_{TB} , ou seja, para κ_2 menor ou igual a κ_c a fase N_{TB} não é estabilizada [10].

3.2.1 Estrutura nanométrica

Inicialmente predita em 1969 por Meyer [43], a fase nemática *twist-bend* (N_{TB}) destacou-se em 2011 quando evidências experimentais confirmaram a sua existência [3, 44]. De imediato, as observações experimentais [6, 19, 20, 25] apontaram que se trata de uma fase com estrutura helicoidal oblíqua e passo nanométrico. Isso significa que um modelo teórico desenvolvido para a fase N_{TB} necessariamente precisa descrever tal estrutura.

Um modelo fundamentado na teoria elástica do contínuo foi recentemente construído [10]. Definido o diretor nemático, é possível garantir que o sistema apresente a estrutura helicoidal oblíqua da fase nemática. O objetivo desta seção é demonstrar o projeto que inicia este doutorado, no qual o modelo elástico estendido é capaz de descrever a estrutura em escala nanométrica.

Para essa análise, a fase N_{TB} é considerada em um sistema ilimitado, isto é, os efeitos de superfície não afetam o comportamento do volume. Deve-se esperar, ainda, que as deformações periódicas, necessárias à estabilidade da fase, as quais minimizam a energia da modulação periódica, conduzam à obtenção do $\phi(z)$ semelhante ao considerado na seção 3.2; por isso, o funcional

$$\frac{F(\lambda)}{S} = \int_0^\lambda dz \left[\frac{\gamma}{2} - K_{22} q_0 x \phi'(z) + \frac{1}{2} \alpha \phi'^2(z) \right], \quad (3.46)$$

representa a energia por superfície do sistema, na qual S é a área do sistema no plano (x, y) , λ é o comprimento de onda da estrutura periódica,

$$\gamma = 2f_1 - \eta(1 - x) + K_{22} q_0^2 \quad \text{e} \quad \alpha = (K_{22} - K_{33})x^2 + K_{33} x b_0$$

são constantes elásticas efetivas.

A Equação de Euler-Lagrange correspondente a esse sistema é

$$\frac{d}{dz} [-K_{22} q_0 x + \alpha \phi'(z)] = 0,$$

o que permite obter uma primeira integral na forma

$$-K_{22}q_0x + \alpha\phi'(z) = k, \quad (3.47)$$

em que k é uma constante de integração. Por simplicidade, g é introduzida como a densidade de energia média por período, que, depois de alguma álgebra, faz a Eq. (3.46) adquirir a seguinte forma

$$g(k) = \frac{F(\lambda)}{S\lambda} = \frac{\gamma}{2} - \frac{1}{2\alpha}(K_{22}q_0x)^2 + \frac{1}{2} \frac{k^2}{\alpha}.$$

A minimização de g em relação a k , resulta em $k = 0$, o que indica que

$$\frac{\partial f}{\partial \phi'} = 0,$$

ou seja, há anulação do torque mecânico presente na amostra.

A solução, como obtida na seção 3.2, é da forma $\phi(z) = qz$; portanto,

$$\phi'(z) = \frac{K_{22}q_0x}{\alpha} = q_B. \quad (3.48)$$

Ao combinar a Eq. (3.40) com a Eq. (3.41), obtém-se o valor de equilíbrio $q^* = q_B$ como determinado pela Eq. (3.48). Assim, a periodicidade estável coincide com a obtenção de um mínimo na energia livre, e o comprimento de onda da estrutura periódica, isto é, o passo da fase N_{TB} , é simplesmente dado por

$$\lambda_B = \frac{\pi}{q_B} = \lambda_C \frac{\alpha}{K_{22}x}, \quad (3.49)$$

em que λ_C é o passo da fase colestérica. Ao utilizar a definição de α , dada acima, obtém-se

$$\frac{\lambda_B}{\lambda_C} = x \left(1 - \frac{K_{33}}{K_{22}} \right) + \frac{K_{33} + 2\nu_4}{K_{22}}.$$

Uma estimativa inicial sobre a ordem de magnitude do passo pode ser obtida pois

$$0 < \frac{\lambda_B}{\lambda_C} \leq 1, \quad (3.50)$$

e $x \ll 1$ na fase N_{TB} . Assim, o valor de ν_4 é definido no intervalo

$$-\frac{K_{33}}{2} < \nu_4 < \frac{K_{22} - K_{33}}{2},$$

isto é, ele pode ainda ser negativo para $K_{33} > 0$. A extrapolação da constante elástica indica

o valor do coeficiente *bend* na fase N_{TB} , $K_{33} \approx 0.5$ pN e $K_{22} \approx 6.5$ pN, como apresentado por Adlem *et al.* [19]. Se $\theta \approx 15^\circ$ [45], obtêm-se $x = \text{sen}^2\theta \approx 0.06$ e $K_{33}/K_{22} \approx 0.07$. Ao assumir $\nu_4 \approx -K_{33}/4$, obtêm-se $\lambda_B/\lambda_C \approx 0.09$. Isso confirma um intervalo em que ν_4 é negativo, inclusive se o valor absoluto for pequeno, o passo da fase N_{TB} pode ser nanométrico, como recentemente evidenciado experimentalmente para materiais na fase N_{TB} .

Explorou-se aqui, por meio de uma conexão entre o passo da fase N_{TB} e o passo da fase colestérica, a organização molecular da fase N_{TB} [24]. Contudo, a estimativa da ordem de magnitude do passo da estrutura helicoidal utilizou os valores dos parâmetros elásticos extrapolados. De fato, mesmo empregando valores aproximados, a descrição elástica utilizada aqui prediz um estado fundamental estável para a estrutura helicoidal oblíqua, caracterizada por um passo da ordem de nanômetros, como encontrado experimentalmente.

3.2.2 Sistema Finito

Um sistema finito corresponde a uma amostra limitada por superfícies. Nesta seção, utilizam-se duas superfícies planas, paralelas ao plano (x, y) , localizadas no sistema cartesiano de coordenadas. O valor do ângulo de inclinação (θ) na superfície é fixado e igual ao imposto pelas forças intermoleculares; com ancoramento forte na superfície inferior ($z = 0$), isto é, $\phi(0) = 0$, e impondo o eixo fácil Φ na superfície superior ($z = d$), com uma energia de ancoramento azimutal finita, W , assim, a energia total na amostra é dada por

$$F = \int_0^d f(\phi', x) dz + \frac{1}{2}W [\phi(d) - \Phi]^2, \quad (3.51)$$

em que admitimos que a energia de superfície pode ser aproximada por um potencial parabólico. A equação de Euler-Lagrange para esse sistema gera

$$\alpha\phi''(z) = 0,$$

cuja a solução é novamente $\phi(z) = qz$, visto que

$$\phi'(z) = \frac{K_{22}q_0x}{\alpha} = q_B.$$

A superfície superior estará sujeita à seguinte condição de contorno [46]:

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial f}{\partial \phi'(z)} \right|_{z=d} &= K_{22}x[\phi'(d)x - q_0] - K_{33}\phi'(d)(x^2 - xb_0) \\ &= W[\phi(d) - \Phi].\end{aligned}$$

Quando não há interação entre a superfície e a distorção *twist*, $W = 0$, tem-se:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \phi'(z)} \right|_{z=d} = 0,$$

isto é, o torque mecânico transmitido para a superfície no estado de equilíbrio anula-se. Assim, o vetor de onda da modulação periódica coincide com o encontrado no sistema não delimitado por superfícies: $q = q_B$.

Agora, podemos considerar o caso mais realista, uma amostra limitada caracterizada por dois eixos fáceis na presença de uma energia de ancoramento finito: $\varphi(z) = \phi(z) - \Phi$, tal que $\varphi(0) = -\Phi$ e $\varphi(d) = \phi(d) - \Phi$. A densidade de energia livre, dada pela Eq. (3.51), torna-se

$$F = f_0d + \frac{1}{2}\alpha \int_0^d [\varphi'(z)^2 - 2q_B\varphi'(z)] dz + \frac{1}{2}W\varphi(d)^2. \quad (3.52)$$

A equação de Euler-Lagrange tem a primeira integral na forma

$$\varphi'(z) = q_B + \delta q = q. \quad (3.53)$$

Portanto, a solução torna-se $\varphi(z) = -\Phi + qz$, tal que $\varphi(d) = qd - \Phi$. Ao substituir a Eq. (3.53) na Eq. (3.52), a seguinte expressão é produzida

$$F = f_0d + \frac{1}{2}\alpha(q^2 - 2q_Bq)d + \frac{1}{2}W(qd - \Phi)^2,$$

que, minimizada em relação a q , fornece:

$$q = \frac{q_B + (W/\alpha)\Phi}{1 + (W/\alpha)d}. \quad (3.54)$$

Este é um vetor de onda com periodicidade constante para uma amostra de comprimento finito quando a superfície superior é caracterizada por uma energia de ancoramento fraca, W , e um eixo fácil Φ . Assim,

$$\frac{F(\lambda)}{S} = \int_0^\lambda dz \left[\frac{\gamma}{2} - K_{22}q_0x\phi' + \frac{1}{2}\alpha\phi'^2 \right],$$

em que α é uma constante elástica efetiva. Portanto, $\ell = \alpha/W$ é o comprimento de extrapolação usual. No limite em que $d \ll \ell$, a Eq. (3.54) retorna ao vetor de onda da fase N_{TB} para um sistema ilimitado, ou seja, mantém-se igual a q_B ; a espessura da amostra e o eixo fácil tornam-se, respectivamente:

$$d = m\lambda_B + r\lambda_B \quad \text{e} \quad \Phi = m\pi + s\pi, \quad m = 0, 1, 2, \dots,$$

com $0 \leq r \leq 1$ e $0 \leq s \leq 1$.

Considera-se então, na Eq. (3.54), a variação relativa do passo q em relação ao passo da amostra infinita q_B , assim

$$\frac{q - q_B}{q_B} = \frac{(s - r)\pi}{q_B \ell + (m + r)\pi}. \quad (3.55)$$

O limite de uma amostra infinita é obtido quando $d \rightarrow \infty$, isto é, $m \rightarrow \infty$. Nesse caso, por meio da Eq. (3.55), deduz-se que $q \rightarrow q_B$, como esperado. O mesmo limite é reobtido quando $W \rightarrow 0$, isto é, $\ell \rightarrow \infty$. Para uma amostra de comprimento finito e no limite do ancoramento forte ($W \rightarrow \infty$, portanto com $\ell \rightarrow 0$), obtêm-se

$$\frac{q - q_B}{q_B} = \frac{s - r}{m + r}. \quad (3.56)$$

Em suma, a influência do tratamento de superfície no passo de uma amostra macroscópica na fase N_{TB} é pequeno.

Para uma amostra com ancoramento forte e infinito nas superfícies, eixo fácil paralelo a elas, e a espessura da célula não sendo um múltiplo semi-inteiro do passo, espera-se que o sistema adapte-se, alterando o vetor de onda natural para $q = q_B + \delta q$; ou seja, a variação do passo $\delta\lambda = \lambda_B/2N$, em que $N = \text{inteiro}[d/\lambda_B]$. Ao considerar um filme ultrafino, com algumas dezenas de passos, a variação esperada no passo é pequena, uma modesta porcentagem de λ_B . Quando o ancoramento é suficientemente fraco próximo à superfície, e a espessura da célula não é um múltiplo semi-inteiro de λ_B , o sistema pode acomodar um volta incompleta, assim, o vetor de onda poderia permanecer igual a q_B [24].

A análise anterior é semelhante à do problema de um cristal líquido colestérico em um célula de espessura finita com uma direção preferencial fácil na superfície. Na presente análise, o caso de uma espessura finita na fase N_{TB} é elementar e tem o objetivo de

encontrar um limite superior para a variação do vetor de onda livre q_B .

A análise aqui realizada é mais uma indicação de que o modelo elástico estendido pode auxiliar na compreensão de modulações espontâneas. Ao pesquisar a dependência do vetor de onda em relação à espessura da amostra e à energia de ancoramento na superfície, nos aproximamos mais ainda das condições encontradas experimentalmente.

Capítulo 4

Coarse-Grained

É comum os modelos teóricos estudarem o sistema em uma escala molecular. Contudo, experimentalmente, as observações são geralmente realizadas na escala micrométrica. Uma solução teórica alternativa é estimar o comportamento de uma estrutura em uma escala maior do que a inicialmente considerada. Em outras palavras, uma opção é investigar os resultados a partir de um modelo *coarse-grained*, uma aproximação macroscópica, que foca em grandes distorções ao invés do comportamento molecular da fase. De certa maneira, uma teoria do tipo *coarse-grained* enfatiza o comportamento da fase como uma estrutura macroscópica, cujas deformações são descritas por métrica e curvaturas adequadas; assim, podem ser mais apropriadas na interpretação dos parâmetros medidos experimentalmente.

Introduzido por Lubensky [47] e de Gennes [1], comumente, o método consiste em uma aproximação mesoscópica da teoria elástica do contínuo, que, fundamentada em uma alteração na escala do parâmetro de ordem da fase, é realizada por meio de uma média sobre os parâmetros de ordem das estruturas locais; diminui-se as informações em nível molecular, mas os valores espaciais médios informam sobre distorções mesoscópicas.

Em princípio, o modelo *coarse-grained* era utilizado em esméticos e, mais tarde, em fases colestéricas [48]. Na referência [1], a estrutura em camadas da fase colestérica é investigada como uma versão *coarse-grained* da teoria do contínuo. Por isso, surgiram conjecturas sobre as vantagens de se aplicar tal teoria à fase N_{TB} . Em síntese, os principais motivos para a utilização do método são: (i) o período da fase não é muito maior do que o comprimento molecular; (ii) a fase é espacialmente heterogênea, ou seja, existe uma coexistência de domínios. Portanto, o modelo *coarse-grained* pode ser apto a explicar o padrão de listras e estimar os valores das constantes elásticas, tal que se torne um teste macroscópico para o modelo elástico microscópico [25].

A aproximação consiste em descrever macroscopicamente a teoria do contínuo; identificar as pseudo-camadas e suas respectivas distorções é o primeiro passo para compreender o comportamento dessa classe de material. Divide-se o sistema em regiões muito maiores que o período da fase N_{TB} , nas quais os parâmetros de ordem são definidos. Em seguida, minimiza-se a densidade de energia média e o resultado é uma expressão que descreve as distorções em escala macroscópica [49]. As distorções na nova escala são conhecidas a partir dos nemáticos usuais, isto é: *splay*, *twist*, *bend* e *saddle-splay*¹. Em outras palavras, é realizada uma média sobre o período da estrutura helicoidal, para que o diretor resultante descreva a estrutura de pseudo-camadas. Na prática, tratar a fase como sistema de pseudo-camadas proporciona estimativas sobre as distorções *splay* e a *saddle-splay*¹ do diretor helicoidal.

Os primeiros a empregar a teoria *coarse-grained* na fase N_{TB} foram: (i) Challa et al. [25], nomeando o padrão de listras de pseudo-camadas; (ii) Meyer et al. [40], ao elaborar um paralelo entre a fase N_{TB} e a esmética A quiral – SmA*; (iii) Parsouzi et al. que relacionam a teoria elástica com a adição de polarização [50]; (iv) Shiyonovskii et al. que incluíram um eixo adicional à fase N_{TB} [49]. Entretanto, a validade desses modelos ainda está em discussão na literatura.

Neste capítulo, propõe-se um modelo elástico que explora a estrutura quase lamelar da fase N_{TB} [51]. Com o intuito de estudar semelhanças entre as mesofases líquido-cristalinas a próxima seção abordará a fase esmética. Adicionalmente, este capítulo apresenta algumas conjecturas com o objetivo de garantir a integridade dos resultados. Dentre elas encontra-se a análise dos limites clássicos, a comparação entre valores experimentais e teóricos da compressibilidade em dois materiais conhecidos e, por fim, um estudo da influência do campo magnético no meio.

4.1 Fundamentação Teórica

A mesofase de referência em tal mudança de escala em meios líquido-cristalinos é a fase esmética. Com uma estrutura em camadas, a qual mantém igual espaço entre planos, utiliza-se o parâmetro u , que descreve o deslocamento das camadas. Com as camadas perpendiculares ao eixo z , define-se uma camada de referência, z_0 , que se deslocada a uma nova posição, esta seria $z = z_0 + u$. Desse modo, as distorções no estado de equilíbrio serão descritas por uma única variável, u [1].

¹As únicas distorções permitidas mantendo camadas equidistantes.

Existem dois principais tipos de deformações elásticas nos sistemas descritos em camadas: (i) as derivadas de primeira ordem em u , que representam compressão ou dilatação das camadas (ou rotações no sistema); e (ii) as derivadas de segunda ordem, que correspondem à curvatura dos planos das camadas [18]. A figura 4.1 exibe tais distorções.

Ao considerar as pequenas variações de u em torno de um ponto de referência na fase esmética, observa-se que a energia livre pode ser escrita na forma:

$$F_{esmético} = F_0 + \frac{1}{2}\bar{B} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}K_1 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 \quad (4.1)$$

$$+ \frac{1}{2}K'' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2}K \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + 4 \left(\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \right],$$

em que \bar{B} representa a compressão ou dilatação das camadas, K_1 é o termo de *splay*, K' é o termo de *twist*, ou seja, a taxa com que a fase é comprimida (dilatada), K'' corresponde à distorção de *bend*, e o último termo (K) é a distorção *saddle-splay*. Não foram incluídos os termos $(\partial u/\partial x)^2$ e $(\partial u/\partial y)^2$, pois estes correspondem a rotações uniformes nas camadas e portanto não contribuem para a energia livre [18].

Os termos associados à distorção de *saddle-splay* podem ser divididos em parte distorção *splay* e parte distorção na superfície, que, justamente por ser um termo de superfície, não aparece em análises no volume. Além dele, o termo de *bend* e o de *twist* são geralmente omitidos pois a compressibilidade do sistema, associada a \bar{B} , é dominante, uma vez que *bend* e *twist* das camadas requerem mudança no espaçamento das camadas. Portanto, é comum e justificável encontrar a energia como:

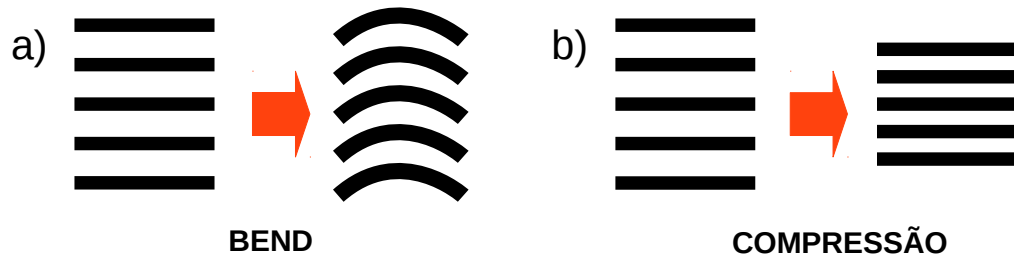


Figura 4.1: Deformações elásticas em sistemas de camadas: a) curvatura ($\partial^2 u/\partial x^2 \neq 0$) com o espaço entre as camadas constante; b) compressão ou dilatação ($\partial u/\partial z \neq 0$) das camadas.

$$F_{SCG} = F_0 + \frac{1}{2}\overline{B} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}K_1 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2, \quad (4.2)$$

pois envolve apenas as deformações predominantes. Por meio destes parâmetros é comum definir

$$\lambda = \sqrt{\frac{K_1}{\overline{B}}}, \quad (4.3)$$

o denominado comprimento de penetração, medida que quantifica a distância em que distorções *twist* ou *bend* repercutem nas camadas do interior da amostra.

Uma versão *coarse-grained* da teoria elástica do contínuo para os colestéricos, denominado modelo *coarse-grained* de Lubensky-de Gennes, pode ser empregada para discutir semelhanças entre a fase colestérica e a esmética. Nessa aproximação, as distorções são expressas em termos dos deslocamentos das camadas, que na fase colestérica são paralelas ao eixo de rotação. O sistema é considerado não perturbado e a fase é descrita em função de pequenos gradientes de u , em que u é uma função com lenta variação radial.

Esta aproximação foi realizada por de Gennes que considerou a fase colésterica como um sistema de camadas, para que as distorções do meio fossem, por sua vez, consideradas superfícies distorcidas [1]. Assim, ao definir a estrutura da fase por meio de planos paralelos, torna-se possível considerar que as variações no espaçamento das superfícies podem ser descritas como variações no período (P) da fase colestérica; além disso, se existe um vetor normal à superfície denominado \mathbf{d} , podemos reescrever a densidade de energia livre como

$$F_{CCG} = \frac{1}{2}\overline{B} \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \mathbf{d})^2. \quad (4.4)$$

Por meio da comparação entre a energia obtida na Eq. (4.4) e a energia da teoria elástica do contínuo

$$F_d = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2, \quad (4.5)$$

em uma configuração de uma distorção puramente *twist*,

$$\hat{\mathbf{n}} = (\cos \theta, \sin \theta, 0),$$

em que $\theta = \theta(z)$, têm-se

$$F_{CC} = \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} - q_0 \right)^2, \quad (4.6)$$

como $\partial \theta / \partial z = q_0$ no equilíbrio, obtêm-se $\bar{B} = K_{22} q_0^2$. O mesmo pode ser feito se para determinar K_1 , primeiramente define-se uma geometria a ser seguida; por simplicidade, utilizaremos a cilíndrica, na qual não existe variação no passo da hélice e $\nabla \cdot \mathbf{d} = 1/r$ [1]. Supõe-se que o diretor seja

$$\hat{\mathbf{n}} = (0, \cos \theta, \sin \theta), \quad (4.7)$$

portanto, a energia livre será dada por

$$F_d = \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{d\theta}{dr} - q_0 - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{33} \frac{\cos^4 \theta}{r^2}. \quad (4.8)$$

O valor de θ otimizado é compatível com $\theta(r) = \theta(r + P_0)$, ou seja, as camadas não são comprimidas ou dilatadas [1]. Assim,

$$\frac{d\theta}{dr} = q_0 + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta. \quad (4.9)$$

A partir da energia média da configuração de equilíbrio define-se:

$$K_1 = \frac{3}{8} K_{33}. \quad (4.10)$$

Em suma, a versão *coarse-grained* da teoria elástica do contínuo para a fase colestérica pode ser resumida como:

$$F_{CG} = \frac{1}{2} K_{22} q_0^2 \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{3}{16} K_{33} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2, \quad (4.11)$$

e o comprimento de penetração torna-se

$$\lambda = \frac{P_0}{2\pi} \sqrt{\frac{3K_{33}}{8K_{22}}},$$

em que $q_0 = 2\pi/P_0$. Tal comprimento pode ser medido em um sistema físico confinado de um colestérico [18]. Assim, por meio de uma aproximação macroscópica, deixa-se de visualizar a estrutura microscópica helicoidal e passa-se a analisar a estrutura macroscópica de camadas. A próxima seção discutirá tal método em uma nova mesofase nemática.

4.2 *Coarse-Grained* na Fase Nemática *Twist-Bend*

Diversos avanços estão ocorrendo na descrição apropriada da fase nemática *twist-bend* (N_{TB}), contudo, a carência de um modelo teórico que caracterize a fase tem impedido o desenvolvimento de aplicações tecnológicas. Os estudos mais recentes ainda utilizam a teoria dos nemáticos usuais para analisar os resultados. De fato, a despeito dos diversos modelos propostos até o momento [7, 8, 9, 10, 21, 23, 52, 53] não existe uma completa aceitação dos mesmos.

Por sua estrutura helicoidal nanométrica, a fase N_{TB} por vezes é analisada como um sistema lamelar, semelhante ao observado em fases esméticas [25, 54]. A descrição teórica que mais se aproxima da observada por métodos como espalhamento de luz é feita em uma escala macroscópica. Assim, a solução mais adequada para descrever tal estrutura é a aproximação *coarse-grained*, o procedimento padrão adotado em estruturas esméticas [47] e colestéricas [1].

Como esperado, tal aproximação foi realizada nas teorias para a fase N_{TB} . Challa e coautores sugerem a energia *coarse-grained* do esmético para interpretação de dados [25]. Meyer e Dozov utilizam a fase esmética A^* como ponte para a nova mesofase [40, 55]. A mesma conexão foi observada por Shiyonovskii et al. com o acréscimo da dependência com o ângulo do cone [49]. Parsouzi et al. apresentaram um modelo que pode ser indiretamente conectado com a esmética A [50].

Inicialmente, a teoria elástica do contínuo para a fase nemática usual foi estendida para descrever a fase N_{TB} . Como apresentado no capítulo 3, um novo elemento de simetria, o eixo da hélice, foi incluído [10]. Para descrever a configuração da fase, o diretor nemático é escrito como:

$$\hat{\mathbf{n}} = \text{sen}\theta (\cos\phi \mathbf{u}_x + \text{sen}\phi \mathbf{u}_y) + \cos\theta \mathbf{u}_z,$$

com o ângulo do cone θ e o ângulo azimutal ϕ , desde que $\nabla\phi = \mathbf{q}$, em que \mathbf{q} é o vetor de onda. Aqui, $(\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_y, \mathbf{u}_z)$ representa um plano cartesiano fixo no espaço. Então, a densidade de energia elástica estendida, Eq. (3.32), pode ser reduzida adquirindo a forma:

$$\begin{aligned} f &= f_1 - \frac{1}{2}\eta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} + q_0)^2 \\ &+ \frac{1}{2}K_{33}(\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 + \nu_4(\mathbf{t} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2, \end{aligned} \quad (4.12)$$

em que $f_1 = f_0 - K_{22}q^2/2$, $q_0 = \kappa_2/K_{22}$, K_{22} e K_{33} sendo as constantes elásticas de Frank, *twist* e *bend*, respectivamente. Além disso, q_0 é o número de onda natural do sistema; enquanto ν_4 é uma nova constante elástica associada à renormalização da constante de *bend*, e o coeficiente η representa o acoplamento entre $\hat{\mathbf{n}}$ e \mathbf{t} .

A aproximação mesoscópica, *coarse-graining*, otimiza a teoria elástica do contínuo. De fato, o comprimento de onda ótico é muito maior do que a estrutura helicoidal, e os experimentos de espalhamento são provenientes de uma escala mesoscópica. Ou seja, esta teoria procura expor as distorções da fase N_{TB} em termos das deformações das pseudo-camadas [51].

A figura 4.2 ilustra o sistema móvel de coordenadas e a estrutura distorcida das pseudo-camadas; a região ampliada demonstra por meio de setas a direção média do eixo helicoidal. A energia média apresenta o diretor *coarse-grained*, \mathbf{t} , por meio de vários períodos helicoidais em uma região espacial. Sendo assim, baseada na estrutura de superfícies equipotenciais e na lenta variação espacial média do ângulo azimutal [47], o diretor da fase agora é representado por \mathbf{t} (figura 4.2).

Inicialmente deve-se notar que o ângulo ϕ muda rapidamente pois a periodicidade da fase se encontra em escala nanométrica [49]. Contudo, se as médias são calculadas sobre a

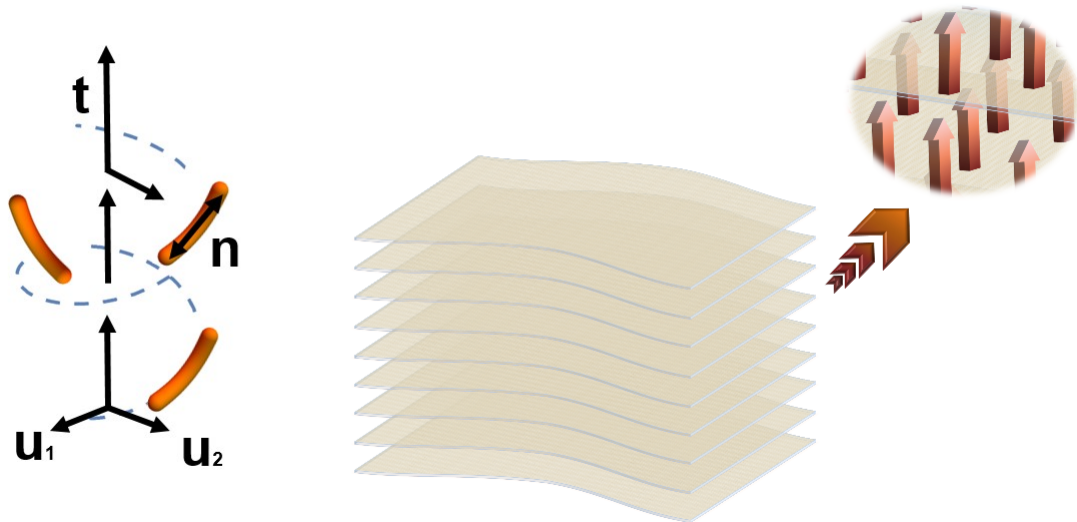


Figura 4.2: Representação da fase nemática *twist-bend* com sua estrutura de pseudo-camadas.

distância do passo da fase, a variação média do ângulo azimutal é uma mudança suave do campo diretor. Além disso, considera-se θ e \mathbf{t} variáveis espaciais. O resultado, devido ao plano cartesiano móvel $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3)$ no espaço (representado na figura 4.2), é a mais geral expressão para a variação espacial do diretor $\hat{\mathbf{n}}$; assim, as grandezas são descritas em termos dele. Define-se $\mathbf{u}_3 \equiv \mathbf{t}$, que descreve a orientação do diretor local [48]; assim, o diretor pode ser reescrito como

$$\hat{\mathbf{n}} = \sin\theta (\cos\phi \mathbf{u}_1 + \sin\phi \mathbf{u}_2) + \cos\theta \mathbf{t}, \quad (4.13)$$

e como o método consiste em extrair o valor médio das distorções em determinadas regiões, a variação espacial do diretor é:

$$\begin{aligned} \nabla \hat{\mathbf{n}} = & -\cos\theta (\mathbf{u}_1 \otimes \mathbf{c}_1 + \mathbf{u}_2 \otimes \mathbf{c}_2) + \sin\theta [\mathbf{t} \otimes (\cos\phi \mathbf{c}_1 + \sin\phi \mathbf{c}_2)] - \sin\theta (\mathbf{t} \otimes \nabla\theta) \\ & + \cos\theta (\cos\phi \mathbf{u}_1 + \sin\phi \mathbf{u}_2) \otimes \nabla\theta + \sin\theta (-\sin\phi \mathbf{u}_1 + \cos\phi \mathbf{u}_2) \otimes \nabla\phi, \end{aligned} \quad (4.14)$$

em que os conectores utilizados na expressão anterior, \mathbf{c}_1 e \mathbf{c}_2 , podem ser definidos como [47, 48]:

$$\nabla \mathbf{u}_i = \mathbf{t} \otimes \mathbf{c}_i; \quad \nabla \mathbf{t} = -\mathbf{u}_1 \otimes \mathbf{c}_1 - \mathbf{u}_2 \otimes \mathbf{c}_2, \quad (4.15)$$

em que $i = 1, 2$. Com isso, a Eq. (4.14) pode ser reescrita em termos das variações espaciais e dos eixos cartesianos móveis, ou seja

$$\begin{aligned} \nabla \hat{\mathbf{n}} = & \cos\theta \cos\phi (\mathbf{u}_1 \times \nabla\theta) - \sin\theta \sin\phi (\mathbf{u}_1 \times \nabla\phi) + \sin\theta \cos\phi \nabla \mathbf{u}_1 \\ & + \cos\theta \sin\phi (\mathbf{u}_2 \times \nabla\theta) + \sin\theta \cos\phi (\mathbf{u}_2 \times \nabla\phi) + \sin\theta \sin\phi \nabla \mathbf{u}_2 \\ & - \sin\theta (\mathbf{t} \times \nabla\theta) + \cos\theta \nabla \mathbf{t}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Em outras palavras, a energia *coarse-grained* é encontrada inserindo (4.13) e (4.14) na Eq. (4.12); a densidade de energia média em relação a ϕ permite definir $\langle f \rangle$, portanto, um estudo termo a termo da energia livre estendida, Eq. (4.12), poderá ser realizado; dessa forma, o primeiro termo da energia é:

$$-\frac{1}{2}\eta \langle (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})^2 \rangle = -\frac{1}{2}\eta \cos^2\theta, \quad (4.17)$$

pois a média é realizada em ϕ e o termo associado a η independe de ϕ . Os demais termos contém $\nabla \times \hat{\mathbf{n}}$, por isso um estudo dessa parcela é necessário. Assim,

$$\begin{aligned}\nabla \times \hat{\mathbf{n}} &= \cos \theta \cos \phi (\nabla \theta \times \mathbf{u}_1) - \text{sen} \theta \text{sen} \phi (\nabla \phi \times \mathbf{u}_1) + \text{sen} \theta \cos \phi (\mathbf{c}_1 \times \mathbf{t}) \\ &+ \cos \theta \text{sen} \phi (\nabla \theta \times \mathbf{u}_2) + \text{sen} \theta \cos \phi (\nabla \phi \times \mathbf{u}_2) + \text{sen} \theta \text{sen} \phi (\mathbf{c}_2 \times \mathbf{t}) \\ &- \text{sen} \theta (\nabla \theta \times \mathbf{t}) - \cos \theta (\mathbf{c}_1 \times \mathbf{u}_1 + \mathbf{c}_2 \times \mathbf{u}_2).\end{aligned}\quad (4.18)$$

Com o auxílio da Eq. (4.18), o termo de *twist* pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} &= \cos \theta \cos \phi \nabla \theta \cdot (\mathbf{u}_1 \times \hat{\mathbf{n}}) - \text{sen} \theta \text{sen} \phi \nabla \phi \cdot (\mathbf{u}_1 \times \hat{\mathbf{n}}) + \text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{c}_1 \cdot (\mathbf{t} \times \hat{\mathbf{n}}) \\ &+ \cos \theta \text{sen} \phi \nabla \theta \cdot (\mathbf{u}_2 \times \hat{\mathbf{n}}) + \text{sen} \theta \cos \phi \nabla \phi \cdot (\mathbf{u}_2 \times \hat{\mathbf{n}}) + \text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{c}_2 \cdot (\mathbf{t} \times \hat{\mathbf{n}}) \\ &- \text{sen} \theta \nabla \theta \cdot (\mathbf{t} \times \hat{\mathbf{n}}) - \cos \theta [\mathbf{c}_1 \cdot (\mathbf{u}_1 \times \hat{\mathbf{n}}) + \mathbf{c}_2 \cdot (\mathbf{u}_2 \times \hat{\mathbf{n}})],\end{aligned}\quad (4.19)$$

que pode ser simplificado por meio das propriedades de rotação do produto misto e já que

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_1 \times \hat{\mathbf{n}} &= \text{sen} \theta \cos \phi (\mathbf{u}_1 \times \mathbf{u}_1) + \text{sen} \theta \text{sen} \phi (\mathbf{u}_1 \times \mathbf{u}_2) + \cos \theta (\mathbf{u}_1 \times \mathbf{t}) \\ &= \text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{t} - \cos \theta \mathbf{u}_2, \\ \mathbf{u}_2 \times \hat{\mathbf{n}} &= \text{sen} \theta \cos \phi (\mathbf{u}_2 \times \mathbf{u}_1) + \text{sen} \theta \text{sen} \phi (\mathbf{u}_2 \times \mathbf{u}_2) + \cos \theta (\mathbf{u}_2 \times \mathbf{t}) \\ &= -\text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{t} + \cos \theta \mathbf{u}_1, \\ \mathbf{t} \times \hat{\mathbf{n}} &= \text{sen} \theta \cos \phi (\mathbf{t} \times \mathbf{u}_1) + \text{sen} \theta \text{sen} \phi (\mathbf{t} \times \mathbf{u}_2) + \cos \theta (\mathbf{t} \times \mathbf{t}) \\ &= \text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{u}_2 - \text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{u}_1,\end{aligned}$$

assim

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} &= -\cos \theta [\mathbf{c}_1 \cdot (\text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{t} - \cos \theta \mathbf{u}_2) + \mathbf{c}_2 \cdot (-\text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{t} + \cos \theta \mathbf{u}_1)] \\ &+ \cos \theta \cos \phi \nabla \theta \cdot (\text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{t} - \cos \theta \mathbf{u}_2) - \text{sen} \theta \text{sen} \phi \nabla \phi \cdot (\text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{t} - \cos \theta \mathbf{u}_2) \\ &+ \text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{c}_1 \cdot (\text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{u}_2 - \text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{u}_1) + \cos \theta \text{sen} \phi \nabla \theta \cdot (-\text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{t} \\ &+ \cos \theta \mathbf{u}_1) + \text{sen} \theta \cos \phi \nabla \phi \cdot (-\text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{t} + \cos \theta \mathbf{u}_1) + \text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{c}_2 \cdot (\text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{u}_2 \\ &- \text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{u}_1) - \text{sen} \theta \nabla \theta \cdot (\text{sen} \theta \cos \phi \mathbf{u}_2 - \text{sen} \theta \text{sen} \phi \mathbf{u}_1),\end{aligned}\quad (4.20)$$

se

$$\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{c}_j = b_{ij}, \quad \mathbf{t} \cdot \mathbf{c}_j = t_j, \quad \mathbf{u}_j \cdot \nabla \theta = \tau_j \quad \text{e} \quad \mathbf{u}_i \cdot \nabla \phi = f_i, \quad (4.21)$$

com $i, j = 1, 2, 3$. Portanto,

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 &= \{ \cos \theta \cos \phi (\tau_3 \sin \theta \sin \phi - \tau_2 \cos \theta) - \sin \theta \sin \phi (f_3 \sin \theta \sin \phi - f_2 \cos \theta) \\ &+ \sin^2 \theta \cos \phi (b_{21} \cos \phi - b_{11} \sin \phi) + \cos \theta \sin \phi (\tau_1 \cos \theta - \tau_3 \sin \theta \cos \phi) \\ &+ \sin \theta \cos \phi (f_1 \cos \theta - f_3 \sin \theta \cos \phi) + \sin^2 \theta \sin \phi (b_{22} \cos \phi - b_{12} \sin \phi) \\ &- \sin^2 \theta (\tau_2 \cos \phi - \tau_1 \sin \phi) - \cos \theta [\sin \theta (t_1 \sin \phi - t_2 \cos \phi) \\ &+ (b_{12} - b_{21}) \cos \theta] \}^2. \end{aligned} \quad (4.22)$$

O mesmo procedimento pode ser realizado para o termo de *bend*, assim

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}} &= \cos \theta \cos \phi (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \theta \times \mathbf{u}_1) - \sin \theta \sin \phi (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \phi \times \mathbf{u}_1) + \sin \theta \cos \phi (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{t}) \\ &+ \cos \theta \sin \phi (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \theta \times \mathbf{u}_2) + \sin \theta \cos \phi (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \phi \times \mathbf{u}_2) + \sin \theta \sin \phi (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{t}) \\ &- \sin \theta (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \theta \times \mathbf{t}) - \cos \theta (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{c}_1 \times \mathbf{u}_1 + \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{c}_2 \times \mathbf{u}_2). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ao utilizar a identidade $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \times \mathbf{C} = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ e como:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}_1 &= b_{11} \sin \theta \cos \phi + b_{21} \sin \theta \sin \phi + t_1 \cos \theta \\ \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}_2 &= b_{12} \sin \theta \cos \phi + b_{22} \sin \theta \sin \phi + t_2 \cos \theta \\ \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \theta &= \tau_1 \sin \theta \cos \phi + \tau_2 \sin \theta \sin \phi + \tau_3 \cos \theta \\ \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \phi &= f_1 \sin \theta \cos \phi + f_2 \sin \theta \sin \phi + f_3 \cos \theta. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Portanto, podemos reescrever:

$$\begin{aligned}
 (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 &= \text{sen}^2\theta \{ \cos\theta[\tau_3 - t_1 \cos\phi - t_2 \text{sen}\phi] + \text{sen}\theta \cos\phi[\tau_1 - (b_{12} + b_{21}) \text{sen}\phi \\
 &- b_{11} \cos\phi] + \text{sen}\theta \text{sen}\phi(\tau_2 - b_{22} \text{sen}\phi) \}^2 + \{ \cos\theta[t_1 \cos\theta + \text{sen}\theta(b_{11} \cos\phi + b_{21} \text{sen}\phi)] \\
 &+ \text{sen}\theta \text{sen}\phi[f_3 \cos\theta + \text{sen}\theta(f_1 \cos\phi + f_2 \text{sen}\phi)] - \cos\theta \cos\phi[\tau_3 \cos\theta + \text{sen}\theta(\tau_1 \cos\phi \\
 &+ \tau_2 \text{sen}\phi)] \}^2 + \{ -\cos\phi \text{sen}^2\theta[f_1 \cos\phi + f_2 \text{sen}\phi] + t_2 \cos^2\theta - \tau_3 \text{sen}\phi \cos^2\theta \\
 &+ \cos\theta \text{sen}\theta[\text{sen}\phi(b_{22} - \tau_2 \text{sen}\phi) - \cos\phi(f_3 - b_{12} + \tau_1 \text{sen}\phi)] \}^2,
 \end{aligned}$$

e o último termo da densidade de energia livre:

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{t} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 &= (\tau_1^2 + \tau_2^2 + 2\tau_3^2) \text{sen}^2\theta + \{ \cos\theta(t_1 - \tau_3 \cos\phi) + \text{sen}\theta[b_{11} \cos\phi \\
 &+ (b_{12} + f_3) \text{sen}\phi] \}^2 + \{ \text{sen}\theta[(b_{21} - f_3) \cos\phi + b_{22} \text{sen}\phi] + \cos\theta(t_2 + \tau_3 \text{sen}\phi) \}^2.
 \end{aligned}$$

A Eq. (4.12) pode ser reescrita e minimizada em relação à variação do ângulo azimutal. Com isso,

$$\langle \nabla\phi \rangle_{\perp} = \frac{2K_{22} \text{sen}2\theta}{4K_{33} \text{sen}^4\theta + K_{22} \text{sen}^22\theta} (\nabla\theta \times \mathbf{t}) + \frac{(K_{22} - K_{33}) \text{sen}^22\theta}{4K_{33} \text{sen}^4\theta + K_{22} \text{sen}^22\theta} (\nabla \times \mathbf{t})_{\perp}; \quad (4.25)$$

$$\langle \nabla\phi \rangle \cdot \mathbf{t} = q_{t0} - \frac{2K_{22} - K_{33} + 2\nu_4 - (K_{22} - K_{33}) \text{sen}^2\theta}{2((K_{22} - K_{33}) \text{sen}^2\theta + K_{33} + 2\nu_4)} (\mathbf{t} \cdot \nabla \times \mathbf{t}),$$

que são as componentes paralelas e perpendiculares de $\nabla\phi$ que minimizam $\langle f \rangle$.

Definiremos que $\langle \nabla\phi \rangle \cdot \mathbf{t} = q_t$; $\langle \nabla\phi \rangle \cdot \mathbf{u}_1 = q_1$, e $\langle \nabla\phi \rangle \cdot \mathbf{u}_2 = q_2$. Assim, o estado de equilíbrio conduz q_{10} , q_{20} e q_{t0} à distorção ideal de *twist*² para todas as possíveis deformações, caso conhecido na teoria clássica do colestérico para o vetor de onda. Com todas estas informações é possível definir a energia *coarse-grained* como

$$\begin{aligned}
 F_{CG} &= \alpha + \frac{1}{2}B \left(\frac{p_z}{p_{z0}} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2}Cq_1^2 + \frac{1}{2}\alpha_1(\nabla \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}\alpha_2(\mathbf{t} \cdot \nabla \times \mathbf{t})^2 \quad (4.26) \\
 &+ \frac{1}{2}\alpha_3(\mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{t})^2 + \alpha_4 \nabla \cdot (\mathbf{t} \nabla \cdot \mathbf{t} + \mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{t}) + \beta_1(\nabla\theta \times \mathbf{t})^2 + \beta_2(\nabla\theta \cdot \mathbf{t})^2 \\
 &+ \beta_3(\nabla \cdot \mathbf{t})(\nabla\theta \cdot \mathbf{t}) + \beta_4 \nabla\theta \cdot (\mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{t}),
 \end{aligned}$$

²Os parâmetros que minimizam a energia livre do sistema.

em que B representa a compressão das camadas paralelas ao eixo \mathbf{t} ; C representa a compressão das camadas perpendiculares a \mathbf{t} , as constantes elásticas α_i e β_i ($i = 1...4$) representam as deformações em \mathbf{t} e em θ , respectivamente. Em resumo, o significado físico das constantes α_i é condizente com distorções em \mathbf{t} do tipo *splay*, *twist*, e *bend*; enquanto os termos relacionados a β_i são novos parâmetros elásticos [51]. Para simplificar a energia *coarse-grained*, alguns parâmetros podem ser escritos como:

$$\begin{aligned}\alpha &= f_0 - \frac{1}{2} [\eta \cos^2 \theta + Bq_{t0}^2 + C(q_{10}^2 + q_{20}^2)], \\ B &= q_t^2 [(K_{22} - K_{33}) \sin^2 \theta + K_{33} + 2\nu_4] \sin^2 \theta, \\ C &= \frac{1}{4} [K_{22} + K_{33} + (K_{22} - K_{33}) \cos 2\theta] \sin^2 \theta,\end{aligned}\tag{4.27}$$

para o estado fundamental e para a compressão do sistema, além de

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{1}{8} [4(K_{33} + 2\nu_4) + (K_{22} - K_{33}) \sin^2 \theta] \sin^2 \theta, \\ \alpha_2 &= \frac{\sin^2 \theta}{2} \left[2\nu_4 + K_{33} + \frac{3}{4} (K_{22} - K_{33}) \sin^2 \theta \right] + K_{22} \cos^2 \theta, \\ \alpha_3 &= \frac{1}{2} (K_{33} + 4\nu_4 + K_{22}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + (K_{33} + 2\nu_4) \cos^4 \theta, \\ \alpha_4 &= \frac{\sin^2 \theta}{8} (-K_{22} - 3K_{33} - 8\nu_4) + \frac{\sin^2 \theta}{8} (K_{22} - K_{33}) \cos 2\theta,\end{aligned}\tag{4.28}$$

para os parâmetros relacionados a \mathbf{t} e $\nabla \mathbf{t}$ e, por último,

$$\begin{aligned}\beta_1 &= \frac{1}{4} [K_{22} + (K_{33} + 12\nu_4) \sin^2 \theta], \\ \beta_2 &= \frac{1}{2} K_{33} \cos^2 \theta + \nu_4 (2 - \cos 2\theta), \\ \beta_3 &= -\frac{1}{4} (K_{33} + 2\nu_4) \sin 2\theta, \\ \beta_4 &= -\frac{1}{4} (K_{22} + K_{33} + 2\nu_4) \sin 2\theta,\end{aligned}\tag{4.29}$$

para as constantes relacionadas a $\nabla \theta$.

Definimos $(q_t - q_{t0})^2 = q_t^2 (p_z/p_{z0} - 1)^2$, em que q_{t0} é o vetor de onda natural e q_t relaciona-se ao vetor de onda na direção \mathbf{t} da fase N_{TB} . Além disso, p_z e p_{z0} são os

períodos da fase N_{TB} no estado distorcido e no estado de equilíbrio, respectivamente. Da mesma forma, $q_{\perp}^2 = (q_1 - q_{10})^2 + (q_2 - q_{20})^2$ representa o vetor de onda perpendicular ao diretor \mathbf{t} . Apesar da Eq. (4.26) ser a forma mais geral da densidade de energia estendida para a fase N_{TB} ³, por simplicidade, supomos θ uniforme ao longo da amostra. Embora ainda sejam necessárias mais pesquisas experimentais para se determinar o impacto das variações espaciais, percebeu-se, nos últimos resultados experimentais, que θ varia com a temperatura [27]; por isso, manteremos a análise unicamente conectada a variações em \mathbf{t} , esperando futuramente abranger as variações no ângulo do cone.

Ainda buscando simplificar a energia *coarse-grained*, nota-se que q_{\perp} não contribui para a energia livre porque corresponde a rotações uniformes em torno das pseudo-camadas [1, 13]. Com isso, a energia torna-se:

$$F_{CG} = \alpha + \frac{1}{2}B \left(\frac{p_z}{p_{z0}} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2}\alpha_1(\nabla \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}\alpha_2(\mathbf{t} \cdot \nabla \times \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}\alpha_3(\mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{t})^2 + \alpha_4 \nabla \cdot (\mathbf{t} \nabla \cdot \mathbf{t} + \mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{t}). \quad (4.30)$$

O termo associado a α_4 é uma contribuição de superfície⁴ e portanto pode ser negligenciado [18]. Em um sistema com camadas equidistantes, é possível admitir que $\mathbf{t} \parallel \mathbf{q}$; logo, $\nabla \times \mathbf{t} = 0$, o que reduz a energia *coarse-grained* a

$$F_{CG} = \alpha + \frac{1}{2}B \left(\frac{p_z}{p_{z0}} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2}\alpha_1(\nabla \cdot \mathbf{t})^2. \quad (4.31)$$

Trata-se de uma expressão similar à apresentada na Eq. (4.4) (a energia *coarse-grained* dos colestéricos), o que sugere $\alpha_1 = K_{\text{eff}}$, e $B = B_{\text{eff}}$. Consequentemente, admite-se α_1 como a constante elástica efetiva, e B como a compressibilidade das camadas. Perceba que a compressibilidade assume a mesma forma da fase colestérica; de fato, se $\nu_4 = 0$ e $\theta = \pi/2$, obtém-se $B = K_{22}q_0^2$ ($q_t = q_0$), como esperado, pois o mesmo procedimento é utilizado para as duas estruturas. Aliás, ao admitir que a distorção de *twist* não contribui, observa-se $\alpha_1 = K_{\text{eff}} = 3K_{33}/8$, como se observa no procedimento adotado para se obter um limite da expressão para o caso da fase colestérica [1]. Como a distorção de *splay* representa a deformação *bend* das pseudo-camadas [18], a associação entre α_1 e K_{eff} é perceptível. Portanto, a energia *coarse-grained* pode ser reescrita como:

³A Eq. (4.26) inclui não somente as distorções em \mathbf{t} , mas também as variações no ângulo do cone θ .

⁴O termo de superfície, representado por α_4 , não será considerado em 2D, desde que o raio não é infinito [18].

$$\begin{aligned}
 F_{CG} = & \alpha + \frac{1}{2}B_{\text{eff}} \left(\frac{p_z}{p_{z0}} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2}K_{\text{eff}}(\nabla \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}\alpha_2(\mathbf{t} \cdot \nabla \times \mathbf{t})^2 \\
 & + \frac{1}{2}\alpha_3(\mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{t})^2 + \alpha_4 \nabla \cdot (\mathbf{t} \nabla \cdot \mathbf{t} + \mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{t}). \quad (4.32)
 \end{aligned}$$

Com propósitos ilustrativos, a figura 4.3 apresenta as distorções do vetor \mathbf{t} relacionadas aos termos de volume da Eq. (4.32). Assim, a distorção *splay* caracterizada por K_{eff} é retratada na figura 4.3-(a), enquanto a figura 4.3-(b) ilustra a distorção *twist* relacionada a α_2 , e a figura 4.3-(c), a distorção *bend* associada a α_3 [51].

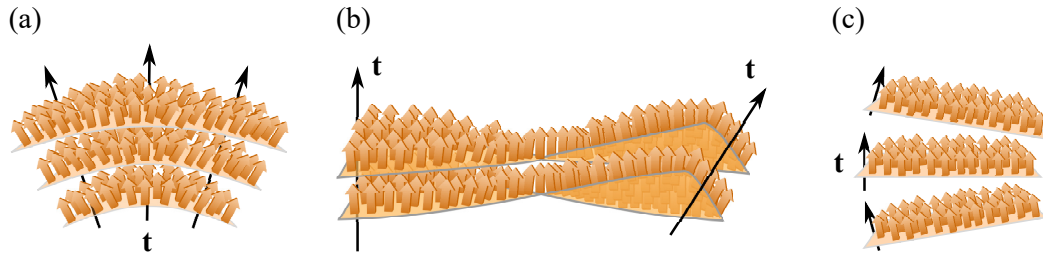


Figura 4.3: Representação esquemática das distorções nas pseudo-camadas: a) *splay*, b) *twist*, e c) *bend*.

4.2.1 Compressibilidade

Como observado na seção anterior, nosso modelo permite calcular a compressibilidade das pseudo-camadas por meio de elementos de simetria. Recentemente, os modelos publicados para a fase N_{TB} têm analisado o parâmetro B ; contudo, a principal comparação retrata as discrepâncias entre os dados obtidos experimentalmente e os teóricos. Portanto, para validar este modelo, considere os dados experimentais de dois materiais, o Ka (0.2) [56] e o CB7CB [27, 41, 50]. O Ka (0.2) tem compressibilidade estimada por meio de medições de fluxo em que $B \approx 2$ kPa. O CB7CB teve suas medidas obtidas com o auxílio de cerâmicas piezoelétricas e medições de função de transferência mecânica; o resultado próximo à transição nemática foi $B \approx 200$ kPa.

A Eq. (4.26) apresenta a compressibilidade de nosso modelo, a qual pode ser calculada utilizando parâmetros conhecidos; $q = 2\pi/p$, em que p é o passo helicoidal da fase N_{TB} , o ângulo do cone θ , as constantes elásticas K_{22} , K_{33} e ν_4 . Extrapolados a partir da fase nemática [6, 19, 57], as constantes elásticas da teoria clássica foram medidas em diversas

publicações, assim como a periodicidade da fase e o ângulo do cone. Entretanto, antes de iniciarmos as comparações diretas é necessário estimar ν_4 , pois ele só foi introduzido recentemente [10], e não possui nenhuma estimativa experimental; mas como demonstrado no capítulo 3, existe um intervalo a partir do qual podemos supor valores para esse parâmetro: se $-K_{33}/2 < \nu_4 < (K_{22} - K_{33})/2$, supõe-se um valor nesse pequeno intervalo que ajusta-se a valores da compressibilidades encontrados para cada material. Considere:

(i) primeiro, KA (0.2) com passo de 10.5 nm [45] e $\theta = 15^\circ$ [45]. Enquanto as constantes elásticas obtidas na referência [19] são aproximadamente $K_{22} = 5$ pN e $K_{33} = 1$ pN; além disso, suponha $\nu_4 = -0.49K_{33}$. Com estas considerações e utilizando B apresentado na Eq. (4.27), tem-se $B \approx 10^3$ Pa, uma razoável concordância com os estudos reológicos [56]; (ii) segundo, CB7CB com $K_{22} = 5$ pN, $K_{33} = 0.3$ pN, e $p_z = 8.05$ nm [6, 57]. Contudo, neste material, o ângulo do cone depende fortemente da temperatura. A referência [27] mostrou uma grande variação de θ , que varia de 9° (próximo à transição para o nemático usual) a valores superiores a 35° (em baixas temperaturas). Para $\nu_4 = 0.34(K_{22} - K_{33})$, e $\theta \approx 35^\circ$, obtemos $B \approx 10^6$ Pa, semelhantes aos dados experimentais encontrados por Gorecka et al. [41]. Por outro lado, próximo à transição nemática, $\theta \approx 10^\circ$ resulta em $B \approx 10^4$ Pa, aproximadamente 100 vezes menor do que os valores medidos para fases esmélicas e em concordância com predições do modelo flexoelétrico [50]. Note que este cálculo não assume que o passo irá sofrer grandes alterações com a temperatura [58], e as constantes elásticas são aquelas extrapoladas da fase nemática usual próxima à transição. Assim, os valores estimados de ν_4 podem, de alguma forma, ter compensado a falta de precisão das constantes elásticas clássicas, pois este foi o único dado que não foi obtido experimentalmente. Com isso, nossos resultados para B apresentaram uma boa concordância com os valores recentemente medidos e os preditos pelo modelo flexoelétrico, dependendo do ângulo do cone. A figura 4.4 expõe essa volatilidade como uma medida de B em função do ângulo do cone, confirmando que a compressibilidade muda expressivamente em um estreito intervalo de temperatura [51].

Com a energia livre *coarse-grained*, Eq. (4.32), calcula-se o comprimento de penetração $\lambda = \sqrt{K_{\text{eff}}/B_{\text{eff}}}$, que descreve o comprimento de relaxação das distorções [18]. De acordo com a Eq. (4.30):

$$\lambda = \frac{1}{2q_t} \sqrt{\frac{4(K_{33} + 2\nu_4) + (K_{22} - K_{33}) \text{sen}^2\theta}{2[K_{33} + 2\nu_4 + (K_{22} - K_{33}) \text{sen}^2\theta]}}, \quad (4.33)$$

em que $\lambda \approx 0.62/q_t$ utilizando os parâmetros do CB7CB, e $\lambda \approx 0.38/q_t$ quando considera-se

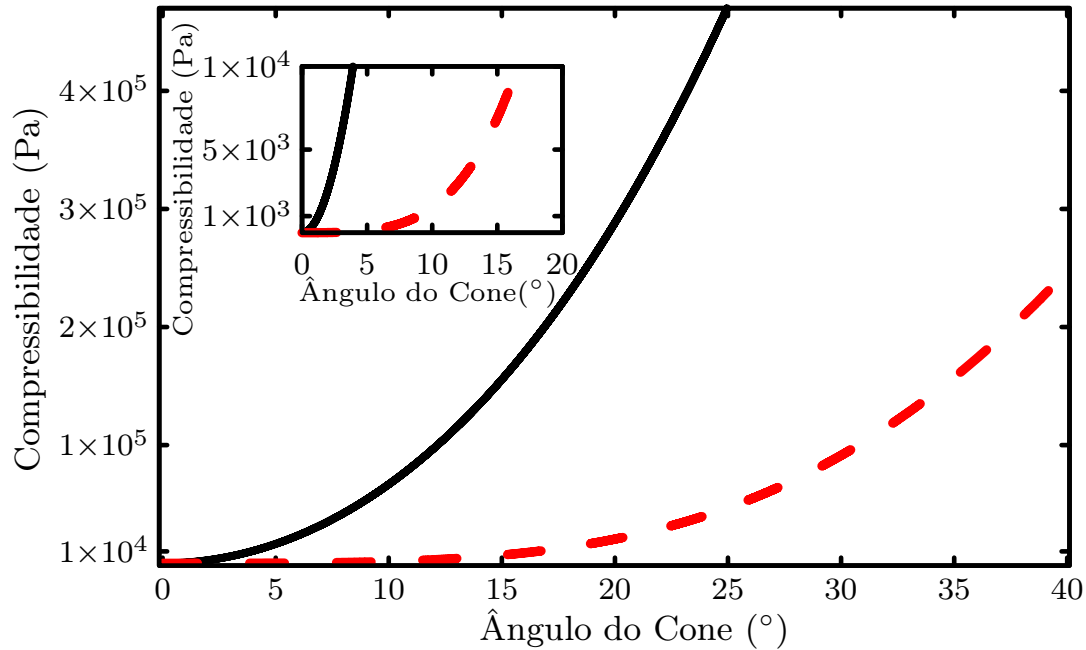


Figura 4.4: Ângulo do cone em função da compressibilidade. A linha preta exibe a variação do material CB7CB, enquanto a linha vermelha tracejada são as medidas do material KA (0.2).

os parâmetros do KA (0.2). O resultado é um período muito menor do que o da fase N_{TB} , o que indica uma lenta variação de t , como predito nas teorias *coarse-grained* [18, 40, 47, 50]. É útil observar como as constantes elásticas na Eq. (4.32) variam com o ângulo do cone no intervalo de 0 a $\pi/2$, como descrito pela Eq. (4.28); considere a figura 4.5 para o CB7CB. Os parâmetros K_{eff} , α_2 , e α_3 são as constantes de volume que representam *splay*, *twist*, e *bend*, respectivamente, e α_4 é um termo de superfície. Note que K_{eff} é uma ordem de magnitude menor do que α_2 e α_3 para valores de θ tipicamente medidos na fase N_{TB} ($10^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$); consequentemente, é mais fácil promover *splay* em t (*bending* das pseudo-camadas) do que outras distorções. De fato, outras distorções em t podem requerer mudanças no espaçamento das pseudo-camadas, o que custa energia elástica e poderia indicar mudanças na distribuição do ângulo do cone ao longo da amostra; portanto, o modelo como um todo seria necessário para representar tais distorções [51].

A figura 4.5 apresenta como a magnitude de K_{eff} aproxima-se das outras constantes elásticas somente para grandes valores do ângulo do cone, similar ao comportamento da compressibilidade (figura 4.4). Finalmente, perceba que o termo de superfície é negativo mesmo para os menores valores do ângulo do cone que como estudado na referência [46], é o fator responsável pelo surgimento de estruturas periódicas (listras óticas), frequentemente

observadas na fase N_{TB} .

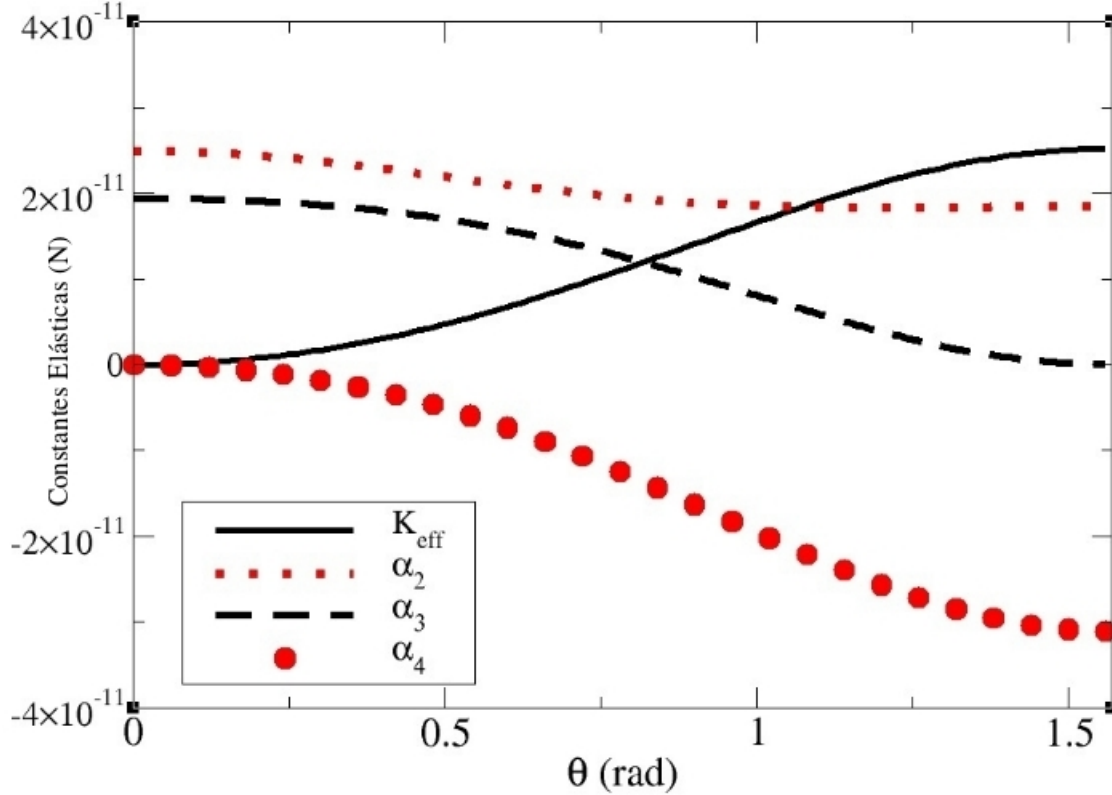


Figura 4.5: Constantes elásticas apresentadas na Eq. (4.32) vs. θ quando os parâmetros físicos do CB7CB são utilizados.

4.2.2 Campo Externo Aplicado à Fase Nemática *Twist-Bend*

Materiais líquidos-cristalinos são submetidos a campos externos para controlar sua organização molecular. Para demonstrar uma aplicação prática do modelo, considera-se um exemplo específico, estuda-se o efeito de um campo magnético aplicado a estrutura N_{TB} . Primeiramente, é necessário descrever o acoplamento entre o campo aplicado e \mathbf{t} ; a energia do campo magnético aplicado pode ser escrita em termos do diretor $\hat{\mathbf{n}}$ como

$$f_{\text{mag}} = -\frac{1}{2} \frac{\chi_a}{\mu_0} (\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2,$$

em que \mathbf{H} é o campo magnético aplicado, χ_a é a suscetibilidade diamagnética, e μ_0 é a permeabilidade no espaço livre. Utiliza-se o procedimento *coarse-graining*, semelhante ao

feito na referência [49], tem-se

$$F_{\text{mag}} = -\frac{1}{2} \frac{\chi_a}{\mu_0} \langle [\text{sen}\theta \cos\phi (\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_1) + \text{sen}\theta \text{sen}\phi (\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_2) + \cos\theta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{t})]^2 \rangle.$$

Como $(\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_1)^2 + (\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_2)^2 = H^2 - (\mathbf{H} \cdot \mathbf{t})^2$, no limite de distorções mesoscópicas, define-se a energia magnética como

$$f_{\text{mag}} = -\frac{1}{2} \frac{\chi_a}{\mu_0} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] (\mathbf{H} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{4} \frac{\chi_a}{\mu_0} H^2 \text{sen}^2 \theta. \quad (4.34)$$

Como o segundo termo do lado direito não depende da geometria (não depende de \mathbf{t}) ele será desconsiderado. Perceba ainda que na Eq. (4.34), quando $\mathbf{H} \parallel \mathbf{t}$, obtém-se a contribuição magnética para a fase esmética, como apresentado na referência [25].

Quando $\mathbf{t} \parallel \mathbf{q}$, a densidade de energia *coarse-grained* do volume, Eq. (4.32), é simplificada como a Eq. (4.31), e, na presença de campo magnético, torna-se

$$\begin{aligned} F &= F_{CG} + F_{\text{mag}} \\ &= \alpha + \frac{1}{2} B \left(\frac{p_z}{p_{z0}} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2} K_{\text{eff}} (\nabla \cdot \mathbf{t})^2 - \frac{1}{2} \chi_{\text{tb}} (\mathbf{H} \cdot \mathbf{t})^2, \end{aligned}$$

em que $\chi_{TB} = \chi_a (3 \cos^2 \theta - 1) / 2\mu_0$ é a suscetibilidade diamagnética efetiva na fase N_{TB} . Note, entretanto, que a anisotropia magnética depende do ângulo do cone, ou seja, se o ângulo do cone é menor que 54.7° , valor conhecido como ângulo mágico então, a energia é um mínimo se $\mathbf{H} \parallel \mathbf{t}$; contudo, uma vez que o ângulo do cone torna-se maior do que 54.7° , \mathbf{H} deve ser perpendicular a \mathbf{t} .

Escolhe-se a geometria, como apresentado na figura 4.6, em que a amostra é limitada por dois substratos separados por uma distância d , o campo é perpendicular a \mathbf{t} , $\mathbf{H} = H\mathbf{u}_3$, e $\mathbf{t} = (0, \cos\gamma, \text{sen}\gamma)$, com $\gamma = \gamma(z)$ que é a variação do ângulo do diretor. Isso implica

$$F = \alpha + \frac{1}{2} B \left(\frac{p_z}{p_{z0}} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2} K_{\text{eff}} \cos^2 \gamma \gamma'^2 + \frac{1}{2} \alpha_3 \text{sen}^2 \gamma \gamma'^2 - \frac{1}{2} H^2 \chi_{\text{tb}} \text{sen}^2 \gamma, \quad (4.35)$$

com $\gamma' = d\gamma/dz$, e após utilizar a equação de Euler-Lagrange, obtém-se

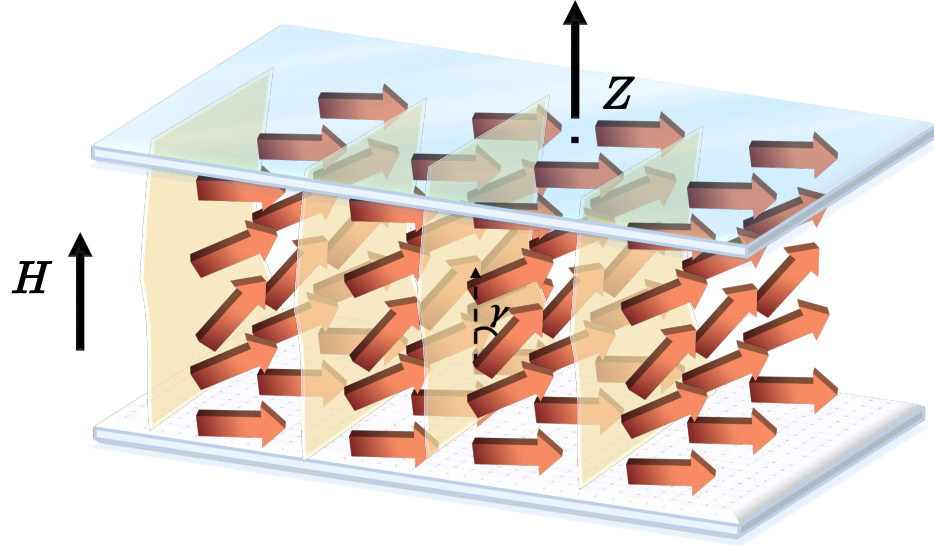


Figura 4.6: Ilustração da fase N_{TB} com um campo magnético perpendicular ao diretor \mathbf{t} .

$$(K_{\text{eff}} - \alpha_3)\gamma^2 \sin\gamma \cos\gamma - H^2\chi_{\text{tb}} \sin\gamma \cos\gamma - (K_{\text{eff}} \cos^2\gamma + \alpha_3 \sin^2\gamma)\gamma'' = 0, \quad (4.36)$$

em que $\gamma'' = d^2\gamma/dz^2$.

Ao considerar pequenas distorções em \mathbf{t} [59], de tal forma que o ângulo de inclinação γ é pequeno, a Eq. (4.36) adquire a forma

$$K_{\text{eff}}\gamma'' + H^2\chi_{\text{tb}}\gamma = 0, \quad (4.37)$$

logo

$$\gamma(z) = A_0 \cos\left(\frac{z}{\xi_M}\right) + B_0 \sin\left(\frac{z}{\xi_M}\right),$$

com $1/\xi_M^2 = \chi_{\text{tb}}H^2/K_{\text{eff}}$.

Impõem-se condições de contorno, $\gamma(0) = \gamma(d) = 0$, que mantêm \mathbf{t} fixo nas superfícies; como o ancoramento do diretor \mathbf{t} ainda precisa ser bem compreendido, e como não existem informações claras sobre a transição a partir do diretor nemático $\hat{\mathbf{n}}$ para o diretor *coarse-grained* \mathbf{t} [49], uma possível solução é utilizar a energia de ancoramento intrínseca, como tem sido utilizado nos esméticos A e nos colestéricos [60, 61]. Assim, supõe-se que as condições

de contorno propostas aqui sejam análogas às dos esméticos, os quais possuem camadas frequentemente orientadas paralelas ou perpendiculares à superfície dos substratos⁵ [61].

No regime de ângulos pequenos as distorções devem ocorrer somente próximas ao centro da amostra, assim as condições de contorno ainda são válidas. Portanto,

$$\gamma(d) = B_0 \operatorname{sen} \left(\frac{d}{\xi_M} \right) = 0$$

resulta em um campo crítico

$$H_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{2\mu_0 K_{\text{eff}}}{\chi_a (3 \cos^2 \theta - 1)}}.$$

Esse campo é semelhante ao apresentado na referência [25], utilizado para explicar a textura de transição na fase N_{TB} em campos magnéticos altos. Se os mesmo parâmetros empregados no cálculo da compressibilidade para o CB7CB forem utilizados aqui, para $d = 2 \mu\text{m}$ e com $\chi_a \approx 10^{-6}$, encontrar-se-á $H_c \approx 1 \text{ T}$. Note que esse H_c possui a mesma ordem de magnitude do encontrado na referência [25]. Entretanto, os cálculos aqui apresentados reportam alterações nas pseudo-camadas em uma configuração bastante distinta, em que as camadas são bem orientadas e o diretor \mathbf{t} é orientado paralelamente à superfície da amostra. Além disso, a referência [25] utiliza o campo para inibir a presença das listras óticas na fase N_{TB} . Portanto, descrições mais precisas são necessárias, tanto do ancoramento no substrato quanto na orientação das pseudo-camadas quando as listras óticas são observadas.

4.2.3 Estimando ν_4 :

Ao confrontar energias conhecidas pela possibilidade de descreverem um dado estado estável, é possível observar a consistência dos modelos e definir limites para os quais determinadas constantes elásticas representam o mesmo comportamento físico. Para tanto, iremos comparar o nosso modelo com o modelo flexoelétrico [8]. Primeiramente, temos

$$B_{\text{flexo}} = q_0^2 (K_2 \operatorname{sen}^4 \beta + K_3 \operatorname{sen}^2 \beta \cos^2 \beta + \kappa p_0^2),$$

que é a compressibilidade apresentada no modelo coarse-grained na Eq. (26) da referência [50]. Aqui K_2 e K_3 são as constantes de Frank de *twist* e *bend*, respectivamente; β é o ângulo do cone; κ é uma constante que penaliza distorções espaciais na polarização; q_0 é

⁵Os campos externos são frequentemente utilizados para auxiliar no alinhamento do meio.

o número de onda do passo da fase N_{TB} . Por outro lado,

$$B_{\text{eff}} = q_t^2 (K_{22} \sin^4 \theta + K_{33} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + 2\nu_4 \sin^2 \theta),$$

é a compressibilidade apresentada na seção anterior.

Supomos que $B_{\text{flexo}} = B_{\text{eff}}$, $\beta = \theta$, $K_2 = K_{22}$, $K_3 = K_{33}$ e $q_0 = q_t$, então

$$\nu_4 = \frac{1}{2} \frac{\kappa p_0^2}{\sin^2 \theta}, \quad (4.38)$$

em que p_0 é a amplitude da polarização.

Em síntese, a nova constante elástica originada da simetria do sistema é relacionada à polarização como um termo penalizante; ou seja, ν_4 representa um termo de controle, o que previne a divergência da densidade de energia livre.

Capítulo 5

Cálculo das Variações

Os problemas físicos geralmente são transcritos por meio de métodos matemáticos. Assim, a mecânica clássica desenvolveu-se em duas frentes: (i) a mecânica vetorial, que consiste nas leis de movimento; (ii) e a mecânica analítica, que estuda situações de equilíbrio. Apesar de distintas, conduzem a resultados equivalentes [62].

Como a mecânica analítica retrata um sistema mecânico e não uma partícula isolada, ela apresenta uma única equação, enquanto a mecânica vetorial ou mecânica Newtoniana necessita de três; conforme o sistema aumenta, as equações também o fazem, ampliando a discrepância entre as formulações [63].

Os fundadores do que hoje é conhecido como cálculo das variações ou cálculo variacional, uma frente específica do cálculo, foram Euler e Lagrange, invocando a ideia de que a natureza procura a situação de equilíbrio. Vinculado a este fato está o de que a energia deve ser mínima; em outras palavras, o cálculo das variações é fundamentado na busca dos extremos de funções [12].

Ao considerar um sistema estático, foi possível estipular o princípio da mínima ação, ou seja, o sistema clássico prefere o processo que torna a ação mínima [62]. Como resultado, essa ferramenta matemática resolve muitos problemas que a mecânica vetorial não é capaz de resolver [12]. Com isso, ocorreu um aumento muito grande na generalização dos problemas estudados; o cálculo das variações utiliza coordenadas generalizadas, que essencialmente aumentam a liberdade do sistema [63].

Este capítulo apresentará a descrição de sistemas líquido-cristalinos por meio de análises variacionais. A seção 5.1 investiga princípios gerais do cálculo das variações. Em seguida, na seção 5.2, observam-se as ferramentas do cálculo variacional aplicadas a materiais líquido-cristalinos, mais especificamente, a mesofases moduladas. Finalmente, na

seção 5.3, estudaremos dois casos particulares que podem ser examinados ao empregarmos a densidade de energia elástica estendida.

5.1 O Problema Variacional

Como o cálculo das variações é construído utilizando os chamados funcionais¹, é fundamental definir operações para o processo de minimizar a ação destes sistemas, em outras palavras, a variação de funcionais [63]. Por simplicidade, considere o caso em que o sistema possui a espessura d , portanto, utiliza-se o plano cartesiano de referências para construir um funcional do tipo:

$$F[\theta(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz. \quad (5.1)$$

O problema é determinado em função da deformação caracterizada por $\theta(z)$; aqui, $\theta' = \partial\theta/\partial z$ é equivalente ao tensor deformação, e f é a densidade de energia do volume [12].

Ao considerar o problema padrão, ancoramento forte, é possível analisar o comportamento do sistema extremizando o funcional apresentado na Eq. (5.1). Admite-se as seguintes condições de contorno:

$$\theta\left(z = -\frac{d}{2}\right) = \Theta_1 \quad \text{e} \quad \theta\left(z = \frac{d}{2}\right) = \Theta_2. \quad (5.2)$$

No caso de ancoramento forte, o ângulo na superfície é fixo; portanto, minimiza-se a Eq. (5.1) respeitando as condições de contorno (5.2); assim, considere inicialmente que

$$\delta\theta(z) = \theta(z) - \alpha(z) \quad (5.3)$$

é uma quantidade pequena; logo, $\alpha(z)$ é uma função que minimiza o funcional estudado, isto é, $F[\theta(z)] > F[\alpha(z)]$; portanto, ao investigar $\theta(z)$ próximo a $\alpha(z)$, é possível definir

$$F[\theta(z)] = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f[\alpha(z) + c\beta(z), \alpha'(z) + c\beta'(z); z] dz, \quad (5.4)$$

em que $\beta(z)$ é uma função arbitrária, com $\beta'(z) = \partial\beta/\partial z$; c é um parâmetro de controle.

¹Um funcional é a função de uma função. Diferentemente de uma função, na qual ao informar um número este retorna um número, um funcional retornará uma função.

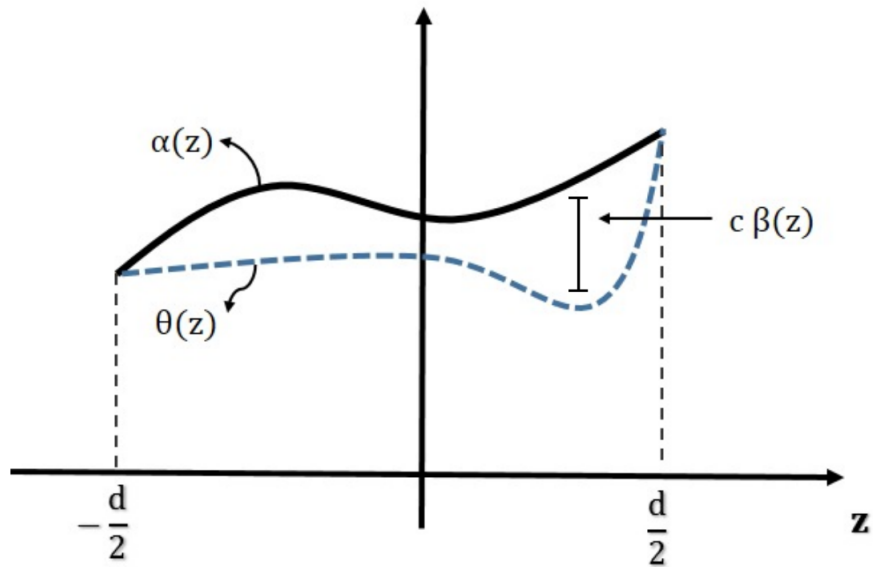


Figura 5.1: Representação esquemática de uma função arbitrária que extremiza F e uma função teste.

Note que $F[\theta(z)]$ é mínimo quando $c = 0$, como representado na figura 5.1.

O extremo então pode ser obtido quando

$$\frac{d}{dc} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f[\alpha(z) + c\beta(z), \alpha'(z) + c\beta'(z); z] dz \Big|_{c=0} = 0, \quad (5.5)$$

consequentemente,

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left[\frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial c} + \frac{\partial f}{\partial \theta'} \frac{\partial \theta'}{\partial c} \right]_{c=0} dz = 0, \quad (5.6)$$

e, como, $\theta(z) = \alpha(z) + c\beta(z)$, tem-se que

$$\frac{\partial \theta}{\partial c} = \beta(z) \quad \text{e} \quad \frac{\partial \theta'}{\partial c} = \beta'(z). \quad (5.7)$$

Com isso, a Eq. (5.6) pode ser reescrita na forma

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left[\frac{\partial f}{\partial \alpha} \beta(z) + \frac{\partial f}{\partial \alpha'} \beta'(z) \right] dz = 0. \quad (5.8)$$

Como

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha'} \beta'(z) = \frac{d}{dz} \left[\frac{\partial f}{\partial \alpha'} \beta(z) \right] - \left[\frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \alpha'} \right] \beta(z), \quad (5.9)$$

então a Eq. (5.8) torna-se:

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left[\frac{\partial f}{\partial \alpha} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \alpha'} \right] \beta(z) dz + \left[\frac{\partial f}{\partial \alpha'} \beta(z) \right]_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} = 0. \quad (5.10)$$

Como ainda é necessário satisfazer as condições de contorno, temos

$$\beta \left(z = \pm \frac{d}{2} \right) = 0,$$

e a Eq. (5.10) assume a forma:

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left[\frac{\partial f}{\partial \alpha} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \alpha'} \right] \beta(z) dz = 0, \quad (5.11)$$

da qual obtém-se a equação de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \alpha'} = 0. \quad (5.12)$$

Observe que a função que minimiza a energia do sistema é a solução da equação de Euler-Lagrange; no caso particular em que $f = f(\theta'; z)$, ou seja, independente de θ , produz-se a conhecida identidade de Beltrami:

$$p = \theta' \frac{\partial f}{\partial \theta'} - f. \quad (5.13)$$

Isso pode ser facilmente conferido, porque

$$\frac{dp}{dz} = \theta' \left[-\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right] = \frac{\partial f}{\partial z},$$

na qual $\theta(z)$ é solução da equação de Euler-Lagrange. Consequentemente, se f não depende explicitamente de z ,

$$\frac{dp}{dz} = 0,$$

em outras palavras, p é constante ao longo da amostra.

Semelhante ao cálculo diferencial e integral, a análise de máximos e mínimos só é definitiva ao se investigar o sinal da segunda variação, pois, a primeira, unicamente garante que

se trata de um extremo. Assim, do cálculo, o estudo de uma pequena perturbação nesse funcional pode informar suas primeiras variações. A princípio, considere a serie de Taylor da Eq. (5.1):

$$\Delta F = \int_{-d/2}^{d/2} dz \left[f(\theta, \theta')|_{\theta=\theta^*} + \frac{\delta f(\theta, \theta')}{\delta \theta} \Big|_{\theta=\theta^*} \delta \theta + \frac{\delta^2 f(\theta, \theta')}{\delta \theta^2} \Big|_{\theta=\theta^*} (\delta \theta)^2 + \dots \right] \quad (5.14)$$

em que

$$g = \frac{\delta f(\theta, \theta')}{\delta \theta} = \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'}, \quad (5.15)$$

representa as pequenas variações locais a partir do ponto de equilíbrio. Nesse caso, a primeira variação, que como foi estudado anteriormente, corresponde a equação de Euler-Lagrange [12]. O método mais simples para se estudar a segunda variação de um funcional é considerar essa função g , tal que

$$\frac{\delta^2 f(\theta, \theta')}{\delta \theta^2} = \frac{\delta g(\theta, \theta', \theta'')}{\delta \theta}, \quad (5.16)$$

na qual $\theta'' = \partial^2 \theta / \partial z^2$. Ao considerar a Eq. (5.15), obtém-se:

$$\frac{\delta^2 f(\theta, \theta')}{\delta \theta^2} = \frac{\partial g}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial g}{\partial \theta'} + \frac{d^2}{dz^2} \frac{\partial g}{\partial \theta''}, \quad (5.17)$$

a segunda variação da densidade de energia livre [63]; define-se, portanto, a primeira e segunda variação de um funcional. Tais expressões são utilizadas no estudo do equilíbrio de diversos sistemas.

Para um caso mais geral, tratado nesse capítulo, a densidade de energia livre necessita de uma formulação mais abrangente; em termos do perfil de equilíbrio do diretor, ainda com uma amostra de espessura d e superfícies posicionadas em $z = \pm d/2$, no plano cartesiano de referências em que o eixo z é normal as superfícies limitantes [12]. O problema variacional é então investigado em função de $\theta(z)$ e $\phi(z)$. Portanto,

$$F[\theta(z), \phi(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\theta(z), \theta'(z), \phi(z), \phi'(z); z] dz, \quad (5.18)$$

na qual $\phi' = \partial \phi / \partial z$, e o intervalo $[d/2, -d/2]$, no caso das células de cristais líquidos, refere-se ao tamanho do mostrador ótico. Ao retornar ao caso do ancoramento forte, sistema cuja

energia da superfície pode afetar significativamente a energia total do sistema, têm-se as seguintes condições de contorno:

$$\theta(-d/2) = \Theta_1, \quad \theta(d/2) = \Theta_2, \quad \phi(-d/2) = \Phi_1, \quad \phi(d/2) = \Phi_2, \quad (5.19)$$

em que Φ_1 , e Φ_2 são duas novas condições a serem examinadas. Subsequentemente, no caso de ancoramento fraco na superfície da amostra, a energia total do sistema pode ser escrita como:

$$F[\theta(z), \phi(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\theta(z), \theta'(z), \phi(z), \phi'(z); z] dz + \gamma_1(\theta_1, \phi_1) + \gamma_2(\theta_2, \phi_2),$$

no qual γ_1 e γ_2 representam a energia na superfície superior e inferior, respectivamente [12]; além disso, $\theta_1 = \theta(d/2)$, $\theta_2 = \theta(-d/2)$, $\phi_1 = \phi(d/2)$, e $\phi_2 = \phi(-d/2)$. Ao se admitir que a energia na superfície depende unicamente dos ângulos θ e ϕ , as condições de contorno tornam-se:

$$-\frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{\partial \gamma_1}{\partial \theta_1} = 0, \quad -\frac{\partial f}{\partial \phi'} + \frac{\partial \gamma_1}{\partial \phi_1} = 0, \quad (5.20)$$

para $z = d/2$, e

$$\frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{\partial \gamma_2}{\partial \theta_2} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial \phi'} + \frac{\partial \gamma_2}{\partial \phi_2} = 0, \quad (5.21)$$

para $z = -d/2$.

As técnicas apropriadas do cálculo variacional para a situação com a amostra com comprimento finito, como o considerado aqui [12], são utilizadas para mostrar que as funções extremizantes (5.18) são soluções das equações de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} = 0, \quad (5.22)$$

para $-d/2 \leq z \leq d/2$. No caso de ancoramento forte, as soluções (5.22) devem satisfazer as condições de contorno (5.19).

Antes de procedermos, notamos que, na Eq. (5.22), se f é independente de θ ou ϕ , a quantidade $\partial f / \partial \theta'$ ou $\partial f / \partial \phi'$ é independente de z ; como já visto, a identidade de Beltrami. Logo, se f não depende explicitamente de z , existe outra primeira integral que corresponde

à quantidade

$$p = \theta' \frac{\partial f}{\partial \theta'} + \phi' \frac{\partial f}{\partial \phi'} - f, \quad (5.23)$$

o que pode ser novamente conferido, pois

$$\frac{dp}{dz} = \theta' \left[-\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right] + \phi' \left[-\frac{\partial f}{\partial \phi} + \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} \right] + \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial z},$$

em que $\theta(z)$ e $\phi(z)$ são soluções da Eq. (5.22); portanto, f não depende explicitamente de z . Com essas ferramentas é viável estudar diversos problemas físicos; a próxima seção abordará um deles. Note a seguir como o comportamento de mesofases líquido-cristalinas apresentadas no capítulo 2 pode ser descrito.

5.2 Cristais Líquidos: Mesofases Moduladas

O objetivo desta seção é apresentar meios para determinar o perfil do diretor no estado de equilíbrio de sistemas líquido-cristalinos. Visto que para determinar a energia mínima do sistema entre duas superfícies é preciso considerar a distância entre elas, essa distância pode influenciar a energia total do sistema. Considera-se uma amostra de tamanho d , que, no sistema cartesiano de coordenadas, é posicionada perpendicularmente ao eixo z . A superfície superior está localizada em $z = d/2$ e a superfície inferior em $z = -d/2$. Quanto mais próximas as superfícies, maior é a energia na parede; por isso, em uma célula líquido-cristalina também é essencial considerar o ancoramento das moléculas na superfície da amostra.

O funcional que caracteriza o sistema é escrito em função de $\theta(z)$ e $\phi(z)$, que são os ângulos dos diretores ² assim, a forma funcional apresentado na Eq. (5.18) é suficiente para descrever a amostra.

Aqui, a aproximação variacional é empregada na busca por soluções exatas que descrevem o perfil do diretor utilizando a densidade de energia elástica estendida. Tal generalização na energia dos nemáticos usuais foi apresentada no capítulo 3, no qual a energia livre para os nemáticos é construída empregando um novo elemento de simetria, o eixo adicional \mathbf{t} .

²A energia total de um sistema é composta da energia do volume e da energia da superfície.

Após a decomposição dos tensores elásticos e utilizando as regras usuais [17], a seguinte expressão foi obtida:

$$\begin{aligned}
 f = & f_0 - \frac{1}{2}\eta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})] + \kappa_2 \hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}) + \kappa_3(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}) \\
 & + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2 \\
 & - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\hat{\mathbf{n}}\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} + \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}) + \mu_1[\mathbf{t} \cdot (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 \\
 & + \nu_1[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{t} \cdot \hat{\mathbf{n}})]^2 + \nu_2[\mathbf{t} \cdot \nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})] + \nu_3[\nabla(\mathbf{t} \cdot \hat{\mathbf{n}})]^2 \\
 & + \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\hat{\mathbf{n}}]^2 + \nu_5[\nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla)\hat{\mathbf{n}}] + \nu_6\nabla(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}). \tag{5.24}
 \end{aligned}$$

No limite em que $\mathbf{t} \rightarrow \mathbf{0}$, Eq. (5.24) reduz-se à energia livre clássica apresentada no capítulo 3.

Como a densidade de energia estendida é muito geral, aumenta-se o número de mesofases que podem ser descritas por ela, o que inclui mesofases moduladas [10]. Ao adotar algumas premissas, a existência e a estabilidade de novas estruturas periodicamente moduladas podem ser investigadas; particularmente, a próxima seção abordará a recém descoberta fase nemática *twist-bend* (N_{TB}).

De forma geral, pode-se observar os resultados preliminares da energia livre estendida por meio de um diretor genérico, isto é, considera-se θ e ϕ dependentes de z , e \mathbf{t} na direção do eixo cartesiano z ; logo,

$$\mathbf{n} = [\text{sen}\theta(z) \cos \phi(z), \text{sen}\theta(z) \text{sen}\phi(z), \cos \theta(z)]. \tag{5.25}$$

Nesse caso, a densidade de energia (5.24) reduz-se a

$$\begin{aligned}
 f = & \frac{1}{8}\theta'(z)^2 [a_1 - 2a_2 \cos 2\theta(z) - \mu_1 \cos 4\theta(z)] + \frac{1}{4} \text{sen}^2\theta(z)\phi'(z)^2 [a_3 + (K_{33} \\
 & - K_{22}) \cos 2\theta(z)] + [\kappa_1 - \kappa_3] \theta'(z) \text{sen}\theta(z) \cos \theta(z) - \kappa_2 \text{sen}^2\theta(z)\phi'(z) - \frac{1}{2}\eta \cos^2 \theta(z), \tag{5.26}
 \end{aligned}$$

em que, por simplicidade, introduzem-se as quantidades:

$$a_1 = 2K_{11} + 2K_{33} + \mu_1 + 4\nu_1 + 4\nu_2 + 4\nu_3 + 8\nu_4 + 4\nu_5, \tag{5.27}$$

$$a_2 = K_{11} - K_{33} + 2(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5), \tag{5.28}$$

$$a_3 = K_{22} + K_{33} + 4\nu_4. \quad (5.29)$$

Note que a Eq. (5.26) teve os termos de superfície³ suprimidos, ou seja, os termos multiplicados por $(K_{22} + K_{24})$ e ν_6 ; como eles não possuem componentes normais à superfície, não contribuiriam para o resultado final e por isso foram negligenciados.

Um método para simplificar a análise da densidade de energia estendida é reescrever a Eq. (5.26) na forma:

$$f = -h_0(\theta) + h_1(\theta)\theta'(z) + h_2(\theta)\theta'(z)^2 + g_1(\theta)\phi'(z) + g_2(\theta)\phi'(z)^2, \quad (5.30)$$

em que

$$\begin{aligned} h_0(\theta) &= \frac{1}{2}\eta \cos^2 \theta(z), \\ h_1(\theta) &= (\kappa_1 - \kappa_3) \sin\theta(z) \cos\theta(z), \\ h_2(\theta) &= \frac{1}{8} [a_1 - 2a_2 \cos 2\theta(z) - \mu_1 \cos 4\theta(z)], \\ g_1(\theta) &= -\kappa_2 \sin^2\theta(z), \\ g_2(\theta) &= \frac{1}{4} \sin^2\theta [a_3 + (K_{33} - K_{22}) \cos 2\theta(z)]. \end{aligned} \quad (5.31)$$

As equações do volume, Eqs. (5.22), geram, respectivamente,

$$-\frac{\partial h_0}{\partial \theta} + \frac{\partial g_1}{\partial \theta} \phi'(z) + \frac{\partial g_2}{\partial \theta} \phi'(z)^2 - \frac{\partial h_2}{\partial \theta} \theta'(z)^2 - 2h_2\theta''(z) = 0, \quad (5.32)$$

e

$$\frac{\partial g_1}{\partial \theta} \theta'(z) + 2\frac{\partial g_2}{\partial \theta} \theta'(z)\phi'(z) + 2g_2\phi''(z) = 0. \quad (5.33)$$

Nesse problema, existem duas quantidades conservadas; a primeira é dada por

$$\frac{\partial f}{\partial \phi'} = g_1(\theta) + 2g_2(\theta)\phi'(z) = A = \text{constante}, \quad (5.34)$$

pois $\partial f / \partial \phi'$ é independente de z . Assim,

$$\phi'(z) = \frac{A - g_1(\theta)}{2g_2(\theta)}. \quad (5.35)$$

A outra quantidade conservada é definida pela Eq. (5.23), isto é,

³Os termos de superfície são aqueles que podem ser transformados em integrais de superfície, por meio do teorema de Gauss.

$$p = h_2(\theta)\theta'^2 + g_2(\theta)\phi'^2 + h_0(\theta) = \text{constante}, \quad (5.36)$$

que, segundo a Eq. (5.35), pode ser reescrita como

$$\theta'(z) = \sqrt{\frac{1}{h_2(\theta)} \left\{ p - \left[\frac{[A - g_1(\theta)]^2}{4g_2(\theta)} + h_0(\theta) \right] \right\}}. \quad (5.37)$$

A partir desse ponto, as forças de ancoramento são negligenciadas em comparação com as forças elásticas do volume, ou seja, $\gamma_1 \simeq 0$ e $\gamma_2 \simeq 0$; logo, as condições de contorno (5.20) e (5.21) reduzem-se, respectivamente, a

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right|_{z=\pm \frac{d}{2}} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial f}{\partial \phi'} \right|_{z=\pm \frac{d}{2}} = 0. \quad (5.38)$$

Ao combinar (5.35) com (5.38), deduz-se que

$$\phi' \left(z = \pm \frac{d}{2} \right) = -\frac{g_1(\theta_1)}{2g_2(\theta_1)} = -\frac{g_1(\theta_2)}{2g_2(\theta_2)}, \quad (5.39)$$

ou seja, $A = 0$; isso implica que a Eq. (5.35) torna-se

$$\frac{d\phi}{dz} = -\frac{g_1(\theta)}{2g_2(\theta)}, \quad (5.40)$$

enquanto que a Eq. (5.37) simplifica-se, adquirindo a forma:

$$\frac{d\theta}{dz} = \sqrt{\frac{1}{h_2(\theta)} \left\{ p - \left[\frac{g_1^2(\theta)}{4g_2(\theta)} + h_0(\theta) \right] \right\}}. \quad (5.41)$$

Ao utilizar as definições das Eqs. (5.31) e (5.39), deduzimos que

$$\theta_2 = \theta_1 + n\pi, \quad \text{com} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.42)$$

As outras condições de contorno (5.38) tornam-se

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right|_{z=\pm \frac{d}{2}} = h_1(\theta) + 2h_2(\theta)\theta' \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}} = 0, \quad (5.43)$$

que implica

$$p = h_0(\theta_1) - \frac{h_1(\theta_1)}{2}\theta'(\theta_1) + \frac{g_1^2(\theta_1)}{4g_2(\theta_1)} = h_0(\theta_2) - \frac{h_1(\theta_2)}{2}\theta'(\theta_2) + \frac{g_1^2(\theta_2)}{4g_2(\theta_2)}, \quad (5.44)$$

resultando, novamente, na Eq. (5.42).

Em suma, o problema variacional para determinar o perfil de equilíbrio descrito pela densidade de energia livre apresentada na Eq. (5.26) em termos de $\theta(z)$ e $\phi(z)$, na amostra ilimitada, é reduzido a quadraturas representadas pelas Eqs. (5.40) e (5.41).

5.3 Novas soluções

Com possibilidade da densidade de energia estendida apresentar duas soluções diferentes compostas por uma estrutura helicoidal, utiliza-se o formalismo proposto nas seções anteriores para descrevê-las. A primeira descrição relevante pode ser a da, recentemente descoberta, mesofase N_{TB} ; a segunda, uma solução hipotética, é a de uma estrutura modulada que poderia ser caracterizada por $\phi(z) = \phi_0 = \text{constante}$; que, em princípio, pode ser relevantes na compreensão de outras estruturas moduladas, como a predita fase nemática *splay-bend*. As seguintes subseções abordarão tais conjecturas.

5.3.1 Fase Nemática *Twist-Bend*

Para utilizar o formalismo do cálculo variacional, apresentado nesse capítulo, considera-se o caso particular em que $\theta = \theta_0$ é constante (uniforme ao longo da amostra). Na Eq. (5.40), supõe-se que $\theta_2 = \theta_1 = \theta_0$, isso significa que $\phi'(z) = \text{constante}$, isto é,

$$\phi(z) = qz, \quad (5.45)$$

em outras palavras, o arranjo representa o que se observa experimentalmente na fase N_{TB} . Com o perfil do diretor, como caso particular da Eq. (5.25), na forma [6]

$$\mathbf{n} = [\text{sen}\theta_0 \cos \phi(z), \text{sen}\theta_0 \text{sen}\phi(z), \cos \theta_0], \quad (5.46)$$

em que, como visto anteriormente, θ_0 é o ângulo do cone e q é o vetor de onda da modulação periódica, $g_1(\theta_0)$ e $g_2(\theta_0)$ são dados por (5.31), ou seja,

$$q = \frac{-\kappa_2}{(K_{33} + 2\nu_4) - (K_{33} - K_{22})x}, \quad (5.47)$$

com $x = \sin^2\theta_0$. Da mesma forma, a Eq. (5.32) se reduz a

$$-\frac{\partial h_0}{\partial \theta} + \frac{\partial g_1}{\partial \theta} \phi'(z) + \frac{\partial g_2}{\partial \theta} \phi'(z)^2 = 0,$$

a partir da qual é possível deduzir que

$$x = -\frac{K_{33} + 2\nu_4 \mp \kappa_2 \sqrt{(K_{33} + 2\nu_4)/\eta}}{K_{22} - K_{33}}, \quad (5.48)$$

que coincide exatamente com as expressões do ângulo do cone para a fase N_{TB} , apresentada no capítulo 3, em que

$$\phi' = \pm \sqrt{\frac{\eta}{(K_{33} + 2\nu_4)}} \quad (5.49)$$

que coincide com (5.47) quando (5.48) é invocada. Dessa forma, as propriedades da fase N_{TB} , como predito pela teoria elástica do contínuo proposta na seção 3.2, são obtidas novamente, entretanto, sob uma perspectiva diferente.

5.3.2 Uma Fase Modulada com $\phi(z) = \text{constante}$ e $\theta = \theta(z)$

Vamos considerar as soluções das equações de Euler-Lagrange no caso em que $\phi(z) = \phi_0 = \text{constante}$ e $\theta(z) \neq \text{constante}$. Isso implica que $\phi'(z) = 0$, que é automaticamente verificado somente se $g_1(\theta) = 0$, isto é, somente se $\kappa_2 = 0$. Perceba que esse resultado concorda com os apresentados em capítulos anteriores que requerem $\kappa_2 \neq 0$ para um arranjo quiral, ou formação de uma estrutura helicoidal. Nessa situação particular, Eq. (5.32) reduz-se a

$$-\frac{\partial h_0}{\partial \theta} - \frac{\partial h_2}{\partial \theta} \theta'(z)^2 - 2h_2 \theta''(z) = 0. \quad (5.50)$$

Para obter o perfil de $\theta(z)$, a Eq. (5.41) pode ser reescrita como

$$\int_{\theta_1}^{\theta(z)} \sqrt{\frac{h_2(\theta)}{p - h_0(\theta)}} d\theta = \int_{-d/2}^z dz. \quad (5.51)$$

Se estendermos essa integral sobre toda a amostra obtemos

$$d = \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \frac{d\zeta}{d\theta}, \quad (5.52)$$

no qual foi introduzido

$$\frac{d\zeta}{d\theta} = \sqrt{\frac{h_2(\theta)}{[p - h_0(\theta)]}}. \quad (5.53)$$

Por outro lado, é conveniente utilizar as Eqs. (5.42) e (5.25) para escrever

$$d = \int_{\theta_1}^{\theta_1+n\pi} \frac{d\zeta}{d\theta} d\theta = n \int_{\theta_1}^{\theta_1+\pi} \frac{d\zeta}{d\theta} d\theta = n\zeta(\theta_1), \quad (5.54)$$

desde que $d\zeta/d\theta$ seja uma função periódica. Consequentemente, $n\zeta(\theta_1) = d$ é uma condição que gera múltiplas soluções para o problema, ou seja, para cada valor de θ_1 existe um número inteiro de oscilações ao longo da amostra. Para discernir quais dessas soluções podem ser adotadas pelo sistema, é necessário calcular a energia livre de cada uma dessas configurações. Para fazer isso, integra-se a Eq. (5.26) na amostra inteira, assim

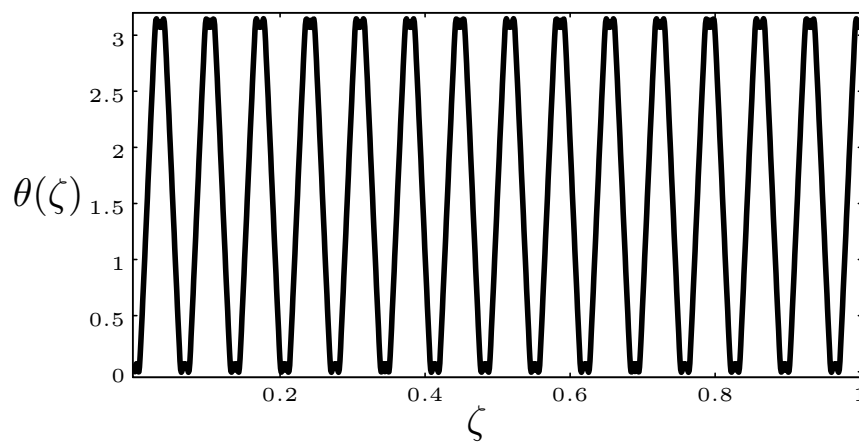
$$e_n = \int_{-d/2}^{d/2} d\zeta f\left(\theta, \frac{d\theta}{d\zeta}, \frac{d\phi}{d\zeta}\right) = \int_{\theta_1}^{\theta_1+n\pi} d\theta \frac{d\zeta}{d\theta} f(\theta) = n \int_{\theta_1}^{\theta_1+\pi} d\theta \frac{d\zeta}{d\theta} f(\theta), \quad (5.55)$$

na qual a integral é expressa em termos da variável θ , para tirar proveito da periodicidade de $d\theta/d\zeta$ e extrair o número de oscilações n . Aqui, deve-se expressar $d\theta/d\zeta$ em termos de θ por meio da Eq. (5.53). O problema analítico exposto nesse capítulo é chamado sistema integrável completo.

Ao admitir que $\nu_4 = -K_{33}/4 = -0.125$ pN, $q_0 = 7.5 \times 10^7$ m⁻¹, e que os seguintes parâmetros são: $K_{11} = 15$ pN, $K_{22} = 6.5$ pN, $K_{33} = 0.5$ pN, $\mu_1 = 1$ pN, $\nu_3 = \nu_4 = 0.125$ pN, $\nu_5 = 0.25$ pN, $\nu_1 = -0.1$ pN, $\nu_2 = \nu_1/0.05 = 2$ pN, $\eta = 5.02 \times 10^7$ N/m², $\kappa_1 = 15 \times 10^6$ pN/m, e $\kappa_3 = 6.5 \times 10^3$ pN/m, é possível explorar os resultados gerados pela Eq. (5.53), que minimiza a Eq. (5.55), em uma célula típica com espessura $d = 8\mu$ m. A figura 5.2 mostra o perfil do diretor $\theta(\zeta)$ como uma função da coordenada adimensional ζ que minimiza a energia elástica (5.55). Com as escolhas dos parâmetros mencionados anteriormente, surgem deformações em duas dimensões que oscilam em torno de $\theta = \pi/2$ com amplitude fixada e realizando $n = 29$ oscilações. Para uma amostra com 8μ m de espessura, o passo resultante tem um comprimento aproximado de 270 nm. Tal mesofase modulada com distorções no plano é compatível com a fase nemática *splay-bend* predita por Dozov na referência [7]. Claramente, a amplitude da oscilação e portanto o passo dependem dos parâmetros escolhidos.

Com isso, explora-se a estabilidade de duas fases líquido-cristalinas moduladas utilizando um formalismo variacional aproximado. Essa aproximação geral é resolvida por meio de

propriedades de simetria e da existência de quantidades conservadas, o que permite que o problema seja reduzido a quadraturas, as quais podem ser exploradas em detalhes para situações diferentes. No primeiro caso, considera-se o ângulo polar θ fixado ao longo da amostra e o ângulo azimutal ϕ variável. O estado de mínima energia encontrado é reportado como um estado helicoidal tipicamente conhecido da estrutura da fase nemática N_{TB} . No segundo estudo, $\phi(z) = \phi_0 = \text{constante}$ e θ varia dentro da amostra. Os resultados indicam uma fase modulada com oscilações no plano (por escolha dos parâmetros apresentados aqui) compatível com a fase *splay-bend*.

Figura 5.2: $\theta(z)$ versus ζ

Capítulo 6

Teoria da Mesofase Nemática *Splay: Single vs. Double Splay*

A mesofase nemática *splay*, N_S , é composta de domínios alternados de deformação *splay*. Estudos prévios pressupõem que o sistema é composto de domínios positivos e negativos apenas em uma dimensão [11]. Para demonstrar a estabilidade, a fase é considerada uma modulação *splay* acompanhada por uma organização estrutural de ordem polar. Quando o acoplamento entre *splay* e a ordem polar torna-se suficientemente forte, o estado nemático uniforme torna-se instável e assim se forma uma estrutura modulada.

O propósito deste capítulo é examinar a estrutura da fase N_S , anteriormente apresentada por Mertelj *et al.* [11], sob a perspectiva de uma nova aproximação para a teoria elástica dos nemáticos, recentemente proposta por Selinger [64], na qual a deformação puramente *splay* do diretor nemático é *double splay*¹(figura 6.1-(b)), que é condizente com a descrição escalar apresentada na teoria clássica de Frank. Além disso, é possível estudar uma deformação *splay* no plano, que pode ser denominada *single splay* (figura 6.1-(a)), o diretor varia somente em uma direção. Com essa lógica, propõem-se duas estruturas que apresentam modulações *splay* em uma ou em duas dimensões; adicionalmente, observa-se a presença de ordem polar [65].

Dividido em diversas seções, este capítulo inicia-se com a justificativa e introdução do modelo na seção 6.1. Na seção 6.2, a energia livre é analisada próxima da região crítica da transição. Estende-se, na seção 6.3, por meio de cálculos numéricos, a análise para a região de baixas temperaturas. Tais cálculos conduziram ao diagrama de fase que apresentou a fase

¹Uma deformação do tipo *double splay* é caracterizada pela variação do diretor em duas direções perpendiculares ao diretor local [64].

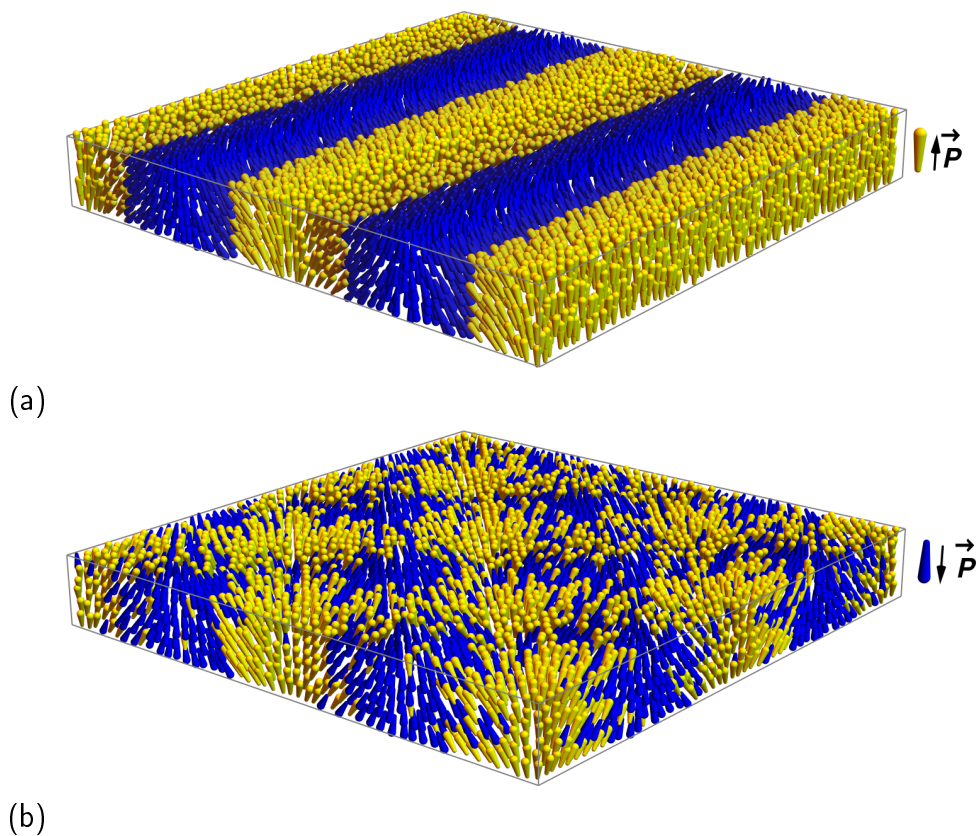


Figura 6.1: Representação esquemática das estruturas propostas da fase nemática *splay* (N_S): (a) *Single splay*. (b) *Double splay*. Em ambos os casos, o amarelo representa as regiões de ordem polar e *splay* positivas, enquanto o azul as regiões com ordem polar e *splay* negativos.

nemática uniforme, *double splay*, *single splay*, e polar uniforme. Finalmente, a subseção 6.3.4 discute as implicações de tais resultados em experimentos na fase N_S .

6.1 Introdução

Inspirado pelo trabalho realizado por Frank em 1958 [35], Meyer estudou a fase nemática formada por materiais com assimetria molecular [43]. Percebeu que, se as moléculas estivessem orientadas em uma direção preferencial, o elemento de simetria macroscópico apresentaria uma polarização; de fato, compreendeu a conexão entre a polarização paralela ao diretor nemático e a distorção *splay*, e a polarização perpendicular a distorção de *bend*. Assim, uma molécula com formato cônico possuirá um momento de dipolo elétrico orientado

paralelo ou antiparalelo ao eixo do cone, e uma molécula com centro dobrado um momento dipolar orientado perpendicularmente ao centro de curvatura da molécula. Mediante estes estudos, as constantes elásticas associadas à deformação apresentaram-se compatíveis ao formato molecular. Ao considerar que moléculas do tipo centro dobrado, onde o formato molecular leva a distorções espontâneas, como do tipo *twist-bend*, podemos nos perguntar se outros formatos moleculares conduzem a outros conjuntos de distorções espontâneas; por exemplo, há muito tempo é esperado que moléculas com formato tipo "pera" possam levar a uma estrutura com deformações espontâneas do tipo *splay* [14].

Anteriormente, Dhakal *et al.* [34] observaram em suas simulações a existência de uma predisposição à formação de estruturas moduladas quando inclui-se o efeito flexoelétrico relacionado à distorção *splay* na densidade de energia livre. Constatou-se a presença de uma estrutura composta de *splay* espontâneo; contudo, a impossibilidade em preencher o espaço unicamente com *splay* deu origem à concepção de uma estrutura modulada composta por regiões de distorção *splay* apontando em direções contrárias, de modo que o intervalo em que as direções opostas se encontram caracteriza a existência de uma "parede" ². No momento em que tal análise foi apresentada não existia o conceito deste sistema físico. Assim, devido à magnitude da constante elástica de *splay* exigida para a formação dessa estrutura desconsiderou-se uma análise detalhada [34].

Curiosamente, recentes dados experimentais reportaram a formação de uma fase modulada induzida por *splay* espontâneo [11, 31, 32, 66]. Com a constante elástica de *splay* reduzida e a deformação de *splay* compatível com a forma molecular, o sistema transita de uma fase nemática uniforme para uma fase modulada, nomeada fase nemática *splay* (N_S).

Aqui empregou-se, na fase N_S [11, 33, 66], o mesmo método teórico previamente utilizado para a fase N_{TB} e para a fase nemática *splay-bend* (N_{SB}). Esses estudos teóricos partem do entendimento de que é impossível preencher o espaço puramente com distorções do tipo *splay*, e conseqüentemente, a fase N_S deve ter uma estrutura complexa composta por um outro modo deformado. Em particular, assumiu-se que a fase N_S tem uma estrutura modulada em uma dimensão com regiões alternadas de *splay* e *bend*, mostrado na figura 6.1(a) e aqui referida como *single splay*. Estrutura em que tem a mesma simetria da fase N_{SB} , estudo recentemente apresentado por Chaturvedi *et al.* [28].

Com o propósito de reexaminar a estrutura da fase N_S sob a perspectiva proposta por Selinger [64], considerou-se que a deformação puramente *splay* é na verdade *double splay* (figura 6.1(b)), com o diretor variando em duas dimensões. Em contraste, o estado *single*

²As paredes são regiões de polarização nula e grande variação do diretor.

splay é uma combinação puramente *splay* com um outro modo de deformação, chamado *splay* biaxial ou Δ . A distinção entre *single* e *double splay* está relacionada à deformação *saddle splay*. Assim, ao supor que a fase N_S é induzida por um *splay* espontâneo, espera-se o surgimento de um *double splay* mais do que um *single splay*.

As próximas seções apresentaram análises relacionadas à estabilidade das estruturas *single* e *double splay*. Por meio de uma teoria do tipo Landau, como previamente estudado na fase N_S [11, 33, 66], o perfil do diretor ($\hat{\mathbf{n}}(x)$ para a *single splay* ou $\hat{\mathbf{n}}(x, y)$ para *double splay*) é inserido na energia livre para abordar estas duas estruturas moduladas.

6.2 Modelo Teórico

O cristal líquido, com perfil do diretor do tipo $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ e ordem polar $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ ao longo do diretor, tem a densidade de energia livre escrita como

$$F = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}|\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})|^2 - \lambda(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}) + \frac{1}{2}\mu|\mathbf{P}|^2 + \frac{1}{4}\nu|\mathbf{P}|^4 + \frac{1}{2}\kappa|\nabla\mathbf{P}|^2, \quad (6.1)$$

previamente apresentada na referência [8]. Os primeiros três termos são as constantes elásticas da clássica energia livre de Frank para as deformações do diretor, ou seja, expresso em termos dos modos *splay*, *twist*, e *bend* (K_{11} , K_{22} , e K_{33} respectivamente). O quarto termo é o acoplamento flexoelétrico entre a distorção de *splay* e a ordem polar paralela ao diretor. O quinto e o sexto termo são provenientes da expansão de Landau da energia livre em termos do parâmetro de ordem polar. Nessa expansão, $\mu(T) = \mu'(T - T_0)$ é o coeficiente de Landau dependente da temperatura para a polarização, em que μ' é uma constante [67]. O termo final da energia livre penaliza o gradiente da ordem polar. Note que, como esperado, a energia livre é zero na fase nemática uniforme, em que $\hat{\mathbf{n}}$ é constante e $\mathbf{P} = 0$.

A densidade de energia livre apresentada na Eq (6.1) pode ser generalizada para descrever as fases N_{TB} e a N_{SB} . Por simplicidade, os termos de ordem superior serão omitidos; com isso, a versão clássica da energia livre de Frank pode ser correlacionada com:

$$\begin{aligned}
 F = \frac{1}{2}K_{11}S^2 + \frac{1}{2}K_{22}T^2 + \frac{1}{2}K_{33}|\mathbf{B}|^2 - \lambda_s(S\hat{\mathbf{n}}) \cdot (P_{\parallel}\hat{\mathbf{n}}) - \lambda_T\psi - \lambda_B\mathbf{P}_{\perp} \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{2}\mu_S P_{\parallel}^2 \\
 + \frac{1}{2}\mu_T\psi^2 + \frac{1}{2}\mu_B|\mathbf{P}_{\perp}|^2,
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

em que os subscritos (S, B , e T) representam a associação entre os termos e as distorções *splay*, *twist*, e *bend*, respectivamente. ψ é relacionado à tendência do sistema para a torção, isto é, um termo que limita a distorção associada a K_{22} quando tal geometria é favorecida; de modo semelhante, P_{\parallel} e P_{\perp} são as componentes paralela e perpendicular de \mathbf{P} , respectivamente, e são responsáveis pelas restrições às distorções associadas a K_{11} e a K_{33} . Por simplicidade, considerou-se que $S = (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})$, $T = [\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]$, e $\mathbf{B} = [\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]$, logo, o retorno ao caso clássico é confirmado se $P_{\parallel}, \psi, P_{\perp}$ forem minimizados e eliminados da teoria. Nesse caso,

$$\frac{\partial F}{\partial P_{\parallel}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \psi} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial F}{\partial P_{\perp}} = 0, \tag{6.3}$$

portanto,

$$P_{\parallel} = \frac{\lambda_S}{\mu_S} S, \quad \psi = \frac{\lambda_T}{\mu_T} T \quad \text{e} \quad P_{\perp} = \frac{\lambda_B}{\mu_B} \mathbf{B}. \tag{6.4}$$

A energia livre pode então ser reescrita como:

$$F = \frac{1}{2} \left(K_{11} - \frac{\lambda_S^2}{\mu_S} \right) S^2 + \frac{1}{2} \left(K_{22} - \frac{\lambda_T^2}{\mu_T} \right) T^2 + \frac{1}{2} \left(K_{33} - \frac{\lambda_B^2}{\mu_B} \right) |\mathbf{B}|^2. \tag{6.5}$$

Em suma, os termos adicionais à teoria clássica penalizam o crescimento ou decréscimo descontrolado da energia, ou seja, é um método utilizado para prevenir a divergência da energia livre. Assim, as opções mais viáveis quando considera-se a possibilidade de uma constante elástica negativa (como observado na fase N_{TB}) são: (i) acrescentar termos de alta ordem ($S^4, T^4, B^4, S^2 B^2 \dots$) como feito por Barbero *et al.* [68]. (ii) Estender a energia livre para outros parâmetros de simetria (o eixo adicional \mathbf{t} apresentado no capítulo 3). (iii) Utilizar derivadas de alta ordem ($|\nabla^2 \hat{\mathbf{n}}|^2 \dots$). Portanto, a Eq. (6.5) apresenta um método para controlar a energia que torna possível a existência teórica de constantes elásticas negativas.

A energia livre da Eq. (6.1) é a mesma utilizada por Mertelj *et al.* [11, 33, 66] exceto por três pequenas modificações. Aqui, expressa-se a energia livre em termos do diretor $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$, enquanto artigos anteriores utilizaram o tensor de ordem nemático $Q_{ij} = S(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij})$.

Como o parâmetro de ordem escalar S é constante, é uma questão de notação, ou seja, sem modificações significativas. Em segundo lugar, utilizam-se diferentes símbolos para alguns coeficientes (λ em vez de γ , μ em vez de t , κ em vez de b), que foi escolhido por consistência com trabalhos que anteriormente abordaram este modelo teórico [8, 69]. Novamente, é apenas uma questão de notação. Terceiro, inclui-se um termo de quarta ordem $\frac{1}{4}\nu|\mathbf{P}|^4$, omitido pelo artigo anterior [11]. Então podemos estudar aqui a importância física desse termo.

Por meio de trabalhos desenvolvidos anteriormente na fase N_S [11, 33, 66], assim como trabalhos análogos nas fases N_{TB} e N_{SB} [2, 8, 69], conhecem-se diversos fatos sobre esse modelo. Em altas temperaturas, o estado de menor energia livre é o da fase nemática uniforme. Fase estável até um ponto crítico, e instável com o acoplamento de flutuações do tipo *splay* diferente de zero. Esse ponto crítico ocorre quando o coeficiente quadrático é $\mu_c = \lambda^2/K_{11}$, que corresponde a uma temperatura crítica

$$T_c = T_0 + \frac{\lambda^2}{K_{11}\mu}, \quad (6.6)$$

como observado anteriormente [11]. Abaixo do ponto crítico, o sistema possui mesofases moduladas, com uma modulação periódica em $\hat{\mathbf{n}}$ e em \mathbf{P} diferentes de zero. No regime crítico, no qual $\delta\mu = \mu_c - \mu$ é pequeno, a amplitude e o vetor de onda do diretor modulado são da escala de $\delta\mu^{1/2}$, enquanto a amplitude modulada da polarização escala-se como $\delta\mu$. Aqui, procura-se considerar a estrutura da fase modulada abaixo do ponto crítico. Em particular, consideram-se as duas possíveis estruturas apresentadas a seguir.

6.2.1 *Single splay*

Ilustrado na figura 6.1(a), o estado *single splay* é utilizado para modelar a energia livre. Nessa estrutura, existe uma alteração em uma dimensão de dois tipos de domínios. Em amarelo, o domínio correspondente ao parâmetro de ordem polar $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ e ao diretor, ambos apontando para cima; enquanto em azul, encontra-se o domínio com os vetores apontando para baixo. Como pode ser visto pela igual distribuição de azuis e amarelos, a ordem polar vai a zero ao longo das interfaces em que domínios opostos se encontram. Além disso, o *splay* desaparece ao longo das interfaces e o diretor da deformação local torna-se puramente *bend*.

Variações sinusoidais suaves do diretor e da ordem polar são esperadas próximas ao ponto crítico em que as modulações começam. Consequentemente, assume-se o diretor

$$\hat{\mathbf{n}}(x) = (\sin\theta(x), 0, \cos\theta(x)), \quad (6.7)$$

em que $\theta(x) = \theta_0 \sin(kx)$. Como a ordem polar é acoplada à distorção de *splay*, admite-se que ela é alinhada com o diretor local, então $\mathbf{P}(x) = P(x)\hat{\mathbf{n}}(x)$; com magnitude proporcional ao *splay* local,

$$P(x) = \frac{p_0}{k\theta_0} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \approx p_0 \cos(kx). \quad (6.8)$$

Com o diretor e o parâmetro de ordem polar inseridos na densidade de energia livre, Eq. (6.1), decide-se a ordem da expansão em série de potências. Baseado em trabalhos anteriores [11, 33], consideram-se os três parâmetros, θ_0 , k , e p_0 (que devem ser expandidos com a mesma ordem de grandeza), admite-se θ_0 e k são ambos da ordem $\delta\mu^{1/2}$, e p_0 é da ordem $\delta\mu$; que como será confirmado a seguir, é consistente com os resultados deste modelo. Conseqüentemente, desenvolvem-se todos os termos até ordem $\delta\mu^4$, ou seja, $k^2\theta_0^6 \sim k\theta_0^5 p_0 \sim k^2\theta_0^2 p_0^2 \sim p_0^4$; assim, após o cálculo da média sobre o período $2\pi/k$, obtém-se a energia livre média

$$F_s = \frac{1}{16} K_{33} k^2 \theta_0^4 \left[1 - \frac{1}{6} \theta_0^2 \right] + \frac{1}{4} [K_{11} k^2 \theta_0^2 - 2\lambda k \theta_0 p_0 + \mu p_0^2] \left[1 - \frac{1}{4} \theta_0^2 + \frac{1}{24} \theta_0^4 \right] + \frac{3}{32} \nu p_0^4 + \frac{1}{4} \kappa k^2 p_0^2 \left[1 + \frac{1}{2} \theta_0^2 \right],$$

com o subscrito *s* para *single splay*. A minimização em relação aos parâmetros θ_0 , p_0 , e k , resulta no comportamento crítico

$$\begin{aligned} \theta_0 &= \frac{2K_{11}\delta\mu^{1/2}}{(3K_{33})^{1/2}\lambda} - \frac{K_{11}^2(29K_{11}\kappa\lambda^2 - 24K_{33}\kappa\lambda^2 + 9K_{11}^3\nu)\delta\mu^{3/2}}{9(3K_{33})^{3/2}\kappa\lambda^5}, \\ p_0 &= \frac{2K_{11}^2\delta\mu}{3(K_{33}\kappa)^{1/2}\lambda^2} - \frac{K_{11}^3(43K_{11}\kappa\lambda^2 - 48K_{33}\kappa\lambda^2 + 18K_{11}^3\nu)\delta\mu^2}{81(K_{33}\kappa)^{3/2}\lambda^6}, \\ k &= \frac{\delta\mu^{1/2}}{(3\kappa)^{1/2}} - \frac{K_{11}(14K_{11}\kappa\lambda^2 + 12K_{33}\kappa\lambda^2 + 9K_{11}^3\nu)\delta\mu^{3/2}}{18K_{33}(3\kappa)^{3/2}\lambda^4}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Ao retornar essas expressões na energia livre, observa-se o seguinte comportamento crítico

$$F_s = -\frac{K_{11}^4\delta\mu^3}{27K_{33}\kappa\lambda^4} + \frac{K_{11}^5(26K_{11}\kappa\lambda^2 - 24K_{33}\kappa\lambda^2 + 9K_{11}^3\nu)\delta\mu^4}{486K_{33}^2\kappa^2\lambda^8}. \quad (6.10)$$

Resultado consistente com trabalhos anteriores na fase N_S [11, 33, 66], exceto que esse desenvolvimento atinge termos de alta ordem em $\delta\mu$. Note que a estrutura *single splay* pode ser observada e a partir desses resultados, tem energia livre negativa, isto é, mais baixa do que a da fase nemática uniforme sempre que o coeficiente quadrático for tal que $\mu < \mu_c$, e, conseqüentemente, a temperatura $T < T_c$ [65]. Em suma, essa energia livre pode ser comparada com a energia livre de uma estrutura alternativa.

6.2.2 *Double splay*

Considera-se o estado *double splay*, apresentado na figura 6.1(b), em que existe uma estrutura em duas dimensões que alterna entre dois domínios. Novamente, os domínios amarelos são regiões em que o parâmetro de ordem polar $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ e o vetor de *splay* $\hat{\mathbf{n}}(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})$ apontam para cima, e os domínios azuis são regiões em que estes vetores apontam para baixo. Ao longo das interfaces nos quais os domínios opostos encontram-se, a ordem polar e o *splay* vão a zero. Assim, a estrutura *double splay* pode ser descrita matematicamente pelo diretor

$$\hat{\mathbf{n}}(x, y) = \frac{(\theta_0 \sin(kx) \cos(ky), \theta_0 \cos(kx) \sin(ky), 1)}{\sqrt{1 + \theta_0^2 \sin^2(kx) \cos^2(ky) + \theta_0^2 \cos^2(kx) \sin^2(ky)}}. \quad (6.11)$$

Como no caso anterior, admite-se que a ordem polar alinha-se com o diretor, $\mathbf{P}(x, y) = P(x, y)\hat{\mathbf{n}}(x, y)$, e sua magnitude é proporcional à distorção *splay*,

$$P(x, y) = \frac{p_0}{k\theta_0} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \approx 2p_0 \cos(kx) \cos(ky).$$

Com essas considerações na densidade de energia livre (6.1), calcula-se a média em relação à periodicidade em x e y . Novamente, θ_0 e k são da ordem de $\delta\mu^{1/2}$, enquanto p_0 é da ordem de $\delta\mu^1$, que são desenvolvidos até ordem $\delta\mu^4$. Esse desenvolvimento gera a energia livre média:

$$\begin{aligned} F_d = & \frac{1}{2} [K_{11}k^2\theta_0^2 - 2\lambda k\theta_0 p_0 + \mu p_0^2] \left[1 - \frac{5}{8}\theta_0^2 + \frac{15}{32}\theta_0^4 \right] \\ & + \frac{1}{16} K_{33}k^2\theta_0^4 \left[1 - \frac{5}{4}\theta_0^2 \right] + \frac{9}{16} \nu p_0^4 + \kappa k^2 p_0^2, \end{aligned} \quad (6.12)$$

com o subscrito d para *double splay*. A minimização sobre os parâmetros θ_0 , p_0 , e k resulta no comportamento crítico:

$$\begin{aligned}\theta_0 &= \frac{2^{3/2}K_{11}\delta\mu^{1/2}}{(3K_{33})^{1/2}\lambda} + \frac{2^{1/2}K_{11}^2(5K_{11}\kappa\lambda^2 + 8K_{33}\kappa\lambda^2 - 9K_{11}^3\nu)\delta\mu^{3/2}}{3(3K_{33})^{3/2}\kappa\lambda^5}, \\ p_0 &= \frac{2K_{11}^2\delta\mu}{3(K_{33}\kappa)^{1/2}\lambda^2} - \frac{K_{11}^3(5K_{11}\kappa\lambda^2 - 16K_{33}\kappa\lambda^2 + 18K_{11}^3\nu)\delta\mu^2}{27(K_{33}\kappa)^{3/2}\lambda^6}, \\ k &= \frac{\delta\mu^{1/2}}{(6\kappa)^{1/2}} - \frac{K_{11}(10K_{11}\kappa\lambda^2 + 4K_{33}\kappa\lambda^2 + 9K_{11}^3\nu)\delta\mu^{3/2}}{3K_{33}(6\kappa)^{3/2}\lambda^4},\end{aligned}\quad (6.13)$$

com a energia livre

$$F_d = -\frac{2K_{11}^4\delta\mu^3}{27K_{33}\kappa\lambda^4} + \frac{K_{11}^5(10K_{11}\kappa\lambda^2 - 8K_{33}\kappa\lambda^2 + 9K_{11}^3\nu)\delta\mu^4}{81K_{33}^2\kappa^2\lambda^8},\quad (6.14)$$

i.e., resultados semelhantes aos encontrados para o estado *single splay*, mas com diferentes fatores numéricos.

6.2.3 Desenvolvimento: *Single vs Double Splay*

A comparação das Eqs. (6.10) e (6.14), ou seja, da energia livre das estruturas *single* e *double splay*, pode ser inicialmente realizada ao examinar os termos que lideram o desenvolvimento. Estes termos mostram que a energia livre da estrutura *double splay* é duas vezes mais negativa que a energia livre da estrutura *single splay* (com $F = 0$ representando a energia livre da fase nemática uniforme). Consequentemente, a estrutura *double splay* é mais estável do que a *single splay* no regime crítico em que $\delta\mu$ é pequeno; em outras palavras, o regime em que o coeficiente quadrático μ é próximo a $\mu_c = \lambda^2/K_{11}$ (T é próximo de $T_c = T_0 + \lambda^2/(K_{11}\mu')$), as amplitudes θ_0 e p_0 são pequenas, e o vetor de onda k também. Esse resultado teórico concorda com a expectativa geral de que o puro *splay* deve ser *double splay*, não *single splay*, como demonstrado recentemente em aproximações na teoria elástica clássica dos nemáticos usuais [64]. No regime crítico, a energia livre favorece o *splay* puro, e não é muito influenciada por detalhes na estrutura, como a deformação do diretor nas interfaces entre as distorções *splay* positivas e negativas. Por esta razão, a energia livre prefere a estrutura *double splay* comparada com a estrutura *single splay* [65].

Longe do regime crítico, com $\delta\mu$ maior, a comparação torna-se mais complicada. Aqui, os termos de ordem $\delta\mu^4$ começam a se tornar importantes. Nas estruturas *single* e *double splay*, esses termos dependem das constantes elásticas de Frank K_{11} e K_{33} em diferentes formas.

Eles ainda dependem, em diferentes formas, do coeficiente quártico do desenvolvimento de Landau para a energia livre com ordem polar, ν ; motivo pelo qual, diferentemente de Mertelj *et al.* [11], o incluímos na teoria. Baseados nos termos de ordem $\delta\mu^4$ das Eqs. (6.10) e (6.14), a estrutura *single splay* é favorecida dependendo da proporção das constantes de Frank K_{11}/K_{33} e do coeficiente ν . Consequentemente, é possível que a estrutura *single splay* possa se tornar mais estável do que a estrutura *double splay* abaixo do ponto crítico, ou seja, profundamente na fase N_S .

Determinar se a estrutura *single splay* torna-se sempre mais estável do que a estrutura *double splay* no regime distante do ponto crítico não é simples. Comparar os desenvolvimentos em séries de potência não é a melhor forma de avaliá-las, visto que esses desenvolvimentos foram derivadas em suposições de que a deformação do diretor tem uma forma sinusoidal simples, o que, longe do ponto crítico, pode não ser correta; em vez disso, a forma da deformação pode ser mais complexa. Por essa razão, devem-se executar cálculos numéricos para minimizar a energia livre das modulações em uma dimensão ou duas dimensões, e dessa forma comparar os resultados numéricos que serão apresentados na seção a seguir.

6.3 Solução Numérica

Para propósitos numéricos, reduz-se o número dos parâmetros analisados nesta teoria. Consequentemente, sem perder a generalidade, escolhem-se unidades de energia, comprimento, e polarização, e estabelece-se $\lambda = 1$, $K_{11} = 1$, e $\kappa = 1$. Com esse redimensionamento dos parâmetros, a energia livre da Eq. (6.1) torna-se

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & \frac{1}{2}(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2}\tilde{K}_{22}[\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 + \frac{1}{2}\tilde{K}_{33}|\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})|^2 \\ & - (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}) + \frac{1}{2}\tilde{\mu}|\mathbf{P}|^2 + \frac{1}{4}\tilde{\nu}|\mathbf{P}|^4 + \frac{1}{2}|\nabla\mathbf{P}|^2, \end{aligned} \quad (6.15)$$

em que as constantes adimensionais são

$$\tilde{K}_{22} = \frac{K_{22}}{K_{11}}, \quad \tilde{K}_{33} = \frac{K_{33}}{K_{11}}, \quad \tilde{\mu} = \mu \frac{K_{11}}{\lambda^2}, \quad \text{e} \quad \tilde{\nu} = \nu \frac{K_{11}^2}{\kappa\lambda^2}. \quad (6.16)$$

Consequentemente, o ponto crítico ocorre em $\tilde{\mu}_c = 1$.

6.3.1 *Single splay*

Para modelar a estrutura *single splay*, considera-se o diretor na forma

$$\hat{\mathbf{n}}(x) = (\sin\theta(x), 0, \cos\theta(x)), \quad (6.17)$$

e o parâmetro de ordem polar do tipo $\mathbf{P}(x) = P(x)\hat{\mathbf{n}}(x)$. Ao inserir essas expressões na energia livre reescalada gera-se

$$\tilde{F} = \frac{1}{2}(\cos^2\theta)\theta'^2 + \frac{1}{2}\tilde{K}_{33}(\sin^2\theta)\theta'^2 - (\cos\theta)\theta'P + \frac{1}{2}\tilde{\mu}P^2 + \frac{1}{4}\tilde{\nu}P^4 + \frac{1}{2}(P'^2 + P^2\theta'').$$

Ao minimizar a energia livre em função de $\theta(x)$ e $P(x)$, obtemos as equações de Euler-Lagrange:

$$\begin{aligned} 0 &= (\cos^2\theta + \tilde{K}_{33}\sin^2\theta)\theta'' - (1 - \tilde{K}_{33})(\cos\theta\sin\theta)\theta'^2 - (\cos\theta)P' + 2PP'\theta' + P^2\theta'', \\ 0 &= (\cos\theta)\theta' - \tilde{\mu}P - \tilde{\nu}P^3 + P'' - P\theta'', \end{aligned} \quad (6.18)$$

respectivamente.

Para qualquer conjunto dos parâmetros energéticos $\tilde{\mu}$, $\tilde{\nu}$, e \tilde{K}_{33} , as equações de Euler-Lagrange podem ser numericamente resolvidas. Espera-se encontrar soluções periódicas em $\theta(x)$ e $P(x)$, como adotado nas seções anteriores, contudo, desconhece-se antecipadamente sua periodicidade. Consequentemente, resolvem-se as equações de Euler-Lagrange utilizando condições de contorno periódicas no intervalo de $0 \leq x \leq L$, com L arbitrário.

As soluções podem ser reinseridas na densidade de energia livre (6.15), que, integrada sobre um intervalo e dividida por esse, permite a definição da densidade de energia média para cada L . Então, repetem-se os cálculos para diferentes valores de L , e minimiza-se a densidade de energia livre média de forma a gerar um L otimizado, assim como funções otimizadas para $\theta(x)$ e $P(x)$, e consequentemente o valor da densidade de energia livre média para este conjunto de parâmetros energéticos.

Quando $\tilde{\mu}$ é levemente menor que 1 (a temperatura T abaixo da temperatura crítica T_c), os gráficos de $\theta(x)$ e $P(x)$ são ondas senoidais, consistente com a hipótese assumida na subseção 6.2.1. Quando $\tilde{\mu}$ continua a diminuir (T significativamente abaixo de T_c), a amplitude dessas ondas cresce, e sua forma também sofre alterações, como mostrado na figura 6.2. Nesse regime, o sistema forma um série de largos domínios separados por paredes relativamente estreitas. Nos domínios positivos, $P(x)$ é aproximadamente uma constante positiva,

e $\theta(x)$ cresce aproximadamente linearmente. Nos domínios negativos, $P(x)$ é aproximadamente uma constante negativa, e $\theta(x)$ diminui aproximadamente linearmente. Portanto, $P(x)$ muda de sinal em uma região estreita, na qual $\theta(x)$ é aproximadamente constante. A dependência da temperatura nas listras sinusoidais é semelhante ao comportamento previsto em filmes esméticos[70].

Devido a ausência de dados experimentais, uma série de cálculos numéricos foi realizada com diversos valores de $\tilde{\mu}$ (correspondente a variações na temperatura), a proporção $\tilde{K}_{33}^{-1} = K_{11}/K_{33} = 8$, e o parâmetro $\tilde{\nu} = 5$ fixados. Os valores escolhidos são grandes porque estabilizam a fase *single splay*, com base na análise do desenvolvimento em série de potências (subseção 6.2.3). Na figura 6.3, a linha vermelha sólida mostra o comprimento de onda em uma escala ideal (L) como função da temperatura ($\tilde{\mu}$). No ponto crítico, $\tilde{\mu}_c = 1$, o comprimento de onda é infinito; como $\tilde{\mu}$ decresce na fase N_S , o comprimento de onda diminui rapidamente, como esperado na Eq. (6.9). O comprimento de onda atinge um mínimo, e então a variação é invertida. Quando $\tilde{\mu}$ é maior e negativo, os domínios aumentam e as paredes se afastam.

Na figura 6.4, a linha vermelha sólida apresenta o resultado correspondente a densidade de energia livre média da estrutura *single splay*, com o comprimento de onda ideal L em função de $\tilde{\mu}$. No ponto crítico, a energia livre é zero, a energia livre da fase nemática uniforme. Como $\tilde{\mu}$ diminui, a energia livre torna-se mais negativa, e esse resultado pode ser comparado com estruturas alternativas.

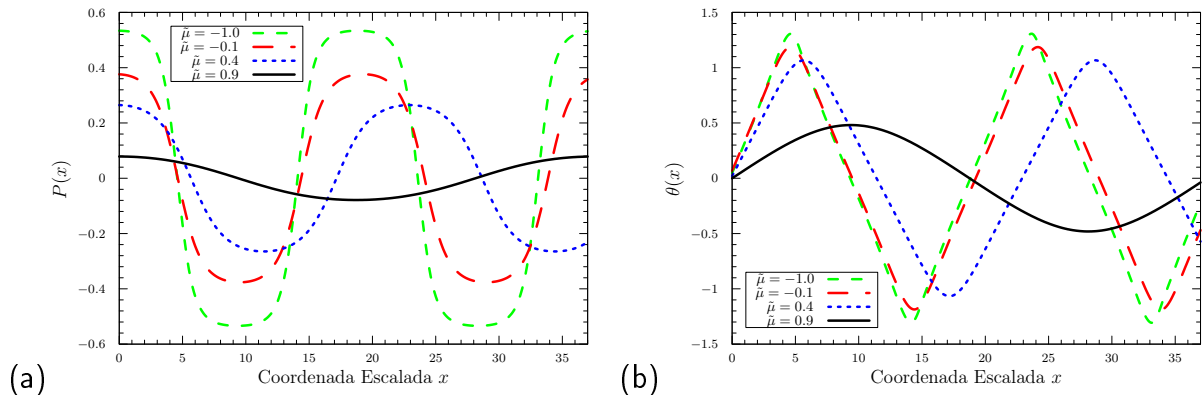


Figura 6.2: Resultados numéricos para (a) o parâmetro de ordem polar $P(x)$ e (b) a orientação do diretor $\theta(x)$, como função da coordenada escalada x , para diversos valores da temperatura escalada $\tilde{\mu}$, com os parâmetros fixados $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$.

6.3.2 *Double splay*

Para modelar a estrutura *double splay*, considera-se o diretor

$$\hat{\mathbf{n}}(x, y) = (n_x(x, y), n_y(x, y), [1 - n_x(x, y)^2 - n_y(x, y)^2]^{1/2}), \quad (6.19)$$

com o parâmetro de ordem polar $\mathbf{P}(x, y) = P(x, y)\hat{\mathbf{n}}(x, y)$. Insere-se essas expressões na Eq. (6.15), para obter a densidade de energia livre escalada em termos das três funções $n_x(x, y)$, $n_y(x, y)$, e $P(x, y)$. Então, minimiza-se a energia livre em relação a essas três funções, e o resultado são as três equações acopladas de Euler-Lagrange em duas dimensões³.

Para o conjunto de parâmetros energéticos $\tilde{\mu}$, $\tilde{\nu}$, e \tilde{K}_{33} , resolvem-se numericamente as equações de Euler-Lagrange em duas dimensões para o domínio quadrado $0 \leq x \leq L$, $0 \leq y \leq L$, com condições de contorno periódicas. As soluções das equações de Euler-Lagrange retornam a densidade de energia livre, são integradas sobre o domínio quadrático,

³Devido a grande extensão de tais equações, elas serão omitidas neste trabalho.

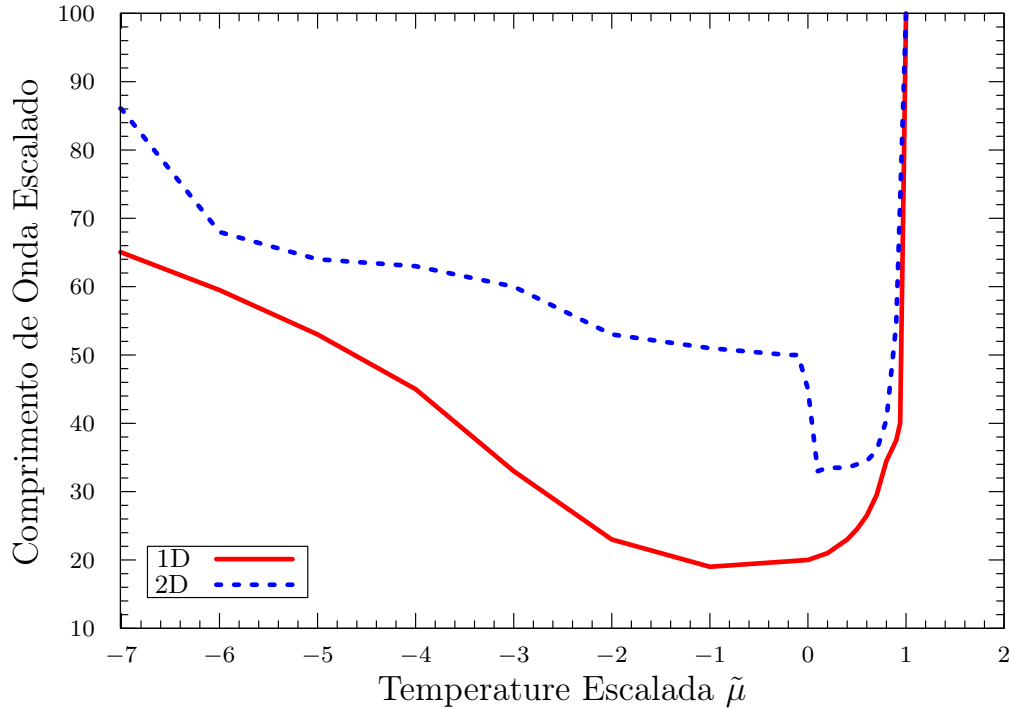


Figura 6.3: Comprimento de onda escalado em função da temperatura escalada $\tilde{\mu}$, para parâmetros $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$ fixados. A linha vermelha sólida indica a modulação *single splay*, enquanto a linha azul pontilhada representa a modulação *double splay*.

e divididas por L^2 de modo a se obter a densidade de energia livre média para determinado L . O cálculo é repetido para minimizar a densidade de energia livre média em relação a L . Dessa forma, obtêm-se o L ideal, as funções $n_x(x, y)$, $n_y(x, y)$, e $P(x, y)$ ideais, e logo a energia livre ideal para esse conjunto de parâmetros.

Os resultados numéricos demonstraram que a forma de $n_x(x, y)$, $n_y(x, y)$, e $P(x, y)$ alteram-se em função de $\tilde{\mu}$, igual ao caso da modulação *single splay*. Dois exemplos são apresentados na figura 6.5: (i) quando $\tilde{\mu}$ é levemente abaixo de 1 (T abaixo de T_c), esses gráficos são ondas senoidais, como adotado na subseção 6.2.2. (ii) Quando $\tilde{\mu}$ continua diminuindo (T distante de T_c), o sistema forma uma rede bem definida com domínios quadrados separados por paredes. Em cada domínio quadrado, $P(x, y)$ é aproximadamente uma constante positiva ou negativa, e o diretor deforma-se com *splay* apontando para cima ou para baixo. Dentro da parede, $P(x, y)$ muda de sinal e o diretor é aproximadamente

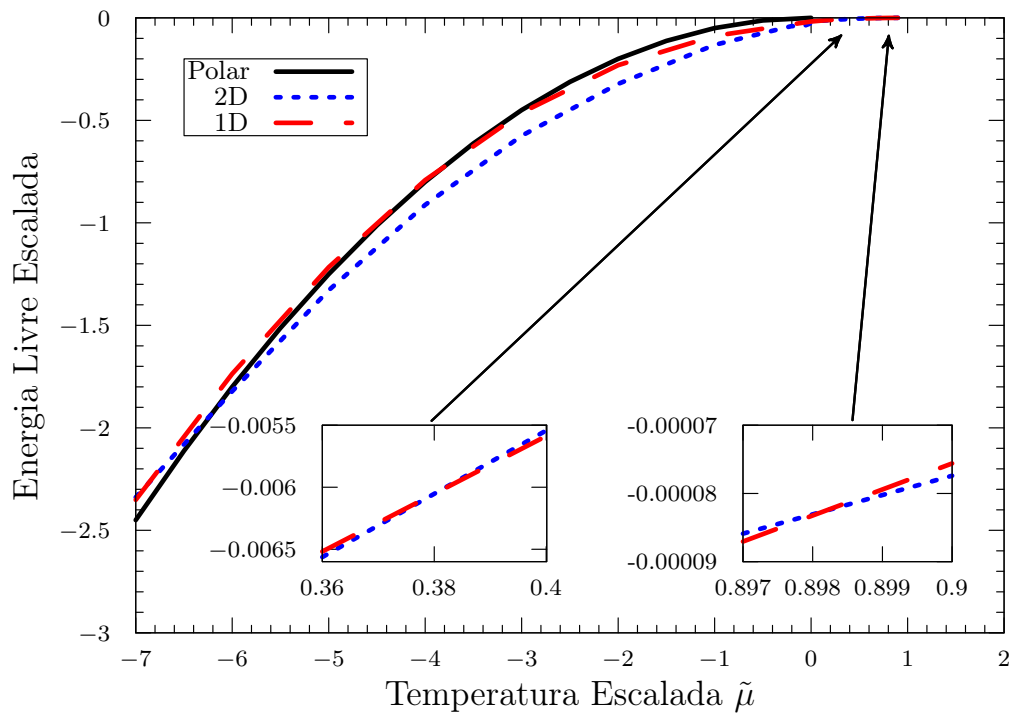


Figura 6.4: Energia livre escalada em função da temperatura escalada $\tilde{\mu}$, para parâmetros $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$ fixados. A linha vermelha tracejada representa a modulação *single splay*, a linha azul pontilhada a modulação *double splay*, e a linha preta sólida a fase polar. As áreas ampliadas mostram os pontos de cruzamento, com transições de primeira ordem entre *double splay* e *single splay*.

constante. A figura 6.6 resume a organização orientacional do diretor, resultado similar ao esperado para esta temperatura escalada, como ilustrado na figura 6.1-(b).

O comprimento de onda ainda muda em função de $\tilde{\mu}$, aproximadamente da mesma forma observada no caso da modulação *single splay*. Na figura 6.3, a linha azul pontilhada mostra o comprimento de onda escalado da estrutura *double splay*, para os parâmetros $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$ fixados. Esse comprimento de onda é infinito no ponto crítico $\tilde{\mu}_c = 1$, e diminui rapidamente quando $\tilde{\mu}$ decresce na fase N_S ; eventualmente atinge um mínimo, e então o efeito é revertido. O resultado numérico não é suave como no caso da modulação *single splay*, o que presumimos acontecer porque o algoritmo numérico apresenta dificuldades ao resolver as equações de Euler-Lagrange em duas dimensões.

A densidade de energia livre média da estrutura *double splay* em função de $\tilde{\mu}$ foi calculada. Os resultados são apresentados na figura 6.4 pela linha azul pontilhada, comparável com outras modulações.

6.3.3 Fase Polar Uniforme

Adicionalmente aos estados *single* e *double splay*, considera-se a possibilidade de uma fase polar uniforme, representada na figura 6.7. Nessa fase, o diretor \hat{n} é uniforme, e o parâmetro de ordem polar $\mathbf{P} = P\hat{n}$ é uniforme e não nulo. Como todos os gradientes desaparecem, a energia livre escalada (6.15) torna-se

$$\tilde{F} = \frac{1}{2}\tilde{\mu}P^2 + \frac{1}{4}\tilde{\nu}P^4.$$

A minimização em relação a P dado

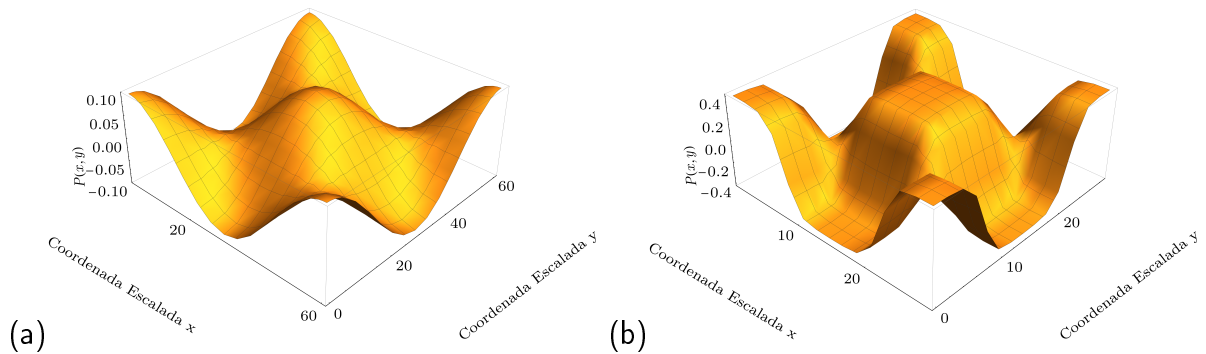


Figura 6.5: Resultados numéricos para o parâmetro de ordem polar $P(x, y)$ para os dois valores de temperatura escalada, (a) $\tilde{\mu} = 0.9$ e (b) $\tilde{\mu} = -0.1$. Em ambos os casos, $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$.

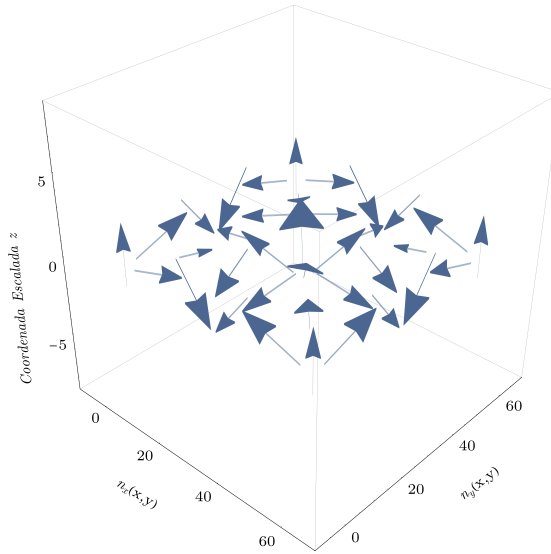


Figura 6.6: Resultados numéricos da distribuição do diretor, $n_x(x, y)$ e $n_y(x, y)$, quando $\tilde{\mu} = 0.9$, $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$.

$$P = \begin{cases} 0, & \text{para } \tilde{\mu} > 0, \\ (-\tilde{\mu}/\tilde{\nu})^{1/2}, & \text{para } \tilde{\mu} < 0, \end{cases} \quad (6.20)$$

retorna na energia livre, assim

$$\tilde{F} = \begin{cases} 0, & \text{para } \tilde{\mu} > 0, \\ -\tilde{\mu}^2/(4\tilde{\nu}), & \text{para } \tilde{\mu} < 0. \end{cases} \quad (6.21)$$

Essa energia livre é representada na figura 6.4 pela linha preta sólida. Não é necessário considerar essa fase na seção 6.2, quando observa-se o comportamento próximo ao ponto crítico, $\tilde{\mu}$ levemente abaixo de 1. Entretanto, agora, considera-se pois um grande intervalo de $\tilde{\mu}$ está sendo estudado; que, em baixas temperaturas corresponde a estados localizados profundamente na fase N_S .

6.3.4 Numericamente: *Single vs Double Splay*

Pode-se comparar as energias dos estados *single splay*, *double splay*, e polar uniforme. Na figura 6.4 todas as três energias livres são apresentadas em função de $\tilde{\mu}$, para $\tilde{\nu} = 5$ e $K_{11}/K_{33} = 8$ fixados. Mesmo com as curvas nas energias livres tão próximas, é possível observar algumas transições quando $\tilde{\mu}$ é reduzido. Abaixo do ponto crítico, $\tilde{\mu}$ levemente

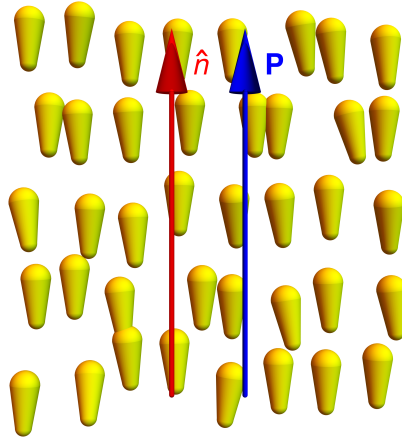


Figura 6.7: Representação esquemática da fase polar uniforme.

abaixo de 1, a estrutura *double splay* tem a energia livre mais baixa; resultado consistente com a expansão em série de potência, na seção 6.2. Em $\tilde{\mu} \approx 0.898$, a energia livre da estrutura *single splay* torna-se a mais baixa e, conseqüentemente, o sistema tem uma transição de primeira ordem a partir de uma modulação *double splay* para uma *single splay*. Entretanto, em $\tilde{\mu} \approx 0.38$, a energia livre da estrutura *double splay* torna-se a menor novamente, e o sistema tem uma transição de primeira ordem a partir da estrutura *single splay* de volta para a *double splay*. Assim, o estado *double splay* permanece estável sobre um largo intervalo de $\tilde{\mu}$. Finalmente, em $\tilde{\mu} \approx -6.2$, o sistema tem uma transição a partir do estado *double splay* para a fase polar uniforme.

Os cálculos foram repetidos para diferentes valores de K_{11}/K_{33} , e os resultados foram resumidos no diagrama de fase da figura 6.8. Para a razão K_{11}/K_{33} grande, o diagrama de fase mostra a mesma série de fases descrita anteriormente: A fase nemática uniforme para valores altos de $\tilde{\mu}$, uma transição para a modulação *double splay* no ponto crítico $\tilde{\mu}_c = 1$, um modesto intervalo de $\tilde{\mu}$ com a modulação *single splay*, e finalmente uma transição a baixa temperatura para a fase polar uniforme. Quando K_{11}/K_{33} diminui, o intervalo da estrutura *single splay* torna-se mais estreito e pode desaparecer. Portanto, as fases que podem ser observadas são: (i) a fase nemática uniforme; (ii) a estrutura *double splay*; (iii) a estrutura *single splay*; (iv) a fase polar uniforme. Esse resultado concorda com as especulações apresentadas na subseção 6.2.3, baseadas no desenvolvimento em série, que em alta ordem K_{11}/K_{33} auxilia na estabilização da estrutura *single splay* quando comparada com a estrutura *double splay*. Não foi determinado ainda como o diagrama de fase depende

do parâmetro $\tilde{\nu}$.

É possível perguntar por que o estado *single splay* ocorre em um estreito intervalo de $\tilde{\mu}$? Para responder a essa questão, calculam-se separadamente todos os diferentes termos da energia livre, e utilizam-se as soluções numéricas para os estados *single* e *double splay*. Numericamente, percebeu-se que o termo $\frac{1}{2}\kappa|\nabla\mathbf{P}|^2$ favorece a estrutura *single splay* quando comparado com a estrutura *double splay*. Como esse termo envolve a primeira derivada da ordem polar, e a ordem polar é acoplada com a distorção *splay* do diretor, esse termo é essencialmente uma segunda derivada do diretor. Por ser uma segunda derivada, é maior sempre que o comprimento de onda da modulação do diretor é pequena. Note que o intervalo de estabilidade para o estado *single splay* é aproximadamente o mesmo que a faixa de $\tilde{\mu}$, na qual o comprimento de onda é o menor. Consequentemente, especula-se que o comprimento de onda pequeno é responsável pelo estado *single splay*.

Uma perspectiva para a continuação deste trabalho seria relacionar a predição teórica apresentada neste capítulo com estudos experimentais na fase N_S , pois até o momento, estes reportam unicamente uma modulação na dimensão do diretor. Contudo, os experimentos realizados podem, na verdade, ter apresentado uma modulação em duas dimensões do

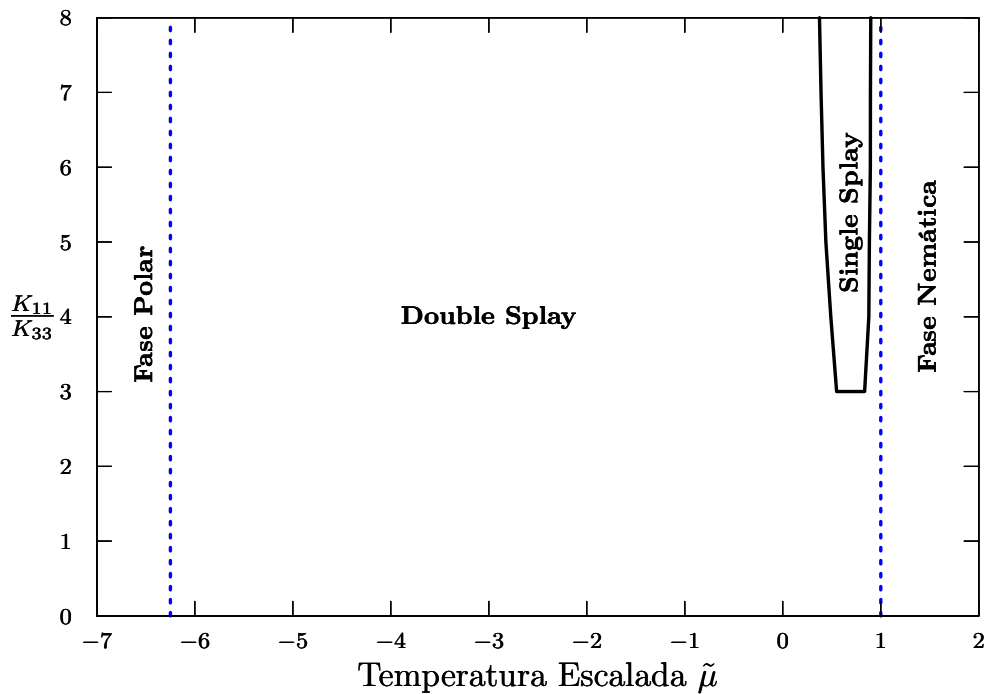


Figura 6.8: Diagrama de fase para o modelo estudado, em função da temperatura escalada $\tilde{\mu}$ e a razão K_{11}/K_{33} , com o parâmetro $\tilde{\nu} = 5$ fixado.

diretor, isso pode ter ocorrido, por exemplo, se o comprimento de onda modulado é maior do que (ou comparável) a espessura da amostra [65]. Portanto, as interfaces podem ter suprimido as modulações em uma direção, com isso, apenas a modulação perpendicular pode ter sido observada. Uma outra possibilidade é de que o experimento tenha sempre sido realizado em uma região que possui a estrutura em uma dimensão, o que não parece tão provável pelo estreito intervalo no qual o estado é observado (figura 6.8). Por último, podemos ainda considerar a possibilidade de que a densidade de energia livre apresentada na Eq. 6.1 não seja abrangente o suficiente. Talvez isso esteja relacionado ao conjunto de moléculas analisado, como no caso em que as moléculas apresentam ordem biaxial que favorece a distorção *splay* em uma direção.

Capítulo 7

Conclusões

Nesta tese, investigaram-se teoricamente diferentes ordens nemáticas. Primeiramente, descreveu-se a organização molecular da mesofase *twist-bend*, que pode ser realizada do ponto de vista elástico por meio da teoria elástica do contínuo construída para a mesofase nemática usual. Consideraram-se os elementos de simetria necessários na caracterização da estrutura helicoidal, onde usa-se o diretor nemático \hat{n} , a delta de Kronecker, e o tensor de Levi-Civita, como no caso usual, e adiciona-se o eixo helicoidal \mathbf{t} . De fato, os elementos essenciais à descrição da organização molecular do nemático permanecem. Assim, se $\mathbf{t} = 0$, retorna-se à energia livre desenvolvida para os nemáticos usuais.

Ainda analisando a densidade de energia livre estendida, percebeu-se que ao conectarmos dados conhecidos sobre o passo definido para um cristal líquido colestérico e o passo da fase nemática *twist-bend*, é possível comprovar que o modelo aqui apresentado prediz a estrutura nanométrica caracterizada no estado fundamental da mesofase *twist-bend*. Demonstrou-se, portanto, a habilidade do modelo em reproduzir características elementares a esta estrutura modulada. Em seguida, verificou-se situações que retratam algumas condições necessárias a obtenção de medidas experimentais, como o ancoramento na superfície da amostra. Por meio da energia de ancoramento, explorou-se a dependência do vetor de onda da mesofase nemática *twist-bend* com a espessura da amostra.

Na sequência, utilizou-se o método *coarse-grained* para aprimorar a densidade de energia livre estendida para estruturas moduladas. Semelhante ao caso dos colestéricos, nos concentramos na descrição mesoscópica do estado fundamental, ou seja, observou-se as distorções das pseudo-camadas. Assim, o diretor adicional \mathbf{t} foi relacionado às distorções macroscópicas mantendo informações provenientes do modelo microscópico. Desta forma, as constantes elásticas de Frank podem ainda ser estudadas por medidas acessíveis ao sis-

tema, por exemplo, os dados da compressibilidade do meio. Como realizado para fases colestéricas, o modelo prediz a compressão do sistema na presença das constantes elásticas além de permanecer válido no limite do colestérico. Portanto, calculou-se a compressibilidade por meio das informações experimentais encontradas na literatura e os valores observados são próximos das medições experimentais.

O estudo do campo magnético aplicado ao modelo *coarse-grained* finaliza esta etapa da investigação. O campo crítico encontrado é semelhante ao previamente utilizado na literatura e mantém a ordem de magnitude do experimentalmente medido.

O cálculo variacional foi outra ferramenta utilizada para explorar a densidade de energia livre estendida. Uma aproximação comum é realizada para observar o estado de mínima energia e as respectivas consequências. Assim, o problema é reduzido e é possível investigar a existência de mesofases moduladas. Em particular, observou-se a mesofase nemática *twist-bend* e uma estrutura modulada no plano, por vezes descrita como a fase nemática *splay-bend*.

Com isso, o modelo foi analisado em diferentes perspectivas e forneceu diversas informações novas, que, possivelmente, auxiliaram na compreensão de sistemas líquidos-cristalinos modulados espontaneamente. Esperamos que modelos teóricos, como o desenvolvido nesta tese, possibilitem novas descobertas e futuras aplicações nas novas e peculiares mesofases moduladas.

Uma nova vertente foi desenvolvida no último capítulo, trabalho desenvolvido durante o doutorado sanduíche. A recentemente encontrada fase nemática *splay*, foi investigada teoricamente por meio de um acoplamento simples entre a distorção *splay* e a ordem polar, a densidade de energia livre foi enriquecida e, desta forma, capaz de descrever o estado fundamental de uma modulação com *splay* espontâneo. Com uma energia livre semelhante a utilizada em outros trabalhos teóricos, encontrou-se que a modulação observada experimentalmente é mais provável que descreva uma estrutura *double splay* do que uma estrutura *single splay*. De fato, uma expansão em série de potências demonstrou que a energia livre é mais baixa na estrutura *double splay*, o que foi confirmado por cálculos numéricos. Observou-se, por meio de um diagrama de fase, que a estrutura *single splay* é uma modulação estável, contudo, somente ocorre em um estreito intervalo de temperatura. Assim, concluímos que serão necessárias mais investigações experimentais para a caracterização completa desta nova modulação e a consequente definição da organização molecular observada experimentalmente.

Referências Bibliográficas

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, 2 edition, 1993.
- [2] R. B. Meyer. Structural Problems in Liquid Crystal Physics. In R. Balian and G. Weill, editors, *Molecular Fluids (Les Houches Summer School in Theoretical Physics, 1973)*, pages 271–343. Gordon and Breach, New York, 1976.
- [3] M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de La Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, et al. Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis (4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: a twist-bend nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 84(3):031704, 2011.
- [4] Y. Wang, G. Singh, D. M. Agra-Kooijman, M. Gao, H. K. Bisoyi, C. Xue, M. R. Fisch, S. Kumar, and Q. Li. Room temperature heliconical twist-bend nematic liquid crystal. *CrystEngComm*, 17(14):2778–2782, 2015.
- [5] D. Chen, M. Nakata, R. Shao, M. R. Tuchband, M. Shuai, U. Baumeister, W. Weissflog, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, and N. A. Clark. Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen. *Phys. Rev. E*, 89(2):022506, 2014.
- [6] V. Borshch, Y.-K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jákli, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba, G. H. Mehl, and O. D. Lavrentovich. Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. *Nat. Commun.*, 4:2365, 2013.
- [7] I. Dozov. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. *EPL*, 56(2):247–253, 2001.

- [8] S. M. Shamid, S. Dhakal, and J. V. Selinger. Statistical mechanics of bend flexoelectricity and the twist-bend phase in bent-core liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 87(5):052503, 2013.
- [9] E. G. Virga. Double-well elastic theory for twist-bend nematic phases. *Phys. Rev. E*, 89(5):052502, 2014.
- [10] G. Barbero, L. R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, and I. Lelidis. Elastic continuum theory: Towards understanding of the twist-bend nematic phases. *Phys. Rev. E*, 92(3):030501, 2015.
- [11] A. Mertelj, L. Čmok, N. Sebastián, R. J. Mandle, R. R. Parker, A. C. Whitwood, J. W. Goodby, and M. Čopič. Splay Nematic Phase. *Physical Review X*, 8(4):041025, 2018.
- [12] G. Barbero and L. R. Evangelista. *An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals*. World Scientific Publishing Company, 2001.
- [13] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 2 edition, 1992.
- [14] A. Jákli and A. Saupe. *One- and Two-Dimensional Fluids: Properties of Smectic, Lamellar and Columnar Liquid Crystals*. Condensed Matter Physics. CRC Press, 2006.
- [15] Lev M Blinov. *Structure and properties of liquid crystals*, volume 123. Springer Science & Business Media, 2010.
- [16] R. J. Mandle. The dependency of twist-bend nematic liquid crystals on molecular structure: a progression from dimers to trimers, oligomers and polymers. *Soft Matter*, 12:7883–7901, 2016.
- [17] G. Barbero and L. R. Evangelista. *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. CRC press, 2005.
- [18] O. D. Lavrentovich, P. Pasini, C. Zannoni, and S. Zumer. *Defects in liquid crystals: Computer simulations, theory and experiments*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] K. Adlem, M. Čopič, G. R. Luckhurst, A. Mertelj, O. Parri, R. M. Richardson, B. D. Snow, B. A. Timimi, R. P. Tuffin, and D. Wilkes. Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants. *Phys. Rev. E*, 88(2):022503, 2013.

- [20] D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klittnick, Y. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, and N. A. Clark. Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 110(40):15931–15936, 2013.
- [21] R. S. Zola, G. Barbero, I. Lelidis, M. P. Rosseto, and L. R. Evangelista. A continuum description for cholesteric and nematic twist-bend phases based on symmetry considerations. *Liq. Cryst.*, 44(1):24–30, 2017.
- [22] R. S. Zola, R. R. Ribeiro de Almeida, G. Barbero, I. Lelidis, D. S. Dalcol, M. P. Rosseto, and L. R. Evangelista. Behaviour of twist-bend nematic structure under a uniform magnetic field. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 649(1):71–78, 2017.
- [23] J. A. Reyes, M. P. Rosseto, L. R. Evangelista, R. R. Ribeiro de Almeida, and R. S. Zola. Modulated phases as variational solutions in liquid-crystalline systems. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 657(1):72–80, 2017.
- [24] M. P. Rosseto, R. R. Ribeiro de Almeida, R. S. Zola, G. Barbero, I. Lelidis, and L. R. Evangelista. Nanometric pitch in modulated structures of twist-bend nematic liquid crystals. *J. Mol. Liq.*, 267:266–270, 2018.
- [25] P. K. Challa, V. Borshch, O. Parri, C. T. Imrie, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich, and A. Jákli. Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 89(6):060501, 2014.
- [26] C. T. Archbold, E. J. Davis, R. J. Mandle, S. J. Cowling, and J. W. Goodby. Chiral dopants and the twist-bend nematic phase—induction of novel mesomorphic behaviour in an apolar bimesogen. *Soft Matter*, 11(38):7547–7557, 2015.
- [27] C. Meyer, G. R. Luckhurst, and I. Dozov. The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB. *J. Mater. Chem. C*, 3(2):318–328, 2015.
- [28] N. Chaturvedi and R. D. Kamien. Mechanisms to splay-bend nematic phases. *Phys. Rev. E*, 100(2):022704, 2019.
- [29] K. Merkel, A. Kocot, C. Welch, and G. H. Mehl. Soft modes of the dielectric response in the twist–bend nematic phase and identification of the transition to a nematic splay bend phase in the cbc7cb dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:22839–22848, 2019.

- [30] J. W. Emsley, M. Lelli, G. R. Luckhurst, and H. Zimmermann. ^{13}C nmr study of the director distribution adopted by the modulated nematic phases formed by liquid-crystal dimers with odd numbers of atoms in their spacers. *Phys. Rev. E*, 96:062702, 2017.
- [31] R. J. Mandle and A. Mertelj. Orientational order in the splay nematic ground state. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21(34):18769–18772, 2019.
- [32] P. L. M. Connor and R. J. Mandle. Chemically induced splay nematic phase with micron scale periodicity. *Soft Matter*, 16(2):324–329, 2020.
- [33] M. Čopič and A. Mertelj. Q-tensor model of twist-bend and splay nematic phases. *Phys. Rev. E*, 101(2):022704, 2020.
- [34] S. Dhakal and J. V. Selinger. Statistical mechanics of splay flexoelectricity in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 81:031704, 2010.
- [35] F. C. Frank. I. liquid crystals. on the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, 25:19–28, 1958.
- [36] C. W. Oseen. The theory of liquid crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 29:883–899, 1933.
- [37] R. Memmer. Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: a computer simulation study. *Liq. Cryst.*, 29(4):483–496, 2002.
- [38] C. Meyer, G. R. Luckhurst, and I. Dozov. Flexoelectrically Driven Electroclinic Effect in the Twist-Bend Nematic Phase of Achiral Molecules with Bent Shapes. *Phys. Rev. Lett.*, 111(6):067801, 2013.
- [39] N. Vaupotič, S. Curk, M. A. Osipov, M. Čepič, H. Takezoe, and E. Gorecka. Short-range smectic fluctuations and the flexoelectric model of modulated nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 93(2):022704, 2016.
- [40] C. Meyer and I. Dozov. Local distortion energy and coarse-grained elasticity of the twist-bend nematic phase. *Soft Matter*, 12(2):574–580, 2016.
- [41] E. Gorecka, N. Vaupotič, A. Zep, D. Pocięcha, J. Yoshioka, J. Yamamoto, and H. Takezoe. A Twist-Bend Nematic (NTB) Phase of Chiral Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54(35):10155–10159, 2015.

- [42] Y. Wang, Z.-G. Zheng, H. K. Bisoyi, K. G. Gutierrez-Cuevas, L. Wang, R. S. Zola, and Q. Li. Thermally reversible full color selective reflection in a self-organized helical superstructure enabled by a bent-core oligomesogen exhibiting a twist-bend nematic phase. *Mater. Horiz.*, 3:442–446, 2016.
- [43] R. B. Meyer. Piezoelectric Effects in Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 22(18):918–921, 1969.
- [44] P. A. Henderson and C. T. Imrie. Methylene-linked liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. *Liq. Cryst.*, 38(11-12):1407–1414, 2011.
- [45] R. R. Ribeiro de Almeida, C. Zhang, O. Parri, S. N. Sprunt, and A. Jákli. Nanostructure and dielectric properties of a twist-bend nematic liquid crystal mixture. *Liq. Cryst.*, 41(11):1661–1667, 2014.
- [46] G. Barbero, L. R. Evangelista, and I. Lelidis. Spontaneous periodic distortions in nematic liquid crystals: Dependence on the tilt angle. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 67:051708, 2003.
- [47] T. C. Lubensky. Hydrodynamics of cholesteric liquid crystals. *Phys. Rev. A*, 6(1):452, 1972.
- [48] L. Radzihovsky and T. C. Lubensky. Nonlinear smectic elasticity of helical state in cholesteric liquid crystals and helimagnets. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 83(5):051701, 2011.
- [49] S. V. Shiyonovskii, P. S. Simonário, and E. G. Virga. Coarse-graining elastic theory for twist-bend nematic phases. *Liq. Cryst.*, 44(1):31–44, 2017.
- [50] Z. Parsouzi, S. M. Shamid, V. Borshch, P. K. Challa, A. R. Baldwin, M. G. Tamba, C. Welch, G. H. Mehl, J. T. Gleeson, A. Jákli, O. D. Lavrentovich, D. W. Allender, J. V. Selinger, and S. Sprunt. Fluctuation modes of a twist-bend nematic liquid crystal. *Phys. Rev. X*, 6:021041, 2016.
- [51] M. P. Rosseto, L. R. Evangelista, P. S. Simonário, and R. S. Zola. Coarse-grained model of the nematic twist-bend phase from a stable state elastic energy. *Phys. Rev. E*, 101:012702, 2020.
- [52] E. I. Kats. Spontaneous chiral symmetry breaking in liquid crystals. *Low Temp. Phys.*, 43(1):5–7, 2017.

- [53] A. G. Vanakaras and D. J. Photinos. A molecular theory of nematic–nematic phase transitions in mesogenic dimers. *Soft Matter*, 12:2208–2220, 2016.
- [54] R. R. Ribeiro de Almeida, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, R. S. Zola, and A. Jákli. Electrical transport properties and fractional dynamics of twist-bend nematic liquid crystal phase. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, 70:248–256, 2019.
- [55] I. Dozov and C. Meyer. Analogy between the twist-bend nematic and the smectic A phases and coarse-grained description of the macroscopic NTB properties. *Liq. Cryst.*, 44(1):4–23, 2017.
- [56] S. M. Salili, C. Kim, S. Sprunt, J. T. Gleeson, O. Parri, and A. Jákli. Flow properties of a twist-bend nematic liquid crystal. *RSC Adv.*, 4(101):57419–57423, 2014.
- [57] C.-J. Yun, M. R. Vengatesan, J. K. Vij, and J.-K. Song. Hierarchical elasticity of bimesogenic liquid crystals with twist-bend nematic phase. *Appl. Phys. Lett.*, 106(17):173102, 2015.
- [58] C. Zhu, M. R. Tuchband, A. Young, M. Shuai, A. Scarbrough, D. M. Walba, J. E. Maclennan, C. Wang, A. Hexemer, and N. A. Clark. Resonant carbon k-edge soft x-ray scattering from lattice-free heliconical molecular ordering: soft dilative elasticity of the twist-bend liquid crystal phase. *Phys. Rev. Lett.*, 116(14):147803, 2016.
- [59] C. Meyer. Nematic twist-bend phase under external constraints. *Liq. Cryst.*, 43(13-15):2144–2162, 2016.
- [60] O. D. Lavrentovich and D.-K. Yang. Cholesteric cellular patterns with electric-field-controlled line tension. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 57(6):R6269, 1998.
- [61] G. Durand. Recent advances in nematic and smectic a anchoring on amorphous solid surfaces. *Liq. Cryst.*, 14(1):159–168, 1993.
- [62] C. Lanczos. *The Variational Principles of Mechanics*. Dover Books On Physics. Dover Publications, 1986.
- [63] I.M. Gelfand and S.V. Fomin. *Calculus of Variations*. Dover Books on Mathematics. Dover Publications, 2012.

- [64] J. V. Selinger. Interpretation of saddle-splay and the Oseen-Frank free energy in liquid crystals. *Liq. Cryst. Rev.*, 6(2):129–142, 2018.
- [65] M. P. Rosseto and J. V. Selinger. Theory of the splay nematic phase: Single versus double splay. *Phys. Rev. E*, 101:052707, 2020.
- [66] N. Sebastián, L. Cmok, R. J. Mandle, M. R. de la Fuente, I. Drevenšek Olenik, M. Čopič, and A. Mertelj. Ferroelectric-Ferroelastic Phase Transition in a Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 124(3):037801, 2020.
- [67] J. V. Selinger. *Introduction to the Theory of Soft Matter: From Ideal Gases to Liquid Crystals*. Soft and Biological Matter. Springer International Publishing, 2015.
- [68] G. Barbero and I. Lelidis. Fourth-order nematic elasticity and modulated nematic phases: a poor man’s approach. *Liq. Cryst.*, 46(4):535–542, 2019.
- [69] A. Jákli, O. D. Lavrentovich, and J. V. Selinger. Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 90(4):045004, 2018.
- [70] J. V. Selinger, Z.-G. Wang, R. F. Bruinsma, and C. M. Knobler. Chiral Symmetry Breaking in Langmuir Monolayers and Smectic Films. *Phys. Rev. Lett.*, 70(8):1139–1142, 1993.