

Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Bergerson Van Hallen Vieira da Silva

Descrição contínua dos efeitos de superfície e  
elasticidade de segunda ordem em sistemas  
confinados

Maringá  
2014

---

BERGERSON VAN HALLEN VIEIRA DA SILVA

# Descrição contínua dos efeitos de superfície e elasticidade de segunda ordem em sistemas confinados

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Bacharelado em Física sob a orientação do Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.

Maringá  
2014

---

BERGERSON VAN HALLEN VIEIRA DA SILVA

## Descrição contínua dos efeitos de superfície e elasticidade de segunda ordem em sistemas confinados

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Bacharelado em Física.

### **BANCA EXAMINADORA:**

.....  
Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista  
(Orientador)  
(Universidade Estadual de Maringá - UEM)

.....  
Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza  
(Co-orientador)  
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Apucarana - UTFPR)

.....  
Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes  
(Universidade Estadual de Maringá - UEM)

.....  
Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira  
(Universidade Estadual de Maringá - UEM)

Maringá, 12 de novembro de 2014

---

# Agradecimentos

Neste trabalho deixo claro minha enorme gratidão pelas pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram nessa pequena trajetória que fiz até aqui. Em especial, agradeço aos professores Rodolfo Teixeira de Souza e Luiz Roberto Evangelista pelas longas conversas e discussões sobre este trabalho.

Agradeço também ao meu amigo Gustavo Amaral, pela contribuição por meio da confecção das figuras e pelos seus questionamentos sobre este trabalho. Com seu apoio nas figuras, o trabalho ganhou muito em clareza.

E por último, sem listar nomes para não esquecer de ninguém, agradeço aos meus familiares e amigos do meio acadêmico e de longas datas pelo apoio, paciência e compreensão.

## Resumo

No presente trabalho trataremos de investigar a orientação molecular dos cristais líquidos nemáticos. A descrição dessa orientação se vale de um estudo da teoria elástica para o contínuo, por meio de uma abordagem de cálculo variacional na determinação do estado de equilíbrio do sistema. A presente abordagem está dedicada principalmente aos efeitos de superfície em um sistema líquido-cristalino na fase nemática, mas também enfatizará a formulação de vários problemas envolvendo sistemas confinados em matéria condensada. O estudo pode ser de interesse tecnológico, pois abrange várias aplicações tecnológicas, tais como displays (TVs, telas de telefone celular, relógios, calculadoras) e outros dispositivos eletrônicos de uso diário cujo funcionamento depende crucialmente da orientação das moléculas de cristal líquido com os quais são fabricados.

No terceiro capítulo deste trabalho, o foco da nossa análise é a construção detalhada da energia livre dos cristais líquidos nemáticos por meio do estudo das constantes elásticas após apresentarmos algumas das principais características do cristais líquidos. Tal análise e construção detalhada da energia livre é devido ao suporte demonstrado no apêndice deste trabalho. Ressaltamos as aplicações da teoria elástica à problemas de certa relevância, como por exemplo, a célula híbrida e as descontinuidades de subsuperfícies em amostras nemáticas. Na célula híbrida, o resultado para a transição de fase em uma amostra nemática, é descrito pelo expoente  $\beta$ , análogo ao expoente de transição de fase de segunda ordem, predito pelas teorias de campo médio. Por último, apresentamos alguns resultados de descontinuidades no caso em que uma amostra nemática é confinada em cavidade cilíndrica.

**Palavras-chave:** Cálculo variacional, efeitos de superfície, célula híbrida.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Cálculo Variacional</b>	<b>10</b>
2.1	A integral definida . . . . .	10
2.2	O valor estacionário de uma função . . . . .	11
2.2.1	A segunda variação de uma função . . . . .	12
2.2.2	Valores estacionários e valores de extremos . . . . .	12
2.3	O valor estacionário de uma integral definida . . . . .	12
2.3.1	As propriedades comutativas do processo de variação ( $\delta$ ) . . . . .	13
2.3.2	A equação diferencial de Euler-Lagrange . . . . .	14
2.3.3	Equação de Euler - Lagrange de segunda ordem . . . . .	16
2.4	O problema Tautocrônico e o problema da Braquistócrona . . . . .	17
2.5	O problema da barra de elástico . . . . .	24
2.5.1	Condições estabelecidas na barra de elástico . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Propriedade dos cristais líquidos</b>	<b>29</b>
3.1	Descrição geral das fases . . . . .	29
3.2	Mesofases dos cristais líquidos . . . . .	31
3.2.1	Classe termotrópica . . . . .	31
3.2.2	Classe liotrópica . . . . .	33
3.3	Ordem orientacional em meios nemáticos . . . . .	35
3.3.1	Parâmetro de ordem escalar microscópico . . . . .	36
3.3.2	Parâmetro de ordem macroscópico . . . . .	38
3.4	Densidade de energia elástica de Frank . . . . .	40
3.5	Densidade de energia elástica - modelo de Nehring e Saupe . . . . .	47
3.6	Métodos de equilíbrio para sistemas líquido-cristalinos. Abordagem variacional aplicada aos nemáticos . . . . .	50
3.6.1	Ancoramento . . . . .	52
3.6.2	Ancoramento forte . . . . .	53
3.6.3	Ancoramento fraco . . . . .	55

<b>4</b>	<b>Aplicações da teoria de elasticidade</b>	<b>59</b>
4.1	Problemas variacionais . . . . .	59
4.1.1	Problemas variacionais bem-postos . . . . .	59
4.1.2	Problemas variacionais mal-postos . . . . .	61
4.2	Célula nemática híbrida . . . . .	64
4.2.1	Célula nemática pré-inclinada: ancoramento fraco . . . . .	66
4.2.2	Alinhamento da célula nemática híbrida . . . . .	68
4.3	Deformações de subsuperfícies em nemáticos . . . . .	73
4.3.1	Significado físico para as soluções descontínuas . . . . .	76
4.3.2	Influência do termo $K_{13}$ na orientação dos nemáticos . . . . .	80
4.3.3	Descontinuidades de subsuperfícies em amostras nemáticas cilíndricas	85
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>93</b>
<b>A</b>	<b>Representação tensorial - breve introdução</b>	<b>95</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O cálculo variacional é uma das principais ferramentas utilizadas até hoje nos estudos de sistemas líquido-cristalinos. Sua importância matemática está firmemente ancorada na liberdade de escolha das coordenadas apropriadas para o nosso problema, o que facilita as formulações das equações diferenciais do sistema em estudo bem como suas soluções. Assim, uma beleza particular do cálculo variacional está caracterizada pelo fornecimento automático do número de condições de contorno adequado para poder solucionar as equações diferenciais do sistema em estudo. Seu desenvolvimento iniciou-se em 1696 quando Johann Bernoulli (1667-1748) propôs e resolveu o problema hoje conhecido como problema da Braquistócrona que posteriormente foi aperfeiçoado por Leonhard Euler (1707-1783) [1]. Euler com seu método obteve bastante êxito no aperfeiçoamento do trabalho de Bernoulli ao descobrir uma equação diferencial, a partir da integral definida do problema, hoje chamada de equação de Euler. Contudo, com o passar do tempo outros matemáticos começaram a sugerir problemas mais complicados e o método de Euler já não era mais eficaz. Então, em 1762 e 1770, Joseph-Louis Lagrange (1736-1813) publicou um método analítico que permitia deduzir, de fato, a equação diferencial das curvas que minimizam as integrais de problemas mais elaborados. Esse método de Lagrange trocava a função  $y(x)$ , presente nas integrais definidas a serem minimizadas, pela função  $y(x) + \delta y(x)$ . Euler passou a adotar o método de Lagrange e chamou de  $\delta y(x)$  de variação da função  $y(x)$ , levando em conta também na sua equação diferencial, corrigida para equação de Euler-Lagrange [2].

Os cristais líquidos apresentam características semelhantes ao mesmo tempo a de um sólido cristalino e de fluidos. São classificados em mesofases essencialmente pela sua simetria e grau de ordenamento. Essas mesofases são caracterizadas pelos graus de liberdades que as moléculas de cristais líquidos apresentam por meio da simetria de translação e rotação. Assim, quando é verificado um aumento ou diminuição nos graus de liberdade das moléculas do sistema líquido-cristalino, existe o que chamamos de transições de fases dos cristais líquidos. Portanto, podemos ter dois tipos de sistemas líquido-cristalinos: os sistemas líquido-cristalinos (ou os cristais líquidos) termotrópicos e sistemas líquido-cristalinos liotrópicos. As descrições gerais das fases e também da ordem orientacional dos cristais líquidos em meios nemáticos são tratadas aqui de maneira geral, de modo a permitir o equacionamento correto dos problemas a serem afrontados.

A teoria elástica para o contínuo nos cristais líquidos foi introduzida por Frederick Charles Frank na Inglaterra: a energia elástica ocupa um papel de destaque em seu trabalho. Esta teoria de Frank também é utilizada para descrever a orientação molecular dos cristais líquidos nemáticos. A construção da energia elástica dos nemáticos é detalhada, permitindo-se a ênfase nas constantes elásticas resultantes. No caso da teoria elástica de Frank há ausência de uma constante elástica ( $K_{13}$ ) ligada a parâmetros de superfície dos cristais líquidos, desencadeando assim a necessidade de uma nova teoria, a teoria elástica de Nehring-Saupe, que leva em conta (prevê a existência de uma) tal constante elástica.

As investigações feitas em sistemas líquido-cristalinos na fase nemática abordam uma teoria elástica para o contínuo que se vale de um princípio variacional para podermos determinar o estado de equilíbrio do sistema. Por outro lado, as descrições no contínuo de sistemas confinados são caracterizadas por densidades de energia no volume ou densidades de lagrangiana cujos parâmetros de acoplamento podem variar nas vizinhanças das superfícies que limitam a amostra. A variação espacial desses parâmetros pode ser a responsável pela origem de termos de superfície que dependem da primeira derivada espacial do campo nos contornos. Esses termos devem ser adicionados à energia total da amostra, levando, então, a um problema variacional mal-posto. A prescrição para restaurar o problema variacional bem-posto é a de adicionar à densidade de energia no volume outros termos que dependam de derivadas de ordem mais alta no campo. Esse procedimento implica considerar, também, a existência de novos parâmetros de acoplamento cujo significado físico não é claro. Para evitar essa situação conflitante, uma densidade de energia de superfície efetiva deve ser introduzida. Este mesmo problema para sistemas confinados pode ser estendido para a formulação em três dimensões.

No capítulo seguinte, estudaremos o princípio variacional e alguns de seus problemas clássicos, no terceiro capítulo apresentamos as propriedades dos cristais líquidos, com foco na construção das energias elásticas de Frank e Nehring e Saupe. Já no quarto capítulo, ressaltamos o uso que se fará da teoria da elasticidade por meio de uma abordagem variacional a problemas concretos de sistemas confinados, como é o caso do alinhamento da célula híbrida à encargo do ancoramento fraco nos contornos de uma amostra nemática e também no caso de sistemas líquido-cristalinos contendo descontinuidades de subsuperfícies.

# Capítulo 2

## Cálculo Variacional

Apresentaremos neste capítulo, uma introdução ao cálculo das variações, com uma breve apresentação de sua formulação e as investigações de funcionais. Serão mostrados problemas na qual a aplicação do cálculo variacional é indispensável, bem como o problema da Braquistócrona. Atribuiremos bastante atenção também ao exemplo do elástico suspenso pelas suas extremidades, o que nos remete a aplicações diretas ao estudo dos cristais líquidos.

### 2.1 A integral definida

O cálculo variacional visa fundamentalmente investigar máximos e mínimos dos funcionais e se assemelha bastante a investigação de máximos e mínimos de funções do cálculo ordinário. Um funcional é uma expressão que se baseia e depende de funções que o extremizam. Por exemplo, para encontrar os valores de máximo e de mínimo de uma  $f(x)$ , devemos derivá-la e igualá-la a zero, ou seja,  $f'(x) = 0$ . Os valores de  $x$  encontrados podem corresponder a pontos de máximo, de mínimo, ou ainda, a pontos de inflexão com uma tangente horizontal.

Em um problema físico na qual investiga-se os valores de mínimo da função  $f(x)$ , temos que  $f'(x) = 0$  é uma condição necessária (mas não suficiente) para obter um ponto de mínimo [3]. Para o cálculo variacional, dizemos que é feita estacionária uma certa quantidade (minimizada) e esta certa quantidade feita estacionária é uma integral do tipo

$$I = \int_{x_1}^{x_2} F(y, y'; x) dx, \quad (2.1)$$

a qual  $I$  caracteriza o funcional que depende da função  $F$ , descrita pelas variáveis dependentes  $(y, y')$  e variável dependente  $x$ , sendo assim, temos

$$y' = \frac{dy}{dx},$$

e o problema pode ser: dados pontos  $(x_1, y_1)$  e  $(x_2, y_2)$  em um plano  $(x, y)$  e a função  $F(x, y, y')$  encontre a curva  $y = y(x)$  (passando através dos pontos citados) que torna a

integral  $I$  com o menor valor possível. A expressão  $I$  é dito funcional para nosso problema. Este é um exemplo em que podemos encontrar a menor curva possível que pode ligar dois pontos  $(x_1, y_1)$  e  $(x_2, y_2)$  em um certo plano. Para outros tipos de superfícies, tais como, superfícies cilíndricas cônicas ou esféricas, tal curva é chamada de geodésica.

Definimos matematicamente esses nossos objetivos em encontrar valores de pontos de máximo ou de mínimo como problemas de extremos. Exemplificando:

**Problemas de mínimo:** menor caminho possível ou menor tempo possível entre dois pontos, ambos pontos fixos.

**Problemas de máximo:** maior volume de uma caixa, dado certa área de material ou maior área possível que se possa fazer com uma corda com comprimento fixo.

## 2.2 O valor estacionário de uma função

O nome "variacional" significa uma mudança infinitesimal, em analogia ao processo de derivação do cálculo ordinário, mas imposta por todas as variáveis de uma função. Para este processo de variação de uma certa função, Joseph-Louis Lagrange com uma engenhosa idéia, introduziu o símbolo  $\delta$  que enfatizava a característica virtual de mudança. Assim, em problemas envolvendo a variação de integrais definidas, ambos os tipos, variação infinitesimal e variação virtual, devem ser consideradas simultaneamente.

Consideramos uma função com número arbitrário de variáveis dependentes  $F(u_1, u_2, \dots, u_n)$  sendo  $F$  contínua e diferenciável em relação às variáveis  $u_k$ , podemos escrever a variação virtual infinitesimal de nossas coordenadas na forma  $\delta u_1, \delta u_2, \dots, \delta u_n$  levando-nos a:

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial u_1} \delta u_1 + \frac{\partial F}{\partial u_2} \delta u_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial u_n} \delta u_n, \quad (2.2)$$

e a taxa finita de quantidades infinitesimais

$$\delta u_1 = \epsilon a_1, \quad \delta u_2 = \epsilon a_2, \quad \dots, \quad \delta u_n = \epsilon a_n, \quad (2.3)$$

em que  $a_1, a_2, \dots, a_n$  denotam o cosseno da direção da variação virtual, enquanto  $\epsilon$  é um parâmetro que tende a zero. Dados cossenos das direções das variações virtuais podemos, proceder com os cálculos em uma direção qualquer na qual as direções  $a_k$  são ditas arbitrárias e assim

$$\frac{\partial F}{\partial u_k} = 0 \quad \text{e} \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (2.4)$$

Se a equação acima for satisfeita,  $F$  terá um valor estacionário. A condição necessária e suficiente de uma função  $F$  com  $n$  variáveis de ter um valor estacionário em um certo ponto  $P$ , é de as  $n$  derivadas parciais de  $F$  em relação a todas as  $n$  variáveis tenderem a zero neste ponto  $P$ .

### 2.2.1 A segunda variação de uma função

Após satisfazer as condições para um valor estacionário, o outro critério para se ter um extremo, dependerá do sinal da segunda variação. Para podermos afirmar que a função minimizante é solução única, devemos analisar a segunda variação desta função na qual deva ser maior que zero, caracterizando-se então, um mínimo. Se o sinal da segunda variação é positivo para alguns deslocamentos e negativos para outros, então o valor estacionário de uma função não conduz para um valor de extremos, logo devemos ter

$$\delta^2 F > 0. \tag{2.5}$$

### 2.2.2 Valores estacionários e valores de extremos

Devemos ter em mente a diferença entre valores estacionários e valores de extremos. Um valor estacionário requer exclusivamente uma tendência a zero da primeira variação de uma função e sem nenhuma restrição na segunda variação desta função. Por outro lado, os valores de extremos requerem também uma tendência da primeira variação de uma função a zero, mas em conjunto com as condições na segunda variação desta função.

## 2.3 O valor estacionário de uma integral definida

A análise de problemas de movimento envolvem um tipo especial de problemas de extremos: o valor estacionário de uma integral definida. O problema de minimização de uma integral definida que contenha uma função desconhecida e sua derivada pode ser reduzida ao problema elementar de minimização de uma função de muitas variáveis.

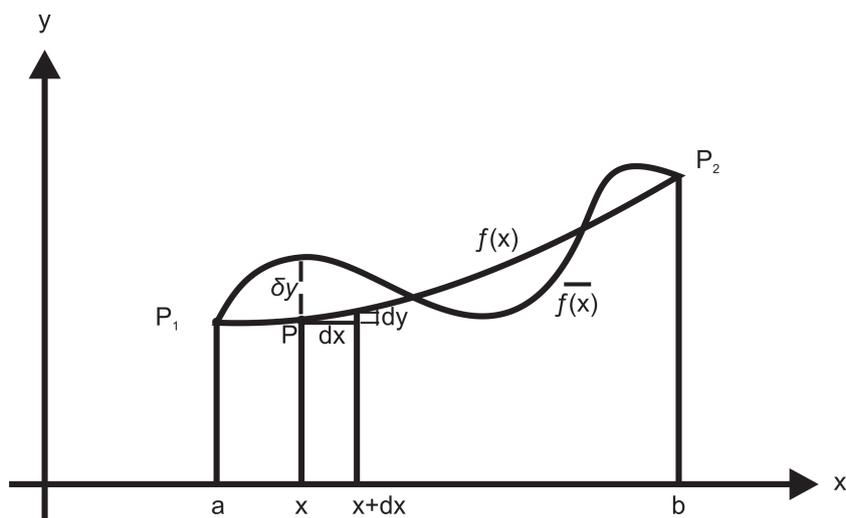


Figura 2.1: Variação da função  $f(x)$

Lagrange realizou o problema da minimização da integral definida de uma maneira direta a qual considerou uma função  $y = f(x)$ , que fornecia um valor estacionário para integral descrita na equação (2.1) [2]. Para poder provar este valor estacionário (veja Fig.(2.1)), Lagrange avaliou na mesma integral uma leve modificação da função  $y = f(x)$  e demonstrou que a taxa de variação na integral devida a variação na função era igual a zero. Modificando a função  $f(x)$  podemos escreve-la como

$$\overline{f(x)} = f(x) + \epsilon\phi(x), \quad (2.6)$$

em que  $\phi(x)$  é uma nova função arbitrária e satisfaz as mesmas condições de continuidade como  $\overline{f(x)}$ . Assim  $\phi(x)$  também é uma função contínua e diferenciável. Utilizando o parâmetro variável  $\epsilon$ , temos em nosso poder a modificação da função  $f(x)$ , feita por pequenas quantidades arbitrárias.

Agora comparamos os valores da função modificada  $\overline{f(x)}$  com os valores da função original em um certo ponto definido da variável independente  $x$ , formando assim, a diferença entre as funções  $\overline{f(x)}$  e  $f(x)$ . Esta diferença é chamada "variação" da função  $f(x)$ , e é denotada por  $\delta y$

$$\delta y = \overline{f(x)} - f(x) = \epsilon\phi(x). \quad (2.7)$$

A variação de uma função é caracterizada por dois fundamentais recursos, a saber: uma mudança infinitesimal em que o parâmetro  $\epsilon$  tende a zero; e uma mudança virtual a qual é feita uma mudança de maneira totalmente arbitrária. Logo,  $\phi(x)$  é uma função escolhida arbitrariamente a qual as condições de continuidade são satisfeitas.

Nos deparamos com uma diferença fundamental entre  $\delta y$  e  $dy$ . Ambas são variações infinitesimais da função  $y$ . No entanto  $dy$  refere-se a uma mudança infinitesimal causada pela mudança infinitesimal da variável independente  $dx$ , enquanto  $\delta y$  é uma mudança infinitesimal de  $y$  a qual produz uma nova função  $y + \delta y$ . Lembrando que a variação de  $x$  não serve para o propósito ( $\delta x = 0$ ). Isto resulta em  $f(a)$  e  $f(b)$  fixos, logo

$$[\delta f(x)]_{x=a} = 0 \quad \text{e} \quad [\delta f(x)]_{x=b} = 0, \quad (2.8)$$

concluindo-se assim, que há apenas uma "variação entre os limites definidos".

### 2.3.1 As propriedades comutativas do processo de variação ( $\delta$ )

Podemos derivar  $\overline{f(x)}$  e sua função  $f(x)$ , e subtraí-las, definindo como a "variação das derivadas". Anteriormente tínhamos a "derivada da variação", e agora utilizando a equação (2.7) temos que

$$\frac{d}{dx} \delta y = \frac{d}{dx} [\overline{f(x)} - f(x)] = \frac{d}{dx} \epsilon\phi(x) = \epsilon\phi'(x), \quad (2.9)$$

no entanto, temos o caso em que chamamos de "a variação das derivadas", utilizando a equação (2.6) obtemos

$$\delta \frac{d}{dx} f(x) = [\overline{f'(x)} - f'(x)] = [y' + \epsilon \phi'(x)] - y' = \epsilon \phi'(x), \quad (2.10)$$

logo, concluímos que

$$\frac{d}{dx} \delta y = \delta \frac{dy}{dx}. \quad (2.11)$$

De maneira similar, podemos ter a variação de uma integral definida

$$\delta \int_a^b F(x) dx = \int_a^b \overline{F(x)} dx - \int_a^b F(x) dx = \int_a^b [\overline{F(x)} - F(x)] dx = \int_a^b \delta F(x) dx, \quad (2.12)$$

concluindo que a variação da integral definida é igual a integral definida da variação.

### 2.3.2 A equação diferencial de Euler-Lagrange

Dada uma integral definida com as seguintes condições de contorno

$$f(a) = \alpha \text{ e } f(b) = \beta, \quad (2.13)$$

queremos encontrar o valor estacionário desta integral

$$I = \int_a^b F(y, y'; x) dx, \quad (2.14)$$

que pode ser ilustrada como segue a Fig. (2.2).

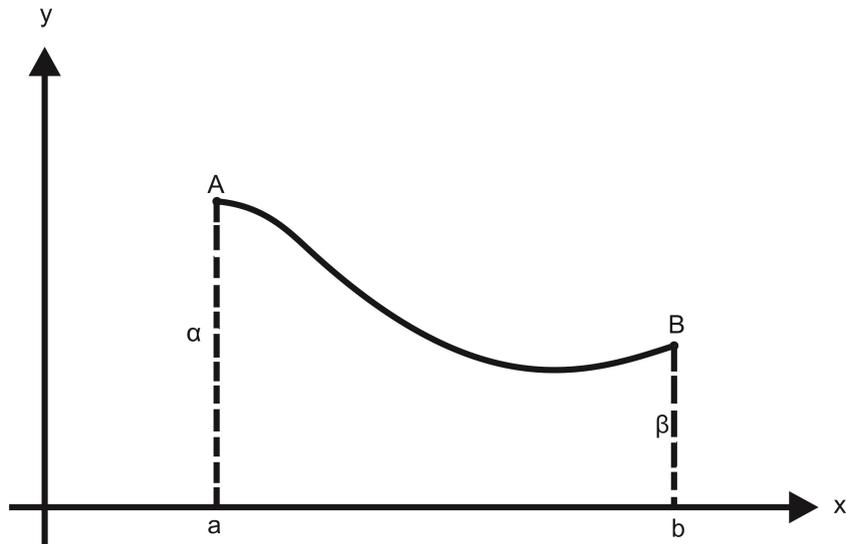


Figura 2.2: Função  $f(x)$  definida entre os pontos  $a$  e  $b$

Resolvemos este problema investigando a taxa de variação desta integral causada pela variação da função  $y = f(x)$ , logo

$$\begin{aligned}\overline{y(x)} &= y(x) + \epsilon\phi(x) \Rightarrow \frac{d\overline{y(x)}}{d\epsilon} = \phi(x), \\ \overline{y'(x)} &= y'(x) + \epsilon\phi'(x) \Rightarrow \frac{d\overline{y'(x)}}{d\epsilon} = \phi'(x).\end{aligned}\tag{2.15}$$

A variação do integrando  $F(y, y'; x)$  é da forma

$$\delta F(y, y'; x) = F(y + \epsilon\phi, y' + \epsilon\phi'; x) - F(y, y'; x),\tag{2.16}$$

resultando na expressão que torna a integral descrita em (2.14) estacionária do tipo

$$\begin{aligned}\delta I &= \frac{dI}{d\epsilon} = \int_a^b \left( \frac{\partial F}{\partial y} \frac{d\overline{y(x)}}{d\epsilon} + \frac{\partial F}{\partial y'} \frac{d\overline{y'(x)}}{d\epsilon} \right) dx, \\ \delta I &= \frac{dI}{d\epsilon} = \int_a^b \left( \frac{\partial F}{\partial y} \phi(x) + \frac{\partial F}{\partial y'} \phi'(x) \right) dx,\end{aligned}\tag{2.17}$$

com  $\delta I = 0$ .

Agora temos que as funções arbitrárias  $\phi(x)$  e  $\phi'(x)$  não são independentes de forma que não nos permite resolver esta integral acima de forma algébrica. Mas esta impossibilidade pode ser removida por uma engenhosa aplicação do método de integração por partes no segundo termo da integral (2.17)

$$\int_a^b \frac{\partial F}{\partial y'} \phi'(x) dx = \frac{\partial F}{\partial y'} \phi \Big|_a^b - \int_a^b \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \phi \right) dx,\tag{2.18}$$

com as seguintes condições de contorno

$$\phi(a) = \phi(b) = 0,\tag{2.19}$$

e a integral (2.17) torna-se

$$\frac{dI}{d\epsilon} = \int_a^b \left[ \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right] \phi(x) dx.\tag{2.20}$$

Introduzimos a seguinte notação arbitrária

$$E(x) = \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \right),\tag{2.21}$$

e escrevemos uma condição para o valor estacionário da integral (2.14) na forma

$$\int_a^b E(x)\phi(x)dx = 0. \quad (2.22)$$

A integral (2.22) pode ir a zero apenas se  $E(x)$  também vai a zero em qualquer lugar da curva da Fig.(2.2) entre os pontos  $a$  e  $b$ . De fato,  $\phi(x)$  vai a zero nos pontos  $a$  e  $b$ , então, suponhamos que  $\phi(x)$  vá a zero também em um pequeno intervalo arbitrário da curva em torno do ponto  $x = \xi$ . Assumindo que  $E(x)$  seja uma função contínua de  $x$ , podemos inseri-lo na integral (2.20) nos intervalos  $\xi - \rho$  e  $\xi + \rho$ , logo

$$\frac{dI}{d\epsilon} = E(\xi) \int_{\xi-\rho}^{\xi+\rho} \phi(x)dx = 0, \quad (2.23)$$

a qual é requerido que  $E(\xi)$  vá a zero tornando a equação diferencial (2.21) na forma

$$E(\xi) = \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \right) = 0, \quad (2.24)$$

conhecida como a equação de Euler-Lagrange. Esta equação diferencial é condição necessária e suficiente para tornar a integral definida (2.14) estacionária, dada as condições de contorno

$$y(a) = \alpha \text{ e } y(b) = \beta. \quad (2.25)$$

### 2.3.3 Equação de Euler - Lagrange de segunda ordem

Considerando uma integral definida do tipo

$$I = \int_a^b F(y, y', y''; x)dx, \quad (2.26)$$

contendo a primeira e a segunda derivada de  $y$  em relação a variável independente  $x$ , podemos encontrar a condição para um valor estacionário de (2.26), pela formação da variação da integral e aplicando o método de integração por partes, sendo a equação diferencial que soluciona o problema dada na forma

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \right) + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial F}{\partial y''} = 0, \quad (2.27)$$

e o termo de contorno

$$\delta I = \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right) \delta y + \frac{\partial F}{\partial y''} \delta y'' \right] \Bigg|_a^b = 0, \quad (2.28)$$

que vai a zero, caso  $y$  e  $y''$  são prescritos nos dois pontos finais  $a$  e  $b$  da Fig.(2.2).

Em vista da enorme importância do princípio variacional, nas próximas seções, alguns exemplos que abordam este mesmo princípio são apresentados. Nos capítulos posteriores

são apresentados também aplicações do método variacional na qual desempenham importante papel nos estudos dos cristais líquidos nemáticos.

## 2.4 O problema Tautocrônico e o problema da Braquistócrona

Em vista de nos motivarmos com exemplos abordados com o cálculo da variação, introduzimos nesta seção um exemplo que tem como objetivo a minimização de um parâmetro, no caso o tempo, e que nos levará ao exemplo mais famoso do cálculo variacional, o problema da Braquistócrona.

A tautocrônica ou o isocronismo é o problema abordado em uma curva na qual o tempo gasto por um objeto para rolar sobre ela sem atrito e sob ação da aceleração da gravidade uniforme até seu ponto de mínimo é o mesmo, independente do seu ponto de partida como exemplificado na Fig.(2.3).

A palavra tautócrona deriva do grego "tautos" que quer dizer "mesmo" e "cronos" que significa "tempo". Christiaan Huygens em 1659 foi quem resolveu este problema provando geometricamente que esta curva se tratava de uma cicloide. A cicloide é obtida a partir de uma circunferência de raio  $a$  e o tempo de descida que levavam as partículas ao saírem de um ponto qualquer sobre esta curva com velocidade inicial igual a zero até um ponto de mínimo da mesma curva resultava em  $\pi\sqrt{a/g}$ .

**Descrição do exemplo:** encontre o tempo em que a partícula em repouso leva para sair do ponto  $A$  na origem até chegar em  $B$  na metade do arco da cicloide, ou seja, no seu ponto de mínimo com um ângulo de rolamento da partícula  $\theta$  variando de zero à  $\pi$ . A partícula sofre apenas a ação da aceleração da gravidade (veja Fig. (2.3)), e lembrando que a partícula rola sobre a cicloide sem escorregar.

A integral definida para este problema será da forma

$$t_{A \rightarrow B} = \int_{t_A}^{t_B} dt, \quad (2.29)$$

e como não há considerações de forças dissipativas, a energia mecânica total se conserva, logo

$$E_m = \frac{1}{2}mv^2 - mgy = 0 \quad (2.30)$$

A partir desta equação da energia mecânica total do sistema, podemos definir a velocidade escalar que é igual a variação do espaço percorrido  $S$  em relação ao tempo (veja Fig. (2.4)), obtendo

$$v = \sqrt{2gy} = \frac{dS}{dt}, \quad (2.31)$$

e como o comprimento de arco neste intervalo é dado pela equação

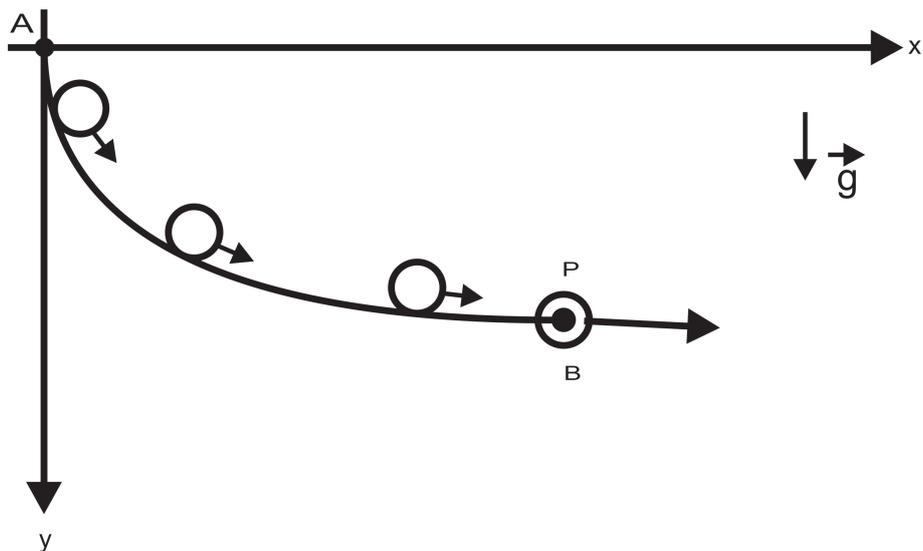


Figura 2.3: Objetos rolando sobre a curva tautocrônica sob ação da gravidade uniforme.

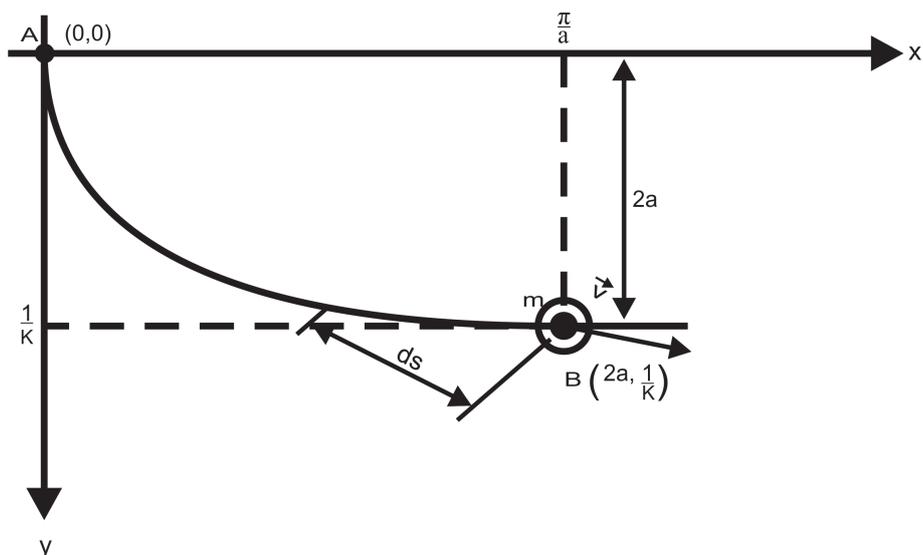


Figura 2.4: Trajetória da curva cicloide de seu ponto A até o ponto de mínimo B, traçada por uma circunferência de raio  $a$ .

$$\begin{aligned}
 dS^2 &= dx^2 + dy^2, \\
 dS &= \sqrt{\left(\frac{dx}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dy}\right)^2} dy, \\
 dS &= \sqrt{x'^2 + 1} dy,
 \end{aligned}
 \tag{2.32}$$

podemos escrever a velocidade escalar dado pela equação (2.31) em termos de  $dS$

$$v = \frac{\sqrt{x'^2 + 1}}{dt} dy. \quad (2.33)$$

Mas como queremos minimizar o tempo, a integral definida (2.29) será da forma

$$\int_{t_A}^{t_B} dt = \frac{1}{\sqrt{2g}} \int_{t_A}^{t_B} \frac{\sqrt{x'^2 + 1}}{\sqrt{y}} dy. \quad (2.34)$$

Agora as variações das coordenadas  $x$  e  $y$  podem ser escritas em funções do ângulo  $\theta$ , resultando em

$$dx = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) dy,$$

e

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{K} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \\ dy &= \frac{1}{K} \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta, \end{aligned} \quad (2.35)$$

em que  $K$  é uma constante. Substituindo esses fatores acima na integral (2.34) e utilizando a relação trigonométrica do tipo

$$\operatorname{sec}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \tan^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = 1, \quad (2.36)$$

obtemos a integral definida na forma

$$t_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\sqrt{2gK}} \int_0^\pi d\theta. \quad (2.37)$$

Como o raio da circunferência do círculo que marca a cicloide é igual a  $a = \frac{1}{2K}$ , como exemplificado na Fig.(2.4), resolvemos a integral (2.37)

$$t_{A \rightarrow B} = \pi \sqrt{\frac{a}{g}}. \quad (2.38)$$

Este tempo de descida é o mesmo, a partir da velocidade nula, para qualquer partícula que estiver sobre qualquer ponto da cicloide sob ação da aceleração da gravidade uniforme, considerando que não há nenhuma dissipação de energia, (veja Fig.(2.5)). Notamos que para este exemplo de isocronismo, não foi necessário o uso da equação diferencial de Euler-Lagrange para solucionarmos.

Com esse resultado em mãos, Johann Bernoulli empenhou seus estudos na comprovação da curva em que os objetos descem mesmo tempo através do cálculo das variações. Esta curva ou percurso se tratava da cicloide a qual exemplificamos em seguida como resultado do problema da Braquistócrona [1].

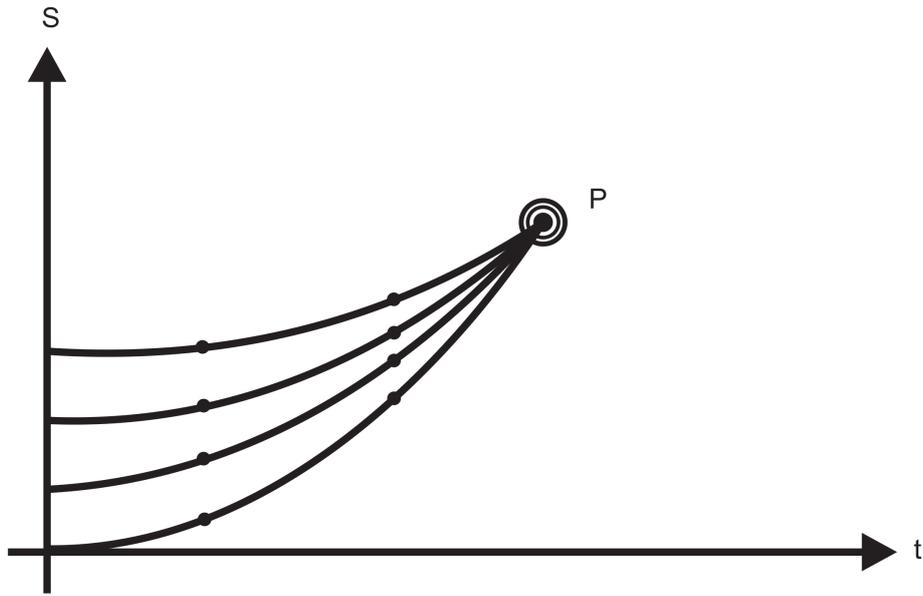


Figura 2.5: Partículas em diferentes pontos do espaço chegando ao mesmo tempo em um ponto  $P$ .

Braquistócrona é uma palavra derivada do grego como "braquis"  $\rightarrow$  "rápido" e "cronos"  $\rightarrow$  "tempo". Este problema foi proposto por Johann Bernoulli em 1696 e consiste em encontrar o percurso que uma partícula deve descrever ao se deslocar de um ponto  $A(x_1, y_1)$  até um ponto  $B(x_2, y_2)$  situados em um mesmo plano vertical, no menor tempo possível, apenas sob ação da força peso e sem dissipar energia.

Para que ocorra este movimento supomos que o ponto  $A$  está acima do ponto  $B$ , mas não na mesma vertical, porque a solução seria uma reta. Verificaremos que a curva ou percurso procurado é regido pelas equações paramétricas da cicloide. Esquematizando o problema teremos a Fig.(2.6).

Inicialmente no nosso ponto de partida em  $(x_1, y_1)$ , teremos  $v = 0$  e  $y = 0$ , levando-nos a descrever no ponto  $(x, y)$  a energia mecânica total, que se conserva, pois consideramos que não há forças dissipativas tais como atrito, o que implica em

$$\begin{aligned}
 E_m &= E_c + E_p, \\
 E_m &= \frac{1}{2}mv^2 - mgy = 0, \\
 v &= \sqrt{2gy}.
 \end{aligned}
 \tag{2.39}$$

A velocidade escalar dada por (2.39) é a variação do espaço percorrido  $S$  em relação ao tempo  $\left(\frac{dS}{dt}\right)$ . Já o comprimento infinitesimal do arco entre  $A(x_1, y_1)$  até o ponto  $(x, y)$  é dado pela equação

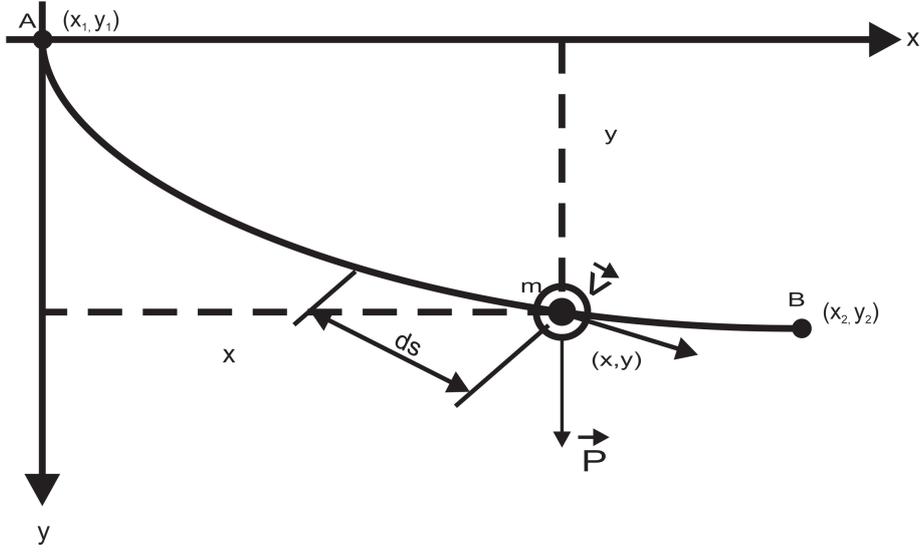


Figura 2.6: Trajetória em que uma partícula descreve em menor tempo possível.

$$\begin{aligned}
 dS^2 &= dx^2 + dy^2, \\
 dS &= \sqrt{\left(\frac{dx}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx, \\
 dS &= \sqrt{1 + y'^2} dy,
 \end{aligned}
 \tag{2.40}$$

e escrevendo a velocidade escalar em termos de  $dS$  da equação (2.40)

$$v = \frac{dS}{dt} = \frac{\sqrt{1 + y'^2}}{dt} dx.
 \tag{2.41}$$

Mas como queremos minimizar o tempo, definimos uma integral  $I$  obtida nos intervalos em que a partícula se desloca, logo

$$\begin{aligned}
 dt &= \frac{\sqrt{1 + y'^2}}{v} dx \quad \text{com } v = \sqrt{2gy}, \\
 I &= \frac{1}{\sqrt{2g}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\sqrt{1 + y'^2}}{\sqrt{y}} dx,
 \end{aligned}
 \tag{2.42}$$

agora o funcional (2.42) que descreve o tempo mínimo de descida da partícula é independente da variável de integração e dado na forma

$$F(y, y'; x) = \frac{\sqrt{1 + y'^2}}{\sqrt{y}}.
 \tag{2.43}$$

Utilizando a equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y'} \right) = 0, \quad (2.44)$$

obtemos como resultado

$$-2y(x)y''(x) - y^2(x) - 1 = 0, \quad (2.45)$$

que é uma equação diferencial não linear. Sendo assim, tomemos outro caminho. Propomos a troca de variáveis independentes de  $x$  para  $y$

$$y' = \frac{dy}{dx} = \left( \frac{dx}{dy} \right)^{-1} = (x)^{-1} = \frac{1}{x'},$$

logo

$$y' = \frac{1}{x'} = \frac{dy}{dx} \Rightarrow dx = x' dy, \quad (2.46)$$

e substituimos na integral (2.42) resultando em

$$I = \frac{1}{\sqrt{2g}} \int_{y_1}^{y_2} \frac{\sqrt{x'^2 + 1}}{\sqrt{y}} dy. \quad (2.47)$$

Portanto o funcional agora é da forma

$$F(x'; y) = \frac{\sqrt{x'^2 + 1}}{\sqrt{y}}, \quad (2.48)$$

e tem  $y$  como variável independente. Utilizando a equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{d}{dy} \left( \frac{\partial F}{\partial x'} \right) = 0, \quad (2.49)$$

temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial F}{\partial x'} &= \frac{x'}{\sqrt{y(x'^2 + 1)}}, \end{aligned}$$

logo

$$\frac{d}{dy} \left[ \frac{x'}{\sqrt{y(x'^2 + 1)}} \right] = 0, \quad (2.50)$$

o que nos leva a

$$\frac{x'}{\sqrt{y(x'^2 + 1)}} = \sqrt{K}, \quad (2.51)$$

com  $K$  uma constante. Esse resultado nos conduz a

$$\begin{aligned} \frac{x'^2}{(x'^2 + 1)} &= Ky, \\ x'^2(1 - Ky) &= Ky, \\ x' &= \frac{dx}{dy} = \sqrt{\frac{Ky}{1 - Ky}}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Para poder simplificar nossos cálculos podemos usar a seguinte relação

$$Ky = \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.53)$$

e substituindo em  $\frac{dx}{dy}$  obtemos

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dy} &= \sqrt{\frac{\operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{1 - \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}}, \\ dx &= \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) dy. \end{aligned} \quad (2.54)$$

E a partir da equação (2.53) podemos definir  $dy$  e substituir em (2.54) obtendo

$$dx = \frac{1}{K} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta, \quad (2.55)$$

assim podemos integrar os dois lados da equação acima utilizando a relação trigonométrica

$$\operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta), \quad (2.56)$$

obtendo

$$x = \frac{1}{2K}(\theta - \operatorname{sen}\theta). \quad (2.57)$$

Esta é a equação paramétrica para coordenada  $x$ . Para obtermos a equação paramétrica para coordenada  $y$ , utilizamos novamente a relação trigonométrica (2.56) na equação (2.53), logo

$$y = \frac{1}{2K}(1 - \cos\theta). \quad (2.58)$$

As equações para as coordenadas  $x$  e  $y$  em função de  $\theta$  são equações paramétricas do percurso (curva) em que a partícula se desloca em um tempo mínimo, e são descritas em (2.57) e (2.58). Em seguida, apresentamos um exemplo não tão clássico, mas que nos remete ao estudo da configuração de equilíbrio do sistema por meio de uma abordagem variacional.

## 2.5 O problema da barra de elástico

No caso anterior, estávamos interessados essencialmente nas equações diferenciais que poderiam ser deduzidas como solução do problema, dado uma integral definida que assumia um valor estacionário. A elaboração destas equações pelo método de integração por partes revela que a variação de uma integral definida é composta em duas partes, uma integral que estende sobre a variação dada (ou do problema), mais os termos de contorno, quando esses não são fixos, como no exemplo a seguir da barra de elástico.

Sabemos que algum problema em que envolve a solução de equações diferenciais requer um número de condições de contorno igual a ordem da equação diferencial, para que a solução seja única. Estas condições podem ser determinadas pelas circunstâncias físicas dadas.

Como exemplo ilustrativo, consideramos um problema da mecânica do contínuo, uma barra de elástico horizontal com força peso atuante e sustentada pelas pontas. A equação diferencial, dado o deslocamento transversal da barra de elástico, é de quarta ordem e isto requer a prescrição de quatro condições de contorno.

No entanto, em vez de deixarmos as pontas fixas, a barra de elástico pode ser meramente sustentada. Neste caso as condições físicas que prescrevem são duas, a saber: a condição que leva o deslocamento vertical da barra tender a zero entre os pontos de sustentação e o restante das condições que permanecem indeterminadas. E de onde vieram estas duas condições de contorno adicionais? Para podermos responder esta pergunta, notamos uma bela característica dos problemas variacionais: sempre fornecem automaticamente o número correto de condições de contorno.

Estas condições de contorno não são estabelecidas no sistema por circunstâncias externas dadas, seguindo assim a natureza do problema variacional. A condição para um valor estacionário requer que estas condições de contorno satisfaçam as equações diferenciais de Euler-Lagrange, isto é, o termo de contorno de  $\delta I$  se responsabiliza por estas condições de contorno adicionais.

O estado de equilíbrio da barra de elástico é determinado quando a energia potencial é mínima. Denotamos por  $l$  o comprimento da barra de elástico e por  $x$  a variável independente que segue de 0 a  $l$  caracterizando a posição de um ponto no elástico. O pequeno deslocamento vertical causado pelo carregamento da barra de elástico deve ser denotado por  $y(x)$ , em que  $y(x) = 0$  está na mesma linha horizontal dos pontos que sustentam o enquanto  $\rho(x)$  denota a carga por unidade de comprimento (densidade) [2]. Assumimos que a barra de elástico tenha a mesma seção transversal em qualquer lugar entre 0 a  $l$ , Fig.(2.7).

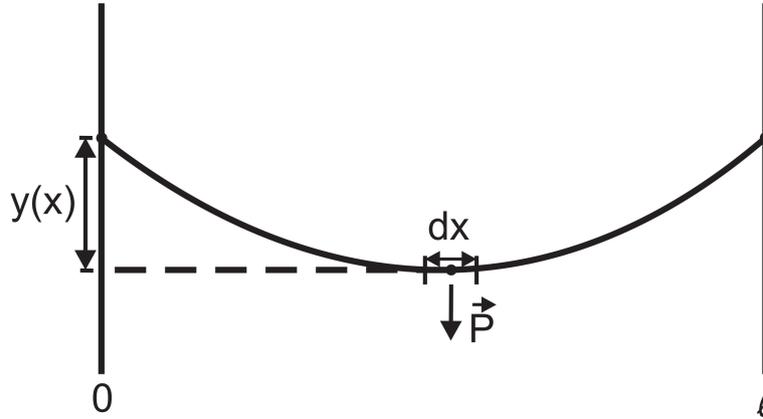


Figura 2.7: Elástico suspenso entre pontas e com força peso atuante.

A energia potencial devida as forças elásticas é dado por

$$V_1 = \frac{k}{2} \int_0^l (y'')^2 dx, \quad (2.59)$$

em que  $k$  é uma constante, enquanto a energia potencial devida a ação da gravidade é do tipo

$$V_2 = - \int_0^l \rho(x)y(x)dx, \quad (2.60)$$

logo a integral que deve ser minimizada será

$$I = \int_0^l \left( \frac{k}{2}(y'')^2 - \rho y \right) dx. \quad (2.61)$$

A equação diferencial de Euler-Lagrange utilizada para este problema variacional é do tipo (2.27), resultando em

$$ky''''(x) = \rho(x). \quad (2.62)$$

Se esta equação é satisfeita, a variação  $\delta I$  é reduzida a um termo de contorno a qual nosso problema variacional utiliza também a equação (2.28), mas agora com  $a = 0$  e  $b = l$  nos contornos, nos conduzindo a

$$\delta I = k[-y'''(l)\delta y(l) + y'''(0)\delta y(0) + y''(l)\delta y'(l) - y''(0)\delta y'(0)]. \quad (2.63)$$

### 2.5.1 Condições estabelecidas na barra de elástico

Vamos ver aqui, algumas possíveis condições de contorno da barra de elástico.

1º **Pontas grampeadas:** as condições de contorno estabelecidas na barra de elástico são da forma

$$\begin{aligned} y(0) &= 0, & y(l) &= 0, \\ y'(0) &= 0, & y'(l) &= 0. \end{aligned} \tag{2.64}$$

A variação das quantidades fixas é zero e todos os termos de  $\delta I$  vão a zero e a condição única para podermos ter o valor estacionário para  $\delta I$  é a equação diferencial (2.62). Não há deslocamento vertical da barra, Fig.(2.8).

Todas as condições de contorno neste caso são fornecidas pelas circunstâncias externas do problema e não pelas condições de contorno naturais adicionadas.

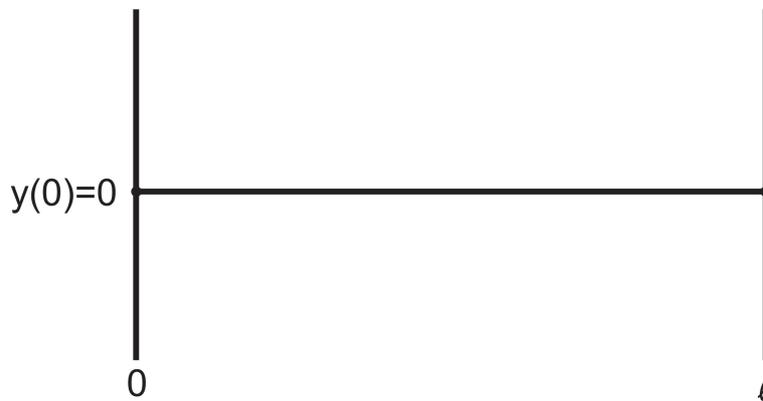


Figura 2.8: Barra de elástico grampeada nas pontas.

**2º Suspenso pelas pontas:** as únicas condições de contorno inicialmente neste caso são dadas por

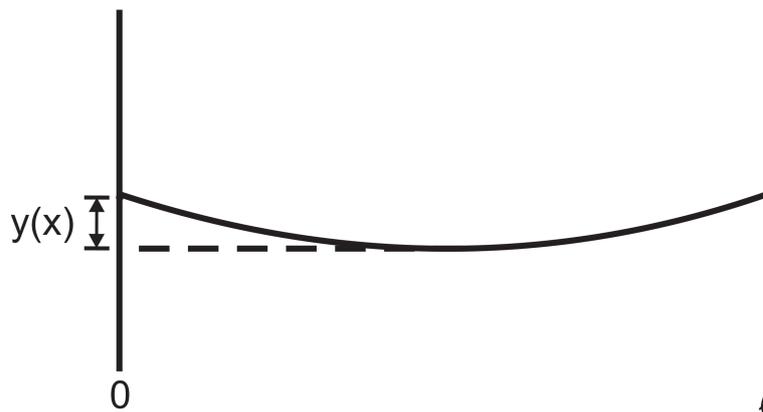


Figura 2.9: Barra de elástico suspensa pelas pontas.

$$y(0) = 0 \quad \text{e} \quad y(l) = 0, \tag{2.65}$$

logo as variações  $\delta y'(0)$  e  $\delta y'(l)$  são arbitrárias e vão a zero na equação (2.63), a qual requer duas condições de contorno adicionais

$$y''(0) = 0 \quad \text{e} \quad y''(l) = 0, \quad (2.66)$$

e que completam as condições de contorno estabelecidas, (veja Fig.(2.9)).

3º **Uma ponta grampeada e a outra ponta livre:** grampeando-se a ponta da barra de elástico em um ponto  $x = 0$ , mas deixando livre uma das pontas como na Fig.(2.10),

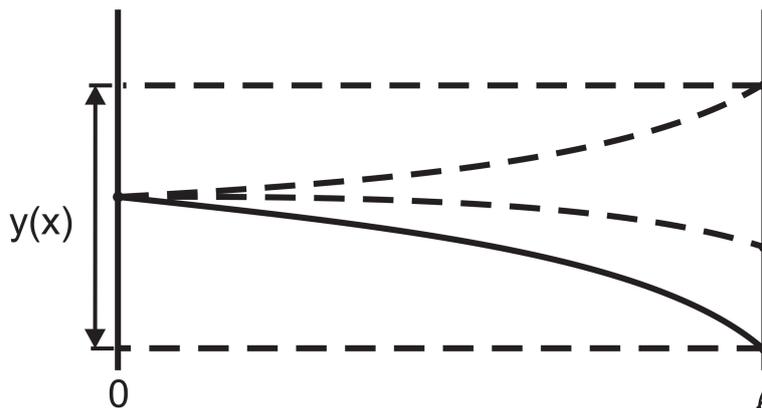


Figura 2.10: Barra de elástico com somente uma das pontas grampeadas.

teremos as seguintes condições de contorno

$$y(0) = 0 \quad \text{e} \quad y'(0) = 0, \quad (2.67)$$

enquanto  $y(l)$  e  $y'(l)$  não são prescritos. A variação destas duas quantidades são arbitrárias e para  $\delta I$  ir a zero, duas condições de contorno são requeridas

$$y''(l) = 0 \quad \text{e} \quad y'''(l) = 0, \quad (2.68)$$

como consequência do problema variacional, adicionando as condições estabelecidas (2.67).

4º **Ambas as pontas livres:** as condições de contorno naturais desempenham seus papéis em ambas as pontas, sendo essas pontas livres (veja Fig.(2.11))

$$\begin{aligned} y''(0) = 0, \quad y'''(0) = 0, \\ y''(l) = 0, \quad y'''(l) = 0. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Notamos que todas as condições de contorno são fornecidas pelo problema variacional. Não temos condições estabelecidas, mas as condições de contorno naturais estão presentes em número suficientes.

Obviamente, a barra de elástico não pode estar em equilíbrio sem o suporte apropriado provida de duas forças ascendentes. Devemos considerar estas forças como um caso limitante de forças distribuídas continuamente ao longo da barra de elástico e incluídas

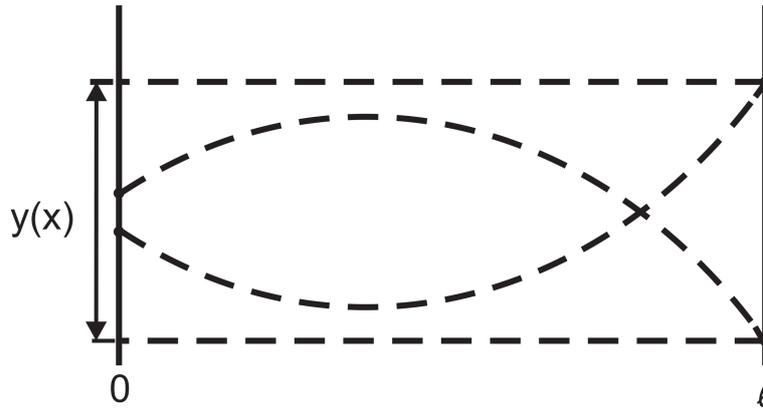


Figura 2.11: Barra de elástico com ambas as pontas livres.

em  $\rho(x)$ . Isto mostra a partir da abordagem da teoria geral de equações diferenciais, que o lado direito da equação (2.69) pode ser prescrita arbitrariamente unicamente se a equação diferencial correspondente é homogênea, isto é, a equação diferencial sem nenhuma distribuição de carga

$$ky'''(x) = 0, \quad (2.70)$$

não tendo solução, exceto a solução trivial  $y = 0$ .

A solução da equação diferencial, ou a série de equações diferenciais, não é única sem a adição do número apropriado de condições de contorno. Os problemas que procuram o valor estacionário de uma integral definida tem sempre um número correto de condições de contorno. Se dado as circunstâncias externas, não termos o número de condições de contorno suficientemente fornecidas, o restante é sempre compensado pelo próprio problema variacional, assim como o termo de contorno descrito na expressão para  $\delta I$  em (2.63). O problema da barra de elástico com várias condições para as suas pontas fornece uma excelente ilustração para este princípio.

No próximo capítulo, será feita uma breve apresentação do sistema líquido cristalino: uma descrição geral das mesofases, a descrição da ordem orientacional em meios nemáticos e também a construção das energias elásticas de Frank e Nehring- Saupe.

# Capítulo 3

## Propriedade dos cristais líquidos

Os cristais líquidos apresentam propriedades semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico (alto ordenamento molecular) e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos (alta fluidez) ao mesmo tempo. Nesse tipo de material, as moléculas, ou os aglomerados de moléculas, podem apresentar arranjos de ordem estruturais translacionais, rotacionais ou ainda orientacionais. São classificados em mesofases essencialmente pela sua simetria e grau de ordenamento, a qual as transições de fases ocorrem pela quebra de ordenamento posicional e/ou orientacional das moléculas, o que conduz a uma diminuição ou aumento dos graus de liberdade das moléculas baseadas na simetria de translação e rotação.

Apresentamos neste capítulo as principais características dos dois tipos de cristais líquidos, os liotrópicos e os termotrópicos, a qual possuem mesofases. Neste trabalho, uma maior atenção é tomada ao verificarmos os cristais líquidos da mesofase nemática. Em seguida, tomemos nossa atenção a construção das energias elásticas de Frank e Nehring-Saupe a qual é indispensável para as investigações dos cristais líquidos nemáticos.

### 3.1 Descrição geral das fases

Para podermos descrever as fases nos cristais líquidos, apresentamos brevemente as características dos principais estados da matéria: sólido, líquido e gasoso. Os sólidos são frequentemente classificados como anisotrópicos: suas propriedades físicas dependem da direção em que mensuramos, sendo os átomos que o constituem, distribuídos e empilhados regularmente, levando as moléculas se rearranjarem em torno de uma posição fixa. Neste estado, é verificada a dificuldade de deformações pois as moléculas não possuem energia térmica suficiente para "vencer" as forças de atração presentes no interior dos materiais sólidos.

Para as moléculas "vencerem" essas forças de atração intermoleculares, devemos aumentar a temperatura do material sólido fazendo com que a energia cinética aumente, e com isso, as moléculas que antes estavam em torno de uma posição fixa vagueiam com menos dificuldade entre as demais moléculas do sistema, ou seja, obtemos a fase líquida. Os líquidos são geralmente desordenados, ou de uma maneira mais formal, são classifica-

dos como isotrópicos: suas propriedades não variam, qualquer que seja a direção que a medirmos. Há uma alta mobilidade entre as moléculas, o que torna os líquidos materiais facilmente deformáveis com uma forte tendência a adquirirem a forma do recipiente na qual são confinados. Nos líquidos as moléculas não estão fixas, mas sim em constante movimento decorrente a agitação térmica. Sua densidade é próxima à correspondente aos materiais sólidos, porém podemos deformá-los com forças muito menores do que necessitamos para deformar um sólido.

Já na fase gasosa, podemos dizer também que os moléculas são desordenadas, mas muito mais afastadas uma das outras do que na fase líquida em razão da alta energia térmica comparada a energia potencial entre elas. Assim, as moléculas tem correlação nula entre si, e, portanto, o gás ocupa todo o volume que o contém. A densidade no estado gasoso é cerca de mil vezes menor do que no estado líquido e as forças intermoleculares são muito fracas, havendo forças somente devido aos choques entre as moléculas.

Já os cristais líquidos são materiais orgânicos que apresentam vários estados intermediários na transição de um estado sólido para um estado líquido. Nesse intermédio, os cristais líquidos apresentam características fortemente anisotrópicas (comportamento típico de um sólido) e com um certo grau de fluidez (comportamento típico de um líquido). Assim, as mesofases na qual encontramos os sistemas líquido-cristalinos necessitam que as moléculas que o constituem sejam anisotrópicas, ou seja, tenha formas tal como um bastão, por exemplo. Na Fig.(3.1), exemplificamos a transição do estado sólido para o estado líquido e entre esses estados temos a fase líquido-cristalina [9].

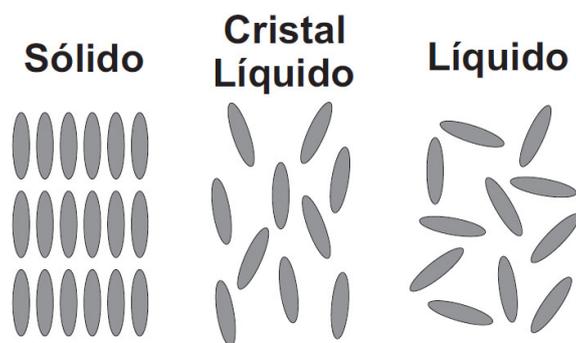


Figura 3.1: Ordenamento da fase sólida para fase líquida.

As transições dos estados intermediários são influenciados por processos térmicos, mas também podem sofrer influência de pressão, fluxo e, no caso dos de liotrópicos, da concentração do solvente. Na seção a seguir, veremos os dois tipos de cristais líquidos, bem como, suas principais mesofases.

## 3.2 Mesofases dos cristais líquidos

Apresentaremos nesta seção, as características, as principais mesofases e como ocorrem as transições de fases das classes de cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos.

### 3.2.1 Classe termotrópica

Os cristais líquidos pertencentes a essa classe, são susceptíveis à variação de temperatura e, em menor grau, à variação de pressão. Nesta seção apresentaremos com detalhes as três mesofases da classe termotrópica: *fase nemática* (a de maior interesse para o nosso estudo), *fase colestérica* e *fase esméctica*. Do ponto de vista tecnológico, é importantíssimo o papel que desempenham os cristais líquidos termotrópicos, tendo uma vasta área de aplicações na indústria, bem como, a fabricação de sensores de pressão e temperatura, e na fabricação de displays tais como telas de TVs, celulares e computadores [9].

#### Mesofase nemática

Na mesofase nemática, as moléculas constituintes da fase possuem uma ordem orientacional de longo alcance e tendem a alinhar-se umas às outras e também estão, na média, alinhadas com um eixo paralelo, definindo, do ponto de vista macroscópico, uma direção preferencial [7]. Outra característica notável dessa fase é a ausência de correlação entre as posições dos centros de massas das moléculas (como em um líquido isotrópico). O vetor unitário  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , conhecido como vetor diretor da fase, descreve a direção local de alinhamento a qual se estende a distâncias maiores comparadas aos líquidos isotrópicos. Estas distâncias são muito maiores comparadas ao tamanho das moléculas que constituem a fase nemática. Constatamos sempre nos nemáticos que os estados  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  são equivalentes. Representamos na Fig.(3.2), um diagrama do cristal líquido nemático com seu devido diretor  $\mathbf{n}$ .

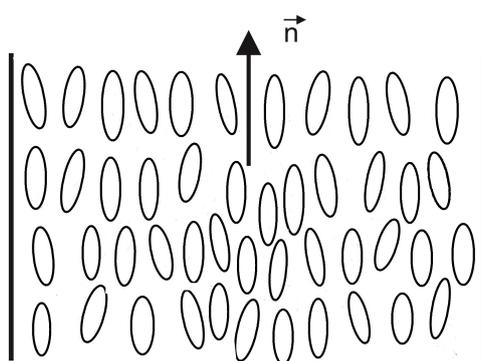


Figura 3.2: Diagrama do cristal líquido nemático em que as moléculas seguem, na média, uma direção preferencial  $\mathbf{n}$ .

## Mesofase colestérica

Sabemos que o colesterol não forma uma estrutura líquido-cristalina, mas seus derivados químicos o fazem e recebem essa denominação [9]. Esta mesofase pode ser denominada também de nemática quiral, pois as moléculas quirais são dissolvidas em uma fase nemática. Moléculas quirais diferem de suas respectivas imagens especulares [10], ou seja, as moléculas possuem formas opostas (enantiômeros). Logo, a estrutura será de forma helicoidal, já que as moléculas estarão dispostas em camadas, e ao dissolvermos as moléculas quirais, a ordenação das moléculas em cada camada também será diferente. No entanto, um cristal líquido colestérico é semelhante ao cristal líquido nemático, mas em uma escala mais ampla, pois o diretor  $\mathbf{n}$ , que também descreve a direção preferencial das moléculas nesta fase, seguirá uma hélice conforme as diferentes direções entre as camadas da estrutura de um colestérico. Assim, dizemos que a estrutura disposta em um colestérico seja espacialmente periódica, de tal forma a definir um cristal líquido nemático como um cristal líquido colestérico de periodicidade igual a zero [7]. A energia de torção, devido às direções diferentes entre as camadas, será menor do que a energia requerida para termos o alinhamento entre as moléculas. Na Fig.(3.3), em uma torção ocorrida em passo igual a  $\frac{p}{2}$ , ilustramos a estrutura colestérica<sup>1</sup>.

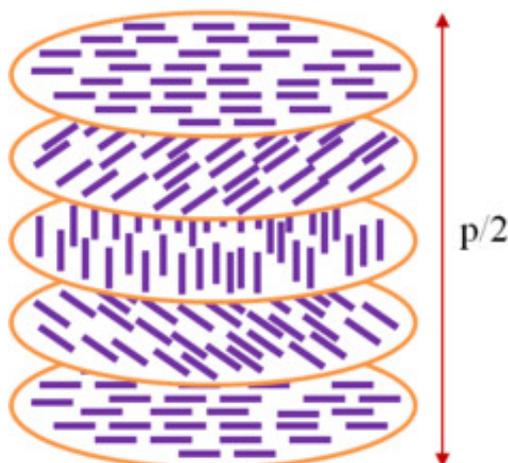


Figura 3.3: Diagrama do cristal líquido colestérico à um passo  $\frac{p}{2}$ .

## Mesofase esmética

Nessa mesofase, ao contrário dos cristais líquidos nemáticos, há uma ordem posicional de longo alcance das moléculas a qual o centro das mesmas estão, em média, ordenados em camadas sobrepostas umas às outras. Mas, não há correlação entre as camadas, podendo assim, uma deslizar sobre a outra e a ordem posicional nos esméticos é obtida em apenas

<sup>1</sup>Disponível em: <[http://es.wikipedia.org/wiki/Cristal\\_líquido](http://es.wikipedia.org/wiki/Cristal_líquido)>. Acesso em: 10 de maio de 2014.

uma das três dimensões [9]. A ordem orientacional nos esméticos são como nos nemáticos, logo, os estados  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  também são equivalentes para a fase.

Há três tipos principais de cristais líquidos esméticos [5, 10], a saber: esmético A onde as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal ao plano das camadas, esmético C a qual existe um grau de inclinação da normal ao plano das camadas em relação ao diretor  $\mathbf{n}$  e esmética C\* em que existe um grau de rotação do diretor  $\mathbf{n}$  em cada um dos planos a qual ilustramos na Fig.(3.4)<sup>2</sup>. Em cristais líquidos liotrópicos, a fase equivalente a fase esmética é chamada de fase lamelar [10].

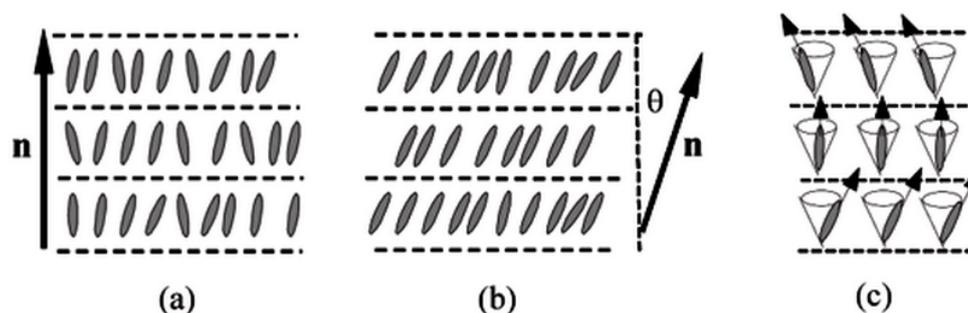


Figura 3.4: Diagramas das fases esméticas: a) esmética A; b) esmética C; c) esmética C\*.

### 3.2.2 Classe liotrópica

A classe liotrópica dos cristais líquidos tem como parâmetro principal na transição de fase, a concentração das soluções que o formam. O aglomerado de moléculas formados em amostras, define cada mesofase do cristal líquido liotrópico. Geralmente pode ser composta por dois ou mais componentes, sendo um sistema em que há uma mistura de solvente com moléculas anfífilas. Estas moléculas são compostas em duas partes, a saber: cabeça hidrofílica (a qual é atraída pela água ou solventes polares) e cauda hidrofóbica (a qual é repelida pela água ou solventes apolares) . Sistemas análogos a esses são descritos quando há uma mistura de sabão em água. A Fig.(3.5)<sup>3</sup> ilustra o aglomerado de moléculas anfífilas, a qual recebe o nome de *micelas*.

O aglomerado de moléculas anfífilas podem apresentar diversos tipos de arranjos (ordens orientacionais) conforme o meio em que se encontram, caracterizando assim, as mesofases da classe liotrópica [4]. As mesofases são as seguintes: *mesofase nemática cilíndrica* (a ordem orientacional das moléculas, encontra-se em forma de cilindros e as moléculas tendem a se rearranjarem paralelamente ao vetor diretor  $\mathbf{n}$ ), *mesofase nemática discótica* (a ordem orientacional das moléculas é exibida na forma de discos e também tendem a se rearranjarem paralelamente ao diretor  $\mathbf{n}$ ), *mesofase hexagonal*<sup>4</sup> (tem como característica

<sup>2</sup>Adaptado de Bechtold, 2005, p.336.

<sup>3</sup>Disponível em: <<http://coursel.winona.edu>>. Acesso em: 21 de maio de 2014.

<sup>4</sup>Disponível em: <[http://barret-group.mcgill.ca/teaching/liquid\\_cristal/LC05.htm](http://barret-group.mcgill.ca/teaching/liquid_cristal/LC05.htm)>. Acesso em : 26 de maio de 2014.

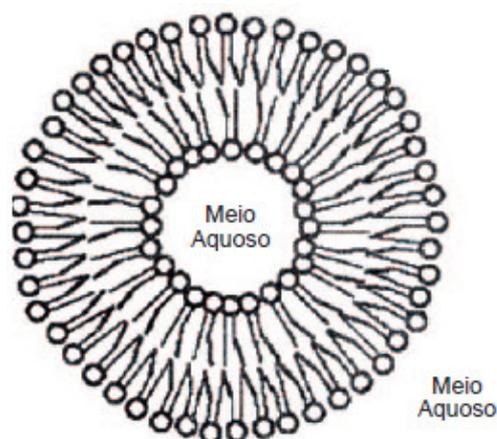


Figura 3.5: Moléculas anfifílicas em meio aquoso exemplificando uma formação de *micelas*.

uma elevada concentração de solução na qual as moléculas anfifílicas que a compõem são de formas cilíndricas e a estrutura formada é do tipo hexagonal [9]), (veja Fig.(3.6)).



Figura 3.6: Moléculas anfifílicas cilíndricas formando uma estrutura do tipo hexagonal.

Mais duas mesofases na classe liotrópica são descritas devida a concentração de solução, mas com menor quantidade de solução em relação a *mesofase hexagonal*, em que a água (ou solventes polares) preenchem os espaços entre os aglomerados de moléculas anfifílicas, a saber: *mesofase cúbica*<sup>5</sup> (o arranjo das moléculas nesta fase formam unidades esféricas, de modo que a cabeça polar fique sobre a superfície e a cauda apolar fique no interior das esferas, e conseqüentemente, o arranjo de todas as unidades esféricas é cúbico de face centrada, Fig.(3.7)), *mesofase lamelar*<sup>6</sup> (o aglomerado de moléculas anfifílicas formam

<sup>5</sup>Disponível em: <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/3/3f/MICELLARCUBIC1.JPG>>. Acesso em: 28 de maio de 2014.

<sup>6</sup>Disponível em: <<http://atom.physics.calpoly.edu/7Ejfernsler/Research/Biophysics/BiophysResearch.html>>. Acesso em: 28 de maio de 2014.

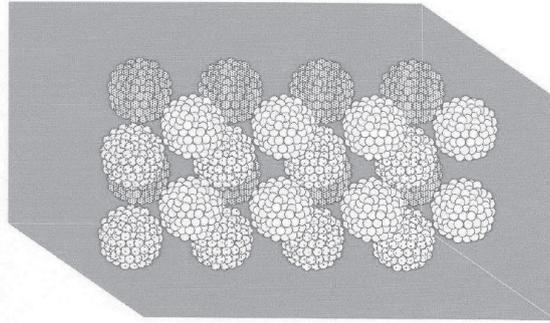


Figura 3.7: Representação do arranjo das moléculas na *mesofase cúbica*.

bicamadas preenchidas por solvente na qual a concentração de solução se encontra em um nível mais baixo do que as fases anteriormente citadas), em que a Fig.(3.8) ilustra a *mesofase lamelar* quando temos como solvente a água.

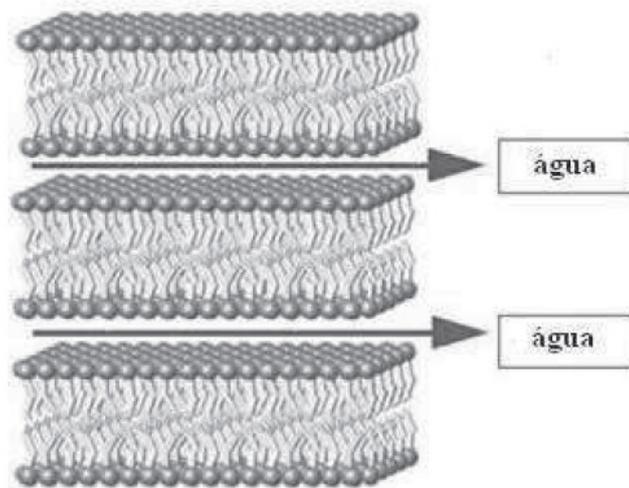


Figura 3.8: Formação de bicamadas da *mesofase lamelar*.

Na próxima seção observamos a importância da análise feita em uma mesofase nemática (teoria em meios nemáticos) para construirmos as energias elásticas de Frank e Nehring-Saupe.

### 3.3 Ordem orientacional em meios nemáticos

É indispensável o estabelecimento de um modelo de simetria e de comportamento para as moléculas de cristais líquidos nemáticos, que são os cristais líquidos comumente estudados e que possuem uma vasta área de aplicações. Podemos abordar o caso nos nemáticos

com simetria cilíndrica, já que as formas das moléculas que o constituem são como bastonetes (calamíticas), e os seus centros de massa estão dispostos aleatoriamente, mantendo-se um grau relevante de alinhamento. Para os cristais líquidos nemáticos constituídos de moléculas discóticas a mesma simetria poderia ser abordada. Logo, nesta seção, os parâmetros de ordem microscópico e macroscópico, que descrevem o grau de ordenamento nos cristais líquidos nemáticos, são definidos.

### 3.3.1 Parâmetro de ordem escalar microscópico

Caracterizamos simetria cilíndrica com o vetor diretor  $\mathbf{n}$  coincidindo com o eixo  $z$  do sistema cartesiano. Definimos uma função de distribuição  $f(\theta, \phi)d\Omega$  em uma região do espaço e que nos dê a probabilidade de encontrar moléculas na direção  $(\theta, \phi)$  em função de um determinado ângulo sólido. Mesmo abordando com simetria cilíndrica a fase nemática, os vetores diretores  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  contribuem da mesma forma para a descrição da direção das moléculas, nos permitindo escrever

$$f = f(\theta) = f(\pi - \theta). \quad (3.1)$$

Mas como  $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$ , não podemos relacionar o parâmetro de ordem da fase nemática apenas com a característica dipolar. Logo, é necessário definir o parâmetro de ordem a partir das características quadrupolares do meio [9]. Definimos também um vetor unitário  $\mathbf{a}$  que indica a direção do eixo longo da molécula e está disperso em torno do diretor  $\mathbf{n}$ , (veja Fig.(3.9)<sup>7</sup>).

Temos que a medida desta dispersão do vetor unitário  $\mathbf{a}$  em torno do diretor  $\mathbf{n}$  é escrita na forma

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle, \quad (3.2)$$

denotando o símbolo  $\langle \dots \rangle$ , uma média estatística da ordenação das moléculas. Logo, se a fase é perfeitamente ordenada, o resultado da equação (3.2) é igual a 1. Já em uma fase isotrópica, em que as direções de  $\mathbf{a}$  são distribuídas com igual probabilidade no espaço, temos que, a dispersão do vetor unitário  $\mathbf{a}$  em torno do diretor  $\mathbf{n}$  é  $\frac{1}{3}$ . Com esses resultados em mãos, podemos introduzir um parâmetro de ordem microscópico na forma

$$S = \frac{3}{2} \left[ \langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle. \quad (3.3)$$

Ao analisarmos a ordem orientacional em meios nemáticos, temos a situação em que  $\theta = 0$  caracterizando uma única direção de ordenamento provável, isto é,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ , implicando em

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 1, \quad (3.4)$$

a qual seria uma orientação perfeita.

<sup>7</sup>Adaptado da Dissertação Mestrado em Física de Souza, Rodolfo Teixeira, 2009, p.22.

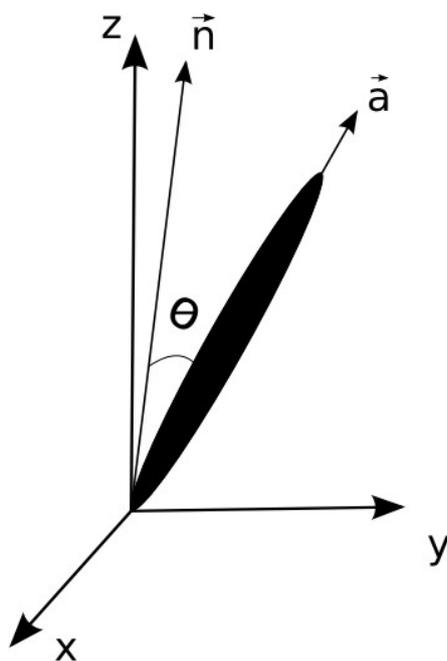


Figura 3.9: Dispersão do vetor unitário  $\mathbf{a}$  em torno do diretor  $\mathbf{n}$ .

### Ordem orientacional em meios isotrópicos

A ordem orientacional tem resultado diferente ao ser analisada em amostras isotrópicas na qual as moléculas estão orientadas em qualquer direção, logo, levamos em conta o elemento de volume da amostra em termos do ângulo sólido, como representado na Fig.(3.10), logo

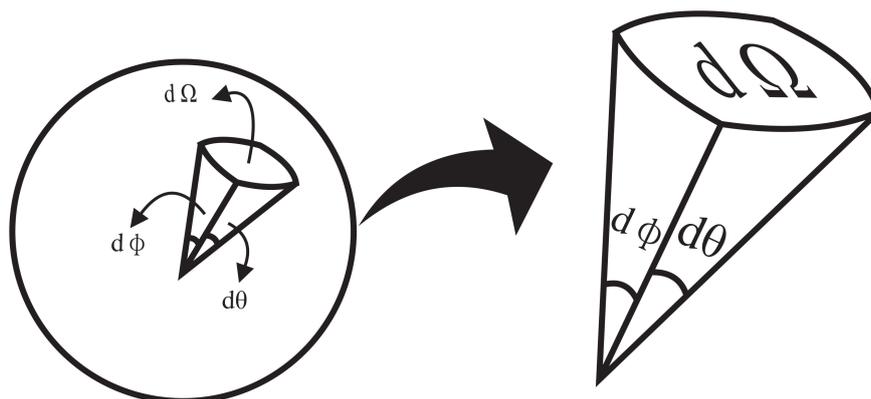


Figura 3.10: Elemento de volume de uma amostra líquido-cristalina esférica.

$$d\Omega = \text{sen } \theta d\theta d\phi,$$

portanto a dispersão (3.2) é calculada na forma

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle = \cos^2 \theta,$$

e a média de  $\cos^2 \theta$  é calculada em termos da função de distribuição

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int \cos^2 \theta d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{\int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{1}{3}, \quad (3.5)$$

logo, utilizando a equação (3.3) obtemos o parâmetro de ordem microscópico  $S = 0$ , o que caracteriza uma completa desordem orientacional definindo uma fase do tipo isotrópica.

O parâmetro de ordem nemático é dado pelo valor médio do segundo polinômio de Legendre [7, 11], e é escrito na forma

$$P = a \langle \cos^2 \theta \rangle + b = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = S, \quad (3.6)$$

em que  $a$  e  $b$  são calculados através de

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \begin{cases} 1 \longrightarrow \text{alinhado} \\ \frac{1}{3} \longrightarrow \text{desalinhado} \end{cases}$$

resultando em  $a = \frac{3}{2}$  e  $b = -\frac{1}{2}$ , nos permitindo reescrever a equação (3.6) como

$$P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}. \quad (3.7)$$

### 3.3.2 Parâmetro de ordem macroscópico

Conhecendo-se a propriedade anisotrópica dos cristais líquidos, podemos empregar tensores para poder representar as grandezas físicas como susceptibilidade magnética ou susceptibilidade dielétrica. Para a fase isotrópica, devemos escrever um parâmetro de ordem que se anule, em vista de termos uma quantidade macroscópica que relacione o grau de ordem na orientação molecular [9]. Consideramos, então, um tensor escrito na forma

$$Q_{mn} = \chi_{mn} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \sum_j \chi_{jj}, \quad (3.8)$$

a qual  $\delta_{mn}$  é a delta de Kronecker, definida no apêndice A, e  $\chi_{mn}$  é definido como o tensor susceptibilidade magnética dado por

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

com  $\chi_\perp$  e  $\chi_\parallel$  referindo-se às direções perpendiculares e paralelas, respectivamente, ao eixo de simetria, e

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

a qual é utilizado para obtermos cada termo de  $\mathbf{Q}$ . Assim, calculando, obtemos

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \chi_{11} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = \frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{3} = -\frac{1}{3}\delta_{\chi}, \\ Q_{22} &= \chi_{22} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = \frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{3} = -\frac{1}{3}\delta_{\chi}, \\ Q_{33} &= \chi_{33} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = \frac{3\chi_{\parallel} - 2\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{3} = \frac{2}{3}\delta_{\chi}, \end{aligned}$$

em que  $\delta_{\chi} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ , é a anisotropia da permissividade dielétrica. Com esses resultados em mãos, podemos escrever o tensor  $\mathbf{Q}$  na forma matricial

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\delta_{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\delta_{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\delta_{\chi} \end{pmatrix} = \frac{2}{3}\delta_{\chi} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Assim, o tensor  $\mathbf{Q}$  se anula na fase isotrópica como esperado, pois  $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$ , além do mais, a matriz de  $\mathbf{Q}$  de elementos  $Q_{mn}$  é simétrica e possui traço zero, logo

$$Tr[\mathbf{Q}] = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 = 0,$$

sendo o valor  $\frac{2}{3}\delta_{\chi}$  a magnitude do tensor  $\mathbf{Q}$ . Alcançado um valor mínimo para o parâmetro de ordem, podemos definir também um valor máximo. Com esse intuito, a forma matricial de  $\mathbf{Q}$  pode ser escrita como

$$\mathbf{Q} = \frac{\delta_{\chi}}{\delta_{\chi\text{máx}}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \bar{Q} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\delta_{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta_{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{\chi} \end{pmatrix}, \text{ com } \bar{Q} = \frac{1}{\delta_{\chi\text{máx}}}. \quad (3.11)$$

A constante de normalização  $\bar{Q}$  tem valor inverso ao valor máximo da anisotropia da permissividade dielétrica, logo

$$Q_{mn} = \bar{Q} \left( \chi_{mn} - \frac{1}{3}\delta_{mn} \sum_j \chi_{jj} \right), \quad (3.12)$$

devendo se anular na fase isotrópica e atingir um valor máximo igual a 1 nas fases menos simétricas. Relacionando com os parâmetros de ordem microscópico (que tem dimensões escalares) com o parâmetro de ordem macroscópico (que tem dimensões tensoriais), obtemos

$$Q_{mn} = \frac{3}{2}S \left( n_m n_n - \frac{1}{3}\delta_{mn} \right), \text{ com } S = \frac{3}{2} \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right), \quad (3.13)$$

em que  $n_m$  representa a  $m$ -ésima componente do vetor diretor  $\mathbf{n}$ .

A equação (3.13) representa bem os elementos do parâmetro de ordem tensorial de simetria quadrupolar  $\mathbf{Q}$ , caracterizando o ordenamento macroscópico da fase nemática. Isso só é possível porque podemos relacionar a susceptibilidade magnética macroscópica com a susceptibilidade magnética molecular por meio de aproximações adequadas com o tensor cartesiano de ordem dois, simétrico e de traço nulo sendo requisitado para tal abordagem.

Estabelecido o parâmetro de ordem que descreve os cristais líquidos nemáticos, torna-se indispensável a investigação das propriedades elásticas do mesmo. Nesse intuito, faz-se necessária a obtenção da densidade de energia elástica, provinda das deformações que ocorrem no interior dos sistemas líquido-cristalinos ao variar-se a direção do vetor diretor  $\mathbf{n}$  em diferentes posições. Tal densidade é descrita pelas suas constantes elásticas que estão ligadas aos parâmetros de ordens nemáticos, e foi obtida pela primeira vez por Frederick Charles Frank em 1958 [11].

### 3.4 Densidade de energia elástica de Frank

Quando consideramos uma amostra de cristal líquido nemático a qual todas as moléculas estão, na média, orientadas em uma mesma direção, a energia descrita neste meio é a menor possível, pois as deformações espaciais presentes no sistema tem origem nas variações locais do diretor  $\mathbf{n}$ . Portanto, se  $\mathbf{n}$  for independente da posição, o meio nemático não será distorcido e a energia que o descreverá será  $f_0$ . Lembrando sempre de considerarmos a ordem nemática, caracterizada por um parâmetro de ordem  $S$  espacialmente constante, como descrita na seção anterior. Porém, se o meio nemático está distorcido, o diretor  $\mathbf{n}$  passa a ser um campo vetorial contínuo que varia de ponto a ponto, e é escrito na forma

$$\mathbf{n} \equiv \mathbf{n}(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

satisfazendo a condição de normalização para o campo vetorial

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = n_i(\mathbf{r}) \cdot n_i(\mathbf{r}) = 1, \quad (3.15)$$

em que a convenção de soma de Einstein descrita no apêndice A foi utilizada.

Por simplicidade, no meio distorcido, consideraremos em uma primeira aproximação, que as deformações são pequenas e que, a dependência da densidade de energia elástica se dá apenas pela primeira derivada espacial do vetor diretor, logo

$$f = f(n_{i,j}), \quad \text{com} \quad n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \neq 0, \quad (3.16)$$

em que  $n_{i,j}$  é chamado tensor das deformações. A vírgula em  $n_{i,j}$ , denota a derivada parcial da componente do diretor  $\mathbf{n}$ . Admitimos também, que as distorções no meio nemático são pequenas ao longo de uma distância da ordem das dimensões moleculares, ou seja, as

derivadas do diretor  $\mathbf{n}$  são quantidades pequenas. Em virtude da simetria da fase nemática, impomos a seguinte condição

$$f(n_i) = f(-n_i). \quad (3.17)$$

Como  $\mathbf{n}$  é vetor unitário, suas componentes apresentam uma importante propriedade

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

e conseqüentemente

$$n_i n_{i,j} = n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = 0. \quad (3.18)$$

A densidade de energia elástica  $f$  poderá ser desenvolvida em série de potências de  $n_{i,j}$  em torno do estado de referência, em que essas derivadas se anulam, negligenciando os termos de ordem mais alta nesta expansão, nos interessando apenas as pequenas deformações. Estas deformações em relação às mudanças do diretor, podem ser chamadas de curvaturas de tensões ou de tensores elásticos. Logo, escrevendo a expansão teremos

$$\begin{aligned} f(n_{i,j}) &= f_0 + \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \frac{\partial n_i}{\partial x_j} + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \frac{\partial n_k}{\partial x_l} + \dots, \\ f &= f_0 + \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots, \end{aligned} \quad (3.19)$$

a qual definimos os tensores elásticos de segunda e quarta ordem respectivamente como

$$L_{ij} = \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad \text{e} \quad K_{ijkl} = K_{klij} = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0. \quad (3.20)$$

As derivadas são calculadas no estado de referência (no estado não-distorcido) e são indicadas pelo subscrito 0. Ao introduzirmos a convenção de soma de Einstein sobre índices repetidos, como brevemente descrito no apêndice A deste trabalho, e levando em conta que  $f_0$  se refere a densidade de energia no estado não deformado, escrevemos a equação (3.19) em conjunto com as equações descritas em (3.20), tornando a expressão para a densidade de energia na forma

$$f \simeq f_0 + L_{ij} n_{i,j} + K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}. \quad (3.21)$$

A priori, não é conhecido os elementos  $L_{ij}$  e  $K_{ijkl}$ . Mas levando em consideração elementos de simetria da fase nemática, os tensores elásticos  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{K}$  podem ser decompostos, ou seja, tentamos encontrar uma base de tensores que nos permitirá expressar os tensores elásticos  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{K}$  como uma combinação linear dos elementos da base. Escrevemos os tensores elásticos como combinações de produtos apropriados das componentes do diretor  $\mathbf{n}$ , da delta de Kronecker  $\delta_{ij}$  e do tensor antissimétrico de Levi-Civita. Como o tensor elástico

$\mathbf{L}$  é de segunda ordem (possui dois índices), a base que o descreverá deve possuir objetos com dois índices inseridos no contexto em que trabalhamos. De fato, escrevemos tal tensor como

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \epsilon_{kij}, \quad (3.22)$$

com as componentes  $L_i$ , como constantes fenomenológicas a serem determinadas. Quando substituimos a equação (3.22) na equação (3.21), os dois primeiros termos do tensor  $L_{ij}$  formarão contribuições à densidade de energia livre que violam o requisito de indistinguibilidade entre o estado descrito por  $\mathbf{n}$  e o descrito por  $-\mathbf{n}$  [7], portanto

$$\begin{aligned} L_{ij} n_{i,j} &= L_1 n_i n_j n_{i,j} + L_2 \delta_{ij} n_{i,j} + L_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} \\ &= L_1 n_j n_i n_{i,j} + L_2 n_{i,i} + L_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

em que utilizamos a propriedade descrita em (3.18), e o termo  $L_2$ , assim como  $L_1$  são

$$L_1 = L_2 = 0,$$

Como descrito anteriormente na equação (3.17), a expressão de  $f$  deve ser invariante frente a essa operação de troca de sinal do diretor  $\mathbf{n}$ , sendo a equação (3.19) par em  $\mathbf{n}$ . A simetria será apropriada na construção de  $f$ , e somente o último termo da equação (3.23) satisfaz a condição de simetria do meio nemático, logo, temos que

$$L_{ij} n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{kij} \partial_j n_i = -L_3 n_k (\vec{\nabla} \times \mathbf{n})_k = -L_3 (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n}), \quad (3.24)$$

utilizando das propriedades **e) vi)** e **e) vii)** descritas no apêndice A.

Esta constante  $L_3$  não será útil para análise na fase nemática, pois este termo é diferente de zero apenas para os cristais líquidos colestéricos, na qual a fase apresenta uma deformação espontânea.

A análise do tensor elástico  $\mathbf{K}$  é feita de maneira semelhante à empregada na decomposição de  $L_{ij}$ , mas com base descrita com objetos de quatro índices. O tensor de Levi-Civita não precisa ser empregado na decomposição do tensor  $\mathbf{K}$ , pois  $K_{ijkl} = K_{klij}$ , sendo a equação (3.21) bem comportada, a comutatividade com relação à derivada deve ser verificada

$$\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} = \frac{\partial^2 f}{\partial n_{k,l} \partial n_{i,j}}, \quad (3.25)$$

além disso, o tensor de Levi-Civita muda o sinal na troca de índices, sendo inviável para satisfazer tal comutatividade (3.25). Com este argumento em mente, uma boa escolha para o conjunto de vetores base do sistema são: o produto de quatro componentes de  $\mathbf{n}$ , o produto de duas deltas de Kronecker, e os produtos entre duas componentes de  $\mathbf{n}$  com a delta de Kronecker. Logo, decompomos  $\mathbf{K}$  na forma

$$K_{ijkl} = K_1 n_i n_j n_k n_l + K_2' n_i n_j \delta_{kl} + K_2'' n_k n_l \delta_{ij} + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + \\ + K_4' n_i n_l \delta_{jk} + K_4'' n_j n_k \delta_{il} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk}, \quad (3.26)$$

em que  $K_i$  são constantes fenomenológicas a serem determinadas e interpretadas. Contudo, os coeficientes escritos com um e dois apóstrofes contribuem igualmente a energia livre em vista da simetria. Quando substituimos a expressão (3.26) na equação (3.21), as componentes  $K_1$ ,  $K_2'$ ,  $K_2''$ ,  $K_3'$ ,  $K_4'$  e  $K_4''$  se anulam, logo

$$K_1 n_i n_j n_k n_l n_{i,j} n_{k,l} = 0, \\ K_1 n_i n_{i,j} n_k n_{k,l} n_j n_l = 0,$$

e

$$K_2' n_i n_j \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = 0, \\ K_2' n_i n_{i,j} n_j n_{l,l} = 0,$$

e também anula-se o correspondente simétrico de  $K_2'$ , portanto

$$K_2'' n_k n_l \delta_{ij} n_{i,j} n_{k,l} = 0, \\ K_2'' n_k n_{k,l} n_l n_{j,j} = 0,$$

enquanto uma componente de  $\mathbf{K}$  que não possui correspondente simétrico também se anula, logo

$$K_3' n_i n_k \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = 0, \\ K_3' n_i n_{i,l} n_k n_{k,l} = 0,$$

e mais a componente

$$K_4' n_i n_l \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = 0, \\ K_4' n_i n_{i,k} n_l n_{k,l} = 0,$$

assim como seu correspondente simétrico se anula

$$K_4'' n_j n_k \delta_{il} n_{i,j} n_{k,l} = 0, \\ K_4'' n_k n_{k,l} n_j n_{l,j} = 0,$$

a qual para obtermos tais resultados, fazemos uso da equação (3.18). Já o restante das constantes elásticas não se anulam e estão associadas às componentes de  $\mathbf{n}$  na seguinte forma

$$\begin{aligned}
K_5 n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} &= K_5 n_i n_l n_{k,j} n_{k,l} \\
&= K_5 n_j \partial_l n_k \partial_j n_k \\
&= K_5 (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}),
\end{aligned}$$

e para

$$\begin{aligned}
K_6 \delta_{ij} \delta_{ij} n_{i,j} n_{k,l} &= K_6 n_{i,i} n_{k,k} \\
&= K_6 \partial_i n_i \partial_k n_k \\
&= K_6 (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2,
\end{aligned}$$

com

$$K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = K_7 n_{k,j} n_{k,j},$$

e

$$K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = K_8 n_{l,j} n_{j,l},$$

formando a partir de (3.26)

$$\frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} \left[ K_5 (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) + K_6 (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + K_7 n_{k,j} n_{k,j} + K_8 n_{l,j} n_{j,l} \right]. \quad (3.27)$$

E esta é a contribuição quadrática resultante das primeiras derivadas da energia elástica. Queremos mostrar que o quarto termo ( $K_8$ ) na expressão (3.27) pode ser escrito como

$$n_{i,k} n_{k,i} = (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 - \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}). \quad (3.28)$$

Escrevendo o lado direito da equação (3.28) de forma tensorial, obtemos

$$\begin{aligned}
(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 - \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) &= \partial_i n_i \partial_j n_j - \partial_i \vec{e}_i [n_j \partial_j n_j \vec{e}_j + n_i \vec{e}_i \times (\partial_l n_m) (\vec{e}_l \times \vec{e}_m)_j] \\
&= \partial_i n_i \partial_j n_j - \partial_i n_j \partial_j n_j - \partial_i \vec{e}_i [n_i \vec{e}_i \times (\partial_l n_m \epsilon_{lmj} \vec{e}_j)] \\
&= -\partial_i \vec{e}_i [n_i \partial_l n_m \epsilon_{lmj} \epsilon_{kij} \vec{e}_k] \\
&= -\partial_i \vec{e}_i [n_i \partial_l n_m (\delta_{lk} \delta_{mi} - \delta_{li} \delta_{mk}) \vec{e}_k] \\
&= -\partial_i \vec{e}_i (n_i n_{i,k} - n_i n_{k,i}) \vec{e}_k \\
&= \partial_i n_i n_{k,i} \delta_{ik} \\
&= \partial_k n_i n_{k,i} \\
&= n_{i,k} n_{k,i}.
\end{aligned} \quad (3.29)$$

O terceiro termo ( $K_7$ ) na expressão (3.27) pode ser demonstrado também analogamente a partir da operação

$$n_{k,j}n_{k,j} - n_{k,j}n_{j,k} - n_j n_l n_{k,j} n_{k,l} = (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2, \quad (3.30)$$

e escrevendo explicitamente o termo associado a  $K_7$  na forma

$$n_{k,j}n_{k,j} = n_{k,j}n_{j,k} + (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2, \quad (3.31)$$

já que

$$(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 = n_j n_l n_{k,j} n_{k,l}.$$

A expressão (3.30) em conjunto com a expressão (3.29) pode ser escrita como

$$n_{k,j}n_{k,j} = (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 - \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) + (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2, \quad (3.32)$$

nos permititindo rearranjar e reescrever a equação (3.27)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} &= \frac{1}{2} (K_6 + K_7 + K_8) (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} (K_7) (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + \\ &+ \frac{1}{2} (K_5 + K_7) (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2} [K_7 + K_8] [\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})], \end{aligned} \quad (3.33)$$

que comumente, fazemos o uso das expressões para as constantes elásticas na forma

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

para podermos escrever a famosa densidade de energia elástica para os cristais líquidos nemáticos, proposta por Frederick Charles Frank [8]. A partir de (3.33), obtemos

$$\begin{aligned} f_{Frank} &= \frac{1}{2} (K_{11}) (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} (K_{22}) (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} (K_{33}) (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} [K_{22} + K_{24}] [\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

As constantes elásticas  $K_{ii}$  na expressão (3.34) são análogas às constantes elásticas obtidas ao analisarmos a energia potencial de uma mola (lei de Hooke), em que  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e

$K_{33}$ , representadas na Fig.(3.11)<sup>8</sup>, são chamadas constantes elásticas de *splay* (divergência), *twist* (torção) e *bend* (flexão), respectivamente. A constante elástica ( $K_{22} + K_{24}$ ), de contribuição apenas superficial, é chamada de *saddle-splay*. Essas constantes elásticas levam esses nomes por estarem ligadas aos tipos de distorções ocorridas no meio nemático [11].

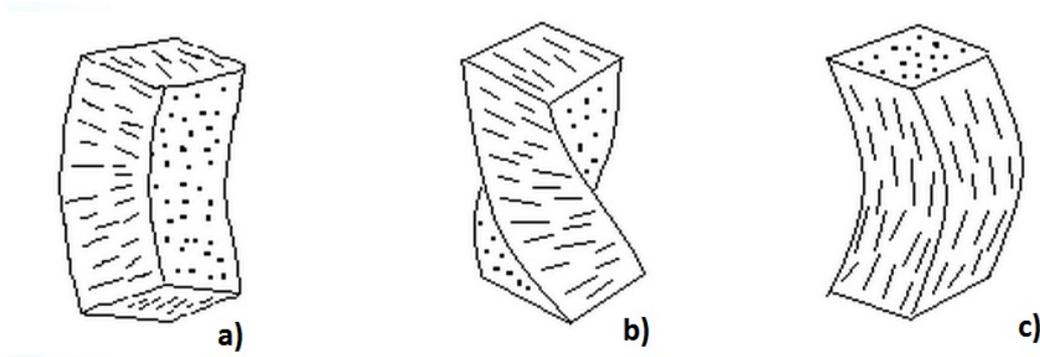


Figura 3.11: Representação das deformações associadas às constantes elásticas: a) *splay*; b) *twist* e c) *bend*.

A distorção do tipo *splay* (divergência) pode ser resultado das contribuições das energias de superfícies planares quando as placas que confinam a amostra nemática formam um ângulo qualquer  $\phi$  entre elas. A distorção do tipo *twist* (torção) pode ser também consequência destas energias de superfícies planares, mas quando as duas placas paralelas formam um ângulo  $\theta$  entre seus eixos. Já a distorção do tipo *bend* (flexão) pode ser resultado das contribuições das energias de superfícies perpendiculares a amostra nemática, em que as duas superfícies planas também formam um certo ângulo  $\phi$  entre elas. E por último, a distorção do tipo *saddle-splay*, como dito anteriormente, nos revela unicamente uma contribuição de superfície, que fica claro se aplicarmos o Teorema de Gauss

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{A} dV = \oiint \vec{A} \cdot ds.$$

Portanto, a densidade de energia elástica, proporcional ao quadrado das derivadas espaciais do diretor, depende somente de três constantes elásticas [7]. Todas as constantes elásticas descritas em (3.34) são positivas, dependentes da temperatura e possuem dimensões de energia por unidade de comprimento. Pelas equações (3.24) e (3.34), podemos escrever a densidade de energia elástica total, dado por (3.21), na forma

$$f = f_0 - L_3(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) + \frac{1}{2}(K_{11})(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}(K_{22})(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}(K_{33})(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}[K_{22} + K_{24}][\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})]. \quad (3.35)$$

<sup>8</sup>Disponível em: <<http://lince.cii.fc.ul.pt/pedros/fcl/Galvao/configura.html>>. Acesso em: 5 de junho de 2014.

Para o caso em que  $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} = (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) = 0$ , a equação (3.35) é minimizada para

$$f = f_0 - L_3(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) + \frac{1}{2}(K_{22})(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2,$$

mas como  $f = f_0$ , temos que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(K_{22})(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 &= L_3(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n}), \\ (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) &= \frac{2L_3}{K_{22}}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

o que implica  $f \neq f_0$  se  $L_3 \neq 0$ , com o estado fundamental não sendo o distorcido, como discutido anteriormente. Para tratar dos nemáticos, como é dedicado neste trabalho, escolhemos  $L_3 = 0$  a fim de ter  $f = f_0$  no estado fundamental para a densidade de energia. Além da energia livre proposta por Frank, outra densidade de energia elástica é abordada nos cristais líquidos nemáticos. Tal energia foi proposta por Nehring e Saupe em 1972, a partir dos trabalhos de Frank, e fica à nosso encargo demonstrá-la na próxima seção.

### 3.5 Densidade de energia elástica - modelo de Nehring e Saupe

Para a construção da energia de Nehring-Saupe, as derivadas espaciais do diretor  $\mathbf{n}$  de ordem superiores são consideradas, ou seja, são introduzidos termos do tipo  $n_{i,jk}$  na expansão (3.21) que já dependiam de termos  $n_{i,j}$ . Nehring e Saupe propuseram que essas derivadas de ordem superiores, ou ordem segunda do diretor  $\mathbf{n}$ , na expansão da energia livre do nemático, podem, em princípio, revelar mesmas contribuições que os termos quadráticos das primeiras derivadas. Tal proposta, revelou o aparecimento da constante elástica  $K_{13}$ , a qual não aparece na expansão da densidade de energia elástica de Frank. O primeiro a derivar uma expansão com essa constante foi Oseen [9].

Com o aparecimento de derivadas do tipo  $n_{i,jk}$  além de  $n_{i,j}$ , a densidade de energia elástica  $f = f(n_{i,j}, n_{i,jk})$  pode ser escrita como uma série de potências dado por

$$f = f_0 + N_{ijk}n_{i,jk} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} + \frac{1}{2}M_{ijklmn}n_{i,jk}n_{l,mn} + R_{ijklm}n_{i,j}n_{k,lm}, \quad (3.37)$$

em que algumas simetrias dos tensores da equação (3.37) são evidentes, e pelo teorema da inversão  $n_{i,\alpha\beta} = n_{i,\beta\alpha}$  (em que os subscritos em grego aparecem apenas com a finalidade de demonstrar tal teorema), segue que

$$\begin{aligned} N_{ijk} &= N_{ikj}, \\ M_{ijklmn} &= M_{ikjlmn} = M_{ijklnm} = M_{ikjlnm} = M_{lmnijk}, \\ R_{ijklm} &= R_{ijkml}, \end{aligned} \quad (3.38)$$

bem como visto anteriormente que  $K_{ijkl} = K_{klij}$ .

Assim, os tensores  $\mathbf{N}$ ,  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{R}$  podem ser decompostos em termos do diretor  $\mathbf{n}$ , tensor unidade e tensor antissimétrico [6]. Um caso particular, proposto por Nehring e Saupe, revelou o interesse e a importância do tensor  $\mathbf{N}$ , pois houve a omissão de tediosos cálculos para o tensor  $\mathbf{M}$  constatando-se que o tensor  $\mathbf{R}$  era conectado a um termo de energia identicamente zero. Logo, em vista da proposta de Nehring e Saupe, que leva em conta  $M = 0$  e  $R = 0$ , podemos reescrever a equação (3.37) na forma

$$f(n_{i,j}, n_{i,jk}) = f_0 + N_{ijk}n_{i,jk} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l}, \quad (3.39)$$

e levando em conta a primeira propriedade de simetria vista em (3.38), podemos escrever o tensor  $\mathbf{N}$  como

$$N_{ijk} = N_1n_in_jn_k + N_2n_i\delta_{jk} + N_3n_j\delta_{ik} + N_4n_k\delta_{ij}.$$

Além do mais

$$N_3\delta_{ik}n_j = N_3\delta_{ij}n_k = N_4\delta_{ij}n_k, \quad (3.40)$$

sendo assim, obtemos

$$N_{ijk} = N_1n_in_jn_k + N_2n_i\delta_{jk} + \frac{N_3}{2}(n_j\delta_{ik} + n_k\delta_{ij}). \quad (3.41)$$

Segue que o termo de energia conectado ao termo de  $N_{ijk}$  em que há contração com  $n_{i,jk}$ , como está descrito em (3.39), será do tipo

$$\begin{aligned} N_{ijk}n_{i,jk} &= N_1n_in_jn_kn_{i,jk} + N_2n_i\delta_{jk}n_{i,jk} + \frac{N_3}{2}(n_j\delta_{ik}n_{i,jk} + n_k\delta_{ij}n_{i,jk}) \\ &= N_1n_in_jn_kn_{i,jk} + N_2n_in_{i,jj} + \frac{N_3}{2}(n_jn_{k,jk} + n_kn_{j,jk}) \\ &= N_1n_in_jn_kn_{i,jk} + N_2n_in_{i,jj} + N_3n_jn_{k,jk}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

O primeiro termo de (3.42) pode ser escrito como a expressão para  $K_5$  na energia livre de Frank

$$N_1(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2. \quad (3.43)$$

Já o segundo termo de (3.42) é manipulado considerando que  $n_in_{i,j} = 0$ , e sua derivação em relação à  $j$  nos leva a

$$(n_in_{i,j})_{,j} = n_{i,j}n_{i,j} + n_in_{i,jj}, \quad (3.44)$$

e como essa igualdade é nula, temos que  $n_in_{i,jj} = -n_{i,j}n_{i,j}$ , logo

$$n_i n_{i,jj} = -(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) - (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 - (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2, \quad (3.45)$$

a qual utilizamos a combinação demonstrada analogamente em (3.32). O terceiro termo de (3.42) é reconhecido a partir da derivação de  $n_j n_{k,k}$  também em relação à  $j$ , assim

$$\begin{aligned} (n_j n_{k,k})_{,j} &= n_{j,j} n_{k,k} + n_j n_{k,kj} \\ &= (n_j n_{k,k})_{,j} - n_{j,j} n_{k,k} \\ &= \partial_j (n_j \partial_k n_k) - \partial_j n_j \partial_k n_k \\ &= \vec{\nabla} \cdot [\mathbf{n}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})] - (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Podemos reescrever a equação (3.42) na forma

$$\begin{aligned} N_{ijk} n_{i,jk} &= N_1 (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + \\ &+ N_2 [\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}) - (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 - (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 - (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2] \\ &+ N_3 \{ \vec{\nabla} \cdot [\mathbf{n}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})] - (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 \}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

que ao substituirmos na expressão (3.39) já com os termos  $K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}$  expandidos (ver equação (3.34)), obtemos

$$\begin{aligned} f_{NS} &= f_0 + \frac{1}{2}(\tilde{K}_{11})(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}(\tilde{K}_{22})(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}(\tilde{K}_{33})(\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 \\ &- \frac{1}{2}[\tilde{K}_{22} + \tilde{K}_{24}][\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})] + (K_{13})\vec{\nabla} \cdot [\mathbf{n}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})]. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Esta é a densidade de energia elástica proposta por Nehring e Saupe, em que as constantes elásticas  $\tilde{K}_{ij}$  estão normalizadas pelos fatores provindos da contração dos termos de  $N_{ijk} n_{i,jk}$ , logo temos

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{11} &= K_{11} - 2N_2 - 2N_3, \\ \tilde{K}_{22} &= K_{22} - 2N_2, \\ \tilde{K}_{33} &= K_{33} + 2N_1 - 2N_2 - 2N_3, \\ \tilde{K}_{24} &= K_{24}, \\ K_{13} &= N_3, \end{aligned}$$

a qual são comparados com as constantes elásticas  $K_{ij}$  da energia livre de Frank, onde surge também uma nova constante elástica,  $K_{13}$ , denominada constante elástica *splay-bend* (divergência-flexão), e que nos fornece apenas contribuições de superfície [11]. O termo  $N_3$  é comumente indicado por essa constante elástica *splay-bend*  $K_{13}$  [6].

O uso da equação (3.48) introduz algumas dificuldades na análise do estado estável dos cristais líquidos nemáticos a partir do cálculo variacional. No volume de uma amostra de cristal líquido nemático o estado estável é o não deformado quando a densidade de energia elástica  $f$  for mínima, ou seja, se  $n_{i,j} = n_{i,jk} = 0$ , assim,  $N_{ijk} = 0$ . No entanto, os termos elásticos lineares das primeiras ou segundas derivadas das componentes do diretor  $\mathbf{n}$  podem ser introduzidos. Estes termos elásticos estão presentes quando uma amostra de nemático é confinada por uma superfície, originando-se a partir da energia no estado de referência. Além do mais, estes termos lineares são responsáveis pelas deformações de subsuperfícies que ocorrem em comprimentos mesoscópicos<sup>9</sup> [6].

O termo  $(K_{13})\vec{\nabla} \cdot [\mathbf{n}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})]$  satisfaz à equação de Euler-Lagrange, levando assim, a não contribuição para a configuração do equilíbrio do diretor no volume. Sua influência sobre a configuração do diretor pode ser detectada apenas se a energia de superfície for pequena [4]. Há uma dificuldade matemática na estimativa do valor da constante elástica  $K_{13}$  apontada por Oldano e Barbero. Eles mostraram que o problema variacional não tem solução correspondente para essa constante, se admitirmos que  $\theta$ , ângulo diretor, e  $\frac{d\theta}{dz}$  são variáveis independentes no contorno, nos conduzindo a uma contradição dos princípios básicos da teoria contínua, pois haverá uma variação descontínua do ângulo diretor  $\theta$  nos contornos de uma amostra de cristal líquido nemático [4]. Uma forma de restaurar a variação contínua de  $\theta$  nos contornos, talvez seja, a inclusão de termos de superfície e de alta ordem de elasticidade, mas pouco é conhecido até o presente momento sobre esta adição de constantes. Hinov argumentou que uma possível solução seja considerar  $\theta$  e  $\frac{d\theta}{dz}$ , bem como suas variações, funções dependentes dos contornos que confinam as amostras nemáticas [4, 9].

Tentativas tem sido feitas para poder estimar a constante  $K_{13}$  experimentalmente, usando amostras que possuem pequenas energias de superfícies em um ou ambos os contornos. Como exemplificação do princípio envolvido, tratamos de analisar uma situação a qual é empregado uma célula híbrida alinhada perpendicularmente com uma pequena contribuição de energia de superfície em um dos contornos que confinam uma amostra líquido-cristalina nemática. Nessa célula, o diretor  $\mathbf{n}$  forma um ângulo  $\theta$  pequeno em relação à normal e será estudada no capítulo seguinte, após demonstrarmos a abordagem do cálculo variacional aos cristais líquidos nemáticos nas seções que seguem.

## 3.6 Métodos de equilíbrio para sistemas líquido-cristalinos. Abordagem variacional aplicada aos nemáticos

Em vista de fazermos com que a densidade de energia livre de Frank forneça o perfil do diretor em uma amostra nemática, escrevemos em seguida, uma forma prática de tal energia, a fim de podermos utilizar de forma compacta o diretor  $\mathbf{n}$ . Como o diretor é unitário, podemos escrevê-lo em função dos vetores base e dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ , conforme a

---

<sup>9</sup>Conjunto de partículas cujo número não ultrapassa de mil por milímetro. Ao considerarmos o nível mesoscópico, em vez de nível atômico, há uma facilidade matemática para descrevermos os sistemas físicos.

Fig.(3.12).

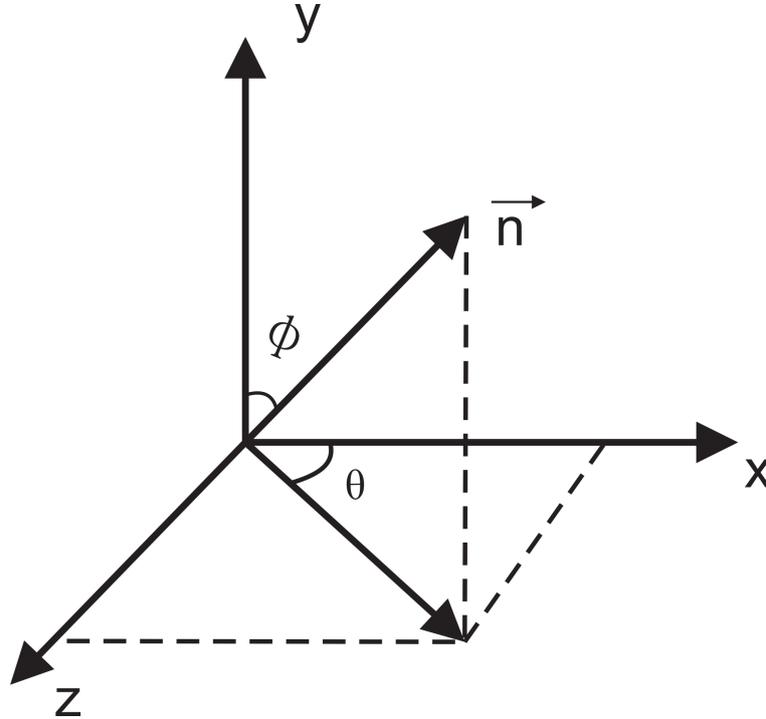


Figura 3.12: Diretor  $\mathbf{n}$  descrito em geometria polar na qual está em função dos vetores base e dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ .

Logo, devemos escrever o diretor na forma:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \sin \phi(\mathbf{r}) \cos \theta(\mathbf{r}) \hat{x} + \cos \phi(\mathbf{r}) \hat{y} + \sin \phi(\mathbf{r}) \sin \theta(\mathbf{r}) \hat{z}, \quad (3.49)$$

a qual podemos determinar as funções  $\phi(\mathbf{r})$  e  $\theta(\mathbf{r})$  de acordo com a geometria usada, definindo assim, o diretor  $\mathbf{n}$ . Comumente consideramos que o sistema líquido-cristalino seja elasticamente isotrópico, ou seja, fazemos o que é chamado de aproximação de constante única na densidade de energia elástica de Frank. Sendo assim, consideramos na equação (3.34) que  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ , e que a constante *saddle-splay* ( $K_{22} + K_{24}$ ) não faça nenhuma contribuição, já que esta desenvolve uma contribuição apenas na superfície da amostra. Isso nos leva a escrever a energia livre de Frank na forma

$$f_{Frank} = \frac{1}{2} K [(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2], \quad (3.50)$$

e usando a identidade

$$(\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 = (\vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2,$$

a aproximação da constante única pode ser obtida

$$f_{Frank} = \frac{1}{2}K[(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2], \quad (3.51)$$

em que é útil por frequentemente linearizar as equações de equilíbrio, se não considerarmos outras interações. Considerando a função  $\phi(\mathbf{r})$  como  $\phi(x, z) = \frac{\pi}{2}$ , podemos escrever a equação (3.49) na forma

$$\mathbf{n}(x, z) = \cos \theta(x, z)\hat{x} + \sin \theta(x, z)\hat{z}, \quad (3.52)$$

o que nos possibilita calcular os termos descritos na equação (3.51), resultando em

$$(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 = \sin^2 \theta \left[ \frac{\partial \theta}{\partial x} \right]^2 - \sin \theta \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial z} - \sin \theta \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \cos^2 \theta \left[ \frac{\partial \theta}{\partial z} \right]^2,$$

e

$$(\vec{\nabla} \times \mathbf{n})^2 = \sin^2 \theta \left[ \frac{\partial \theta}{\partial z} \right]^2 + \sin \theta \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \sin \theta \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \cos^2 \theta \left[ \frac{\partial \theta}{\partial x} \right]^2,$$

em que ao substituirmos em (3.51), temos

$$f_{Frank} = \frac{1}{2}K \left\{ \left[ \frac{\partial \theta}{\partial x} \right]^2 + \left[ \frac{\partial \theta}{\partial z} \right]^2 \right\}. \quad (3.53)$$

Se considerarmos deformações apenas no plano  $xz$ , com o método da constante única, podemos escrever a equação (3.53) na forma

$$f[\theta(z)] = \frac{1}{2}K \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 = \frac{1}{2}K\theta'^2, \quad (3.54)$$

já que as placas que confinam a amostra são consideradas lisas. O diretor  $\mathbf{n}$  deve possuir simetria com relação a variável  $x$ , isto é, o diretor deve ser apenas função da variável  $z$ , sendo nula a derivada do ângulo em relação a variável  $x$ .

Com esses resultados em mãos, podemos aplicar a vários exemplos que contenham equações diferenciais com soluções para as configurações de equilíbrio de sistemas líquido-cristalinos. Mas antes, observamos as contribuições das energias de superfícies nos contornos de uma amostra e a abordagem variacional que é comumente feita em nemáticos, desempenhando um papel fundamental na teoria de elasticidade.

### 3.6.1 Ancoramento

Nas seções anteriores, consideramos para algumas exemplificações em amostras nemáticas as contribuições de energias de superfícies provindas dos contornos. Analisando-se a interação molecular próxima às bordas da amostra, podemos obter comportamento diferente das moléculas que interagem no volume da amostra, ou seja, devida a interação molécula-superfície podemos obter as contribuições de energia. Tais contribuições das

energias de superfícies são comumente definidas no estudo da teoria de elasticidade como ancoramento.

As moléculas dos sistemas líquido-cristalinos que estão próximas as paredes que confinam a amostra nemática podem sofrer pequena ou grandes influências dos contornos. A região na qual as moléculas sofrem influências dos contornos estão no interior da amostra e próxima às interfaces, e esta região é chamada de subsuperfície. Nas seguintes seções, estudamos o que podem ser essas pequenas ou grandes contribuições das energias de superfícies.

### 3.6.2 Ancoramento forte

Dado uma amostra com placas lisas e paralelas, distando entre si, uma medida  $d$ , ou seja,  $z = -d/2$  e  $z = d/2$ , podemos escrever a densidade de energia total por unidade área como um funcional na forma

$$F = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f(\theta, \theta') dz + \gamma_1(\theta_1) + \gamma_2(\theta_2), \quad (3.55)$$

em que  $\theta$  é a deformação do volume da amostra,  $\theta' = \frac{d\theta}{dz}$  é o tensor deformação, sendo  $f$  uma função que dependa dessas deformações, conhecida como densidade de energia elástica de volume. Nos contornos da amostra, verificamos uma contribuição da densidade de energia de superfície, indicados na equação (3.55) como  $\gamma_1(\theta_1)$  e  $\gamma_2(\theta_2)$ , em que  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos formados pelo diretor  $\mathbf{n}$  nas paredes  $z = -d/2$  e  $z = d/2$ , respectivamente.

Se tivermos uma situação em que os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  estão fixos nos contornos da amostra, chamamos o caso de ancoramento forte, pois as contribuições de superfície da amostra líquido-cristalina serão muito maiores que as contribuições de volume, logo escrevemos

$$\gamma \gg \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f(\theta, \theta') dz,$$

o que nos possibilita determinar uma função  $\theta(z) \in C_1$ , ou seja, função a qual sua derivada de primeira ordem é contínua e que extremiza o funcional descrito em (3.55), assumindo os seguintes valores nos contornos

$$\Theta_1 = \theta \left( z = -\frac{d}{2} \right) \quad \text{e} \quad \Theta_2 = \theta \left( z = \frac{d}{2} \right). \quad (3.56)$$

Inicialmente podemos aplicar uma técnica do princípio variacional imposta por Lagrange, na qual variamos a função  $\theta(z)$  por pequenos deslocamentos, o que possibilita a extremização da equação (3.55), caso esta função também seja contínua e diferenciável. Logo, obtemos uma função  $\tilde{\theta}(z) \in C_1$  que minimiza a equação (3.55) e satisfaz as condições de contorno (3.56), e que está próxima à  $\theta(z)$ , (veja Fig.(3.13)). Escrevendo a função de acordo com a técnica variacional obtemos

$$\theta(z) = \tilde{\theta}(z) + \alpha v(z), \quad (3.57)$$

e por hipótese a função  $\tilde{\theta}(z)$  minimiza o funcional (3.55).

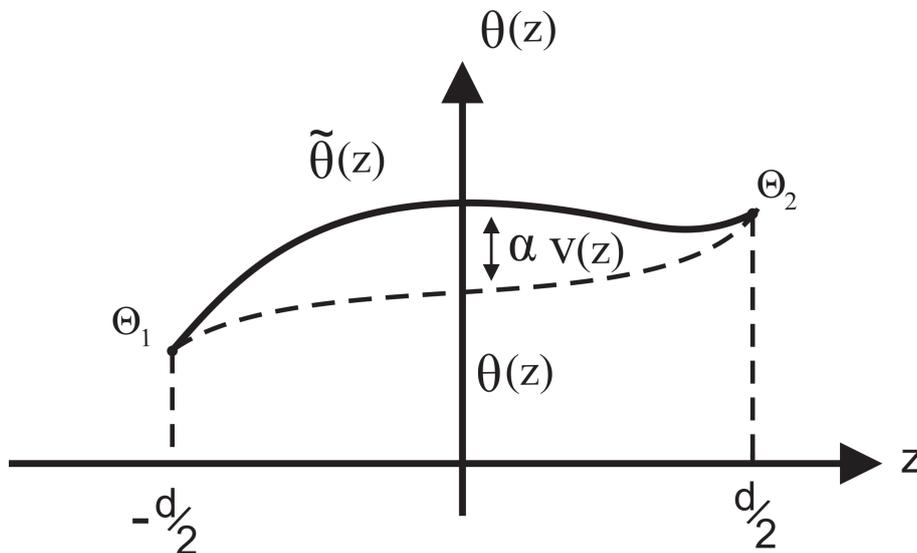


Figura 3.13: No caso de ancoramento forte temos a seguinte condição,  $\tilde{\theta}(\pm d/2) = \theta(\pm d/2)$ ; isto é, a função arbitrária  $v(z)$  vai a zero para  $z = \pm d/2$ .

O parâmetro  $\alpha$  é muito pequeno e  $v(z)$  é função arbitrária também pertencente a classe  $C_1$ . Reescrevendo o funcional (3.55) e utilizando a equação (3.57), temos que

$$F[\theta(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\tilde{\theta}(z) + \alpha v(z), \tilde{\theta}'(z) + \alpha v'(z); z] dz, \quad (3.58)$$

a qual terá um mínimo, somente se  $\alpha = 0$ . Utilizando dos teoremas elementares nas derivações de funções definidas por meio de integrais, e aplicando o método de integração por partes, (assim como utilizamos no capítulo 2 deste trabalho, veja a equação (2.24)) obtemos a equação diferencial de Euler-Lagrange para o caso de ancoramento forte na forma

$$\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} = 0, \quad (3.59)$$

que é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem solucionada pelas condições de contorno descritas em (3.56). A função minimizante do funcional (3.55) nos garante um valor extremo se analisarmos a condição do tipo descrita em (2.4). Já para garantirmos que esse valor extremo da mesma função seja um mínimo, analisamos a condição descrita na equação (2.5).

### Funcionais em ancoramento forte contendo $\theta''(z)$

Em alguns problemas elásticos, podemos encontrar funcionais que sejam do tipo

$$F[\theta(z)] = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f[\theta(z), \theta'(z), \theta''(z); z] dz, \quad (3.60)$$

em que  $\theta'' = \frac{d^2\theta}{dz^2}$ . Funcionais deste tipo desempenham um papel muito relevante em alguns problemas elásticos que contenham grandes variações espaciais de parâmetros físicos próximos às superfícies limitantes da amostra líquido-cristalina. Sendo assim, é muito útil e necessário introduzir uma parte não uniforme na densidade de energia elástica de volume, não apenas um termo proporcional a  $\theta'^2$ , mas também um termo proporcional a  $\theta''^2$ .

Como anteriormente, podemos escrever uma função do tipo (3.57), com  $\theta(z)$  sendo a curva próxima à função minimizante  $\tilde{\theta}(z)$ , na qual  $v(\pm d/2) = 0$  devido a situação de ancoramento forte. Novamente, utilizando das técnicas variacionais descritas no capítulo 2, obtemos a primeira variação do funcional (3.60) em relação ao parâmetro  $\alpha$ , e segue a condição

$$\delta_1 F = \left( \frac{dF}{d\alpha} \right)_0 \alpha = 0 \quad \forall v(z) \in C_2. \quad (3.61)$$

Logo, podemos obter a equação diferencial de Euler-Lagrange, (assim como descrita na equação (2.27)), para este caso como

$$\frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}'} + \frac{d^2}{dz^2} \frac{\partial f}{\partial \tilde{\theta}''} = 0 \quad \forall z \in \left( -\frac{d}{2}, \frac{d}{2} \right), \quad (3.62)$$

na qual contém as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned} \Theta_1 = \theta(-d/2) \quad \text{e} \quad \Theta_2 = \theta(d/2), \\ \left( \frac{\partial f}{\partial \theta''} \right)_{-\frac{d}{2}} = 0 \quad \text{e} \quad \left( \frac{\partial f}{\partial \theta''} \right)_{\frac{d}{2}} = 0, \end{aligned} \quad (3.63)$$

e não apenas os valores de  $\theta(z)$  estão fixos para  $z = \pm d/2$ , mas também sua derivada  $\theta'(z)$  [6]. Concluimos então, que a equação (3.62) pode ser resolvida com as condições de contorno do tipo

$$\Theta_1 = \theta(-d/2), \Theta_1' = \theta'(-d/2) \quad \text{e} \quad \Theta_2 = \theta(d/2), \Theta_2' = \theta'(d/2), \quad (3.64)$$

em vez de ser resolvida com as condições de contorno descritas em (3.63).

### 3.6.3 Ancoramento fraco

O caso de ancoramento fraco em uma amostra de cristal líquido nemático é definido quando, tanto as contribuições de superfície quanto as contribuições de volume, são de mesma ordem, ou seja, por não estarem mais fixos, os valores dos ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  nas bordas da amostra dependem das distorções do volume. Assim, temos o funcional que é

descrito como (3.55), a qual podemos novamente determinar uma função  $\theta(z) \in C_1$  que extremiza o funcional, e satisfaça as condições de contorno descritas em (3.56), na qual se encontram não fixas, como ilustrado na Fig.(3.14).

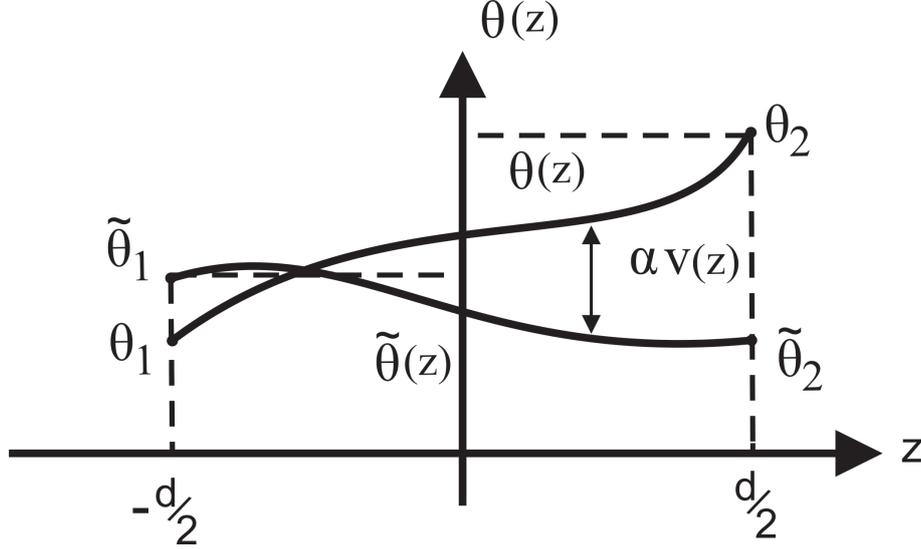


Figura 3.14: Na ilustração acima, temos que  $\tilde{\theta}(\pm d/2) \neq \theta(\pm d/2)$ , e a função arbitrária  $v(z)$  não vai a zero para  $z = \pm d/2$ .

Novamente temos descrito na equação (3.57), a função que minimiza o funcional (3.55), mas agora, com os valores  $v(\pm d/2)$  arbitrários indicando que  $\tilde{\theta}_1 = \tilde{\theta}(z = -d/2)$  e  $\tilde{\theta}_2 = \tilde{\theta}(z = d/2)$ , valores assumidos nos contornos pela função minimizante  $\theta(z)$ , logo

$$\gamma_1(\theta_1) = \gamma_1[\tilde{\theta}_1 + \alpha v(-d/2)] \quad \text{e} \quad \gamma_2(\theta_2) = \gamma_2[\tilde{\theta}_2 + \alpha v(d/2)], \quad (3.65)$$

a qual queremos  $\alpha = 0$ , para termos o valor estacionário do funcional (3.55), sendo assim, temos

$$\left[ \frac{dF}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = \frac{d}{d\alpha} \int_{-d/2}^{d/2} f[\theta(z), \theta'(z); z] dz + \frac{d\gamma_1(\theta_1)}{d\alpha} + \frac{d\gamma_2(\theta_2)}{d\alpha} = 0. \quad (3.66)$$

Derivamos os dois últimos termos do lado direito da equação (3.66) utilizando a equação (3.57) e, em seguida, fazemos o uso do método de integração por partes, não anulando desta vez nos resultados das operações acima as derivadas das contribuições de superfície, pois  $v(z) = v(\pm d/2)$  não estão fixos. Com essas considerações, obtemos as seguintes condições de contorno

$$-\frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{d\gamma_1}{d\theta_1} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial \theta'} + \frac{d\gamma_2}{d\theta_2} = 0. \quad (3.67)$$

Novamente a equação diferencial de Euler-Lagrange é do tipo (3.59), cuja solução geral contém duas constantes de integração. Uma maneira alternativa de obter a equação (3.67) é considerar  $\theta$  como

$$\theta = \theta(\theta_1, \theta_2; z), \quad (3.68)$$

e, substituindo no funcional (3.55), podemos calculá-lo novamente utilizando o método variacional, alcançando as mesmas condições de contorno dadas em (3.67), desde que,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  sejam quantidades independentes e satisfaçam

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(\theta_1, \theta_2)}{\partial \theta_1} &= \frac{\partial F(\theta_1, \theta_2)}{\partial \theta_2} = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_{1,2}^2} \right)_{\theta_1=\tilde{\theta}_1, \theta_2=\tilde{\theta}_2} &> 0, \end{aligned} \quad (3.69)$$

sendo  $\tilde{\theta}_1$  e  $\tilde{\theta}_2$ , funções minimizantes para  $F[\theta_1, \theta_2]$ , podendo ser comprovadas também através do Hessiano [8]

$$H(\tilde{\theta}_1, \tilde{\theta}_2) = \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \theta_2} \right)^2 \right]_{\theta_1=\tilde{\theta}_1, \theta_2=\tilde{\theta}_2} > 0. \quad (3.70)$$

### Funcionais em ancoramento fraco contendo $\theta''(z)$

Assim como na seção anterior, no caso de ancoramento fraco também podemos ter funcionais contendo a segunda variação do ângulo diretor, cujo papel da parte não uniforme da densidade de energia de volume é novamente de considerável relevância. Logo, o funcional que tínhamos em (3.60) pode ser escrito como

$$F[\theta(z)] = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f[\theta(z), \theta'(z), \theta''(z); z] dz + \gamma_1(\theta_1, \theta'_1) + \gamma_2(\theta_2, \theta'_2), \quad (3.71)$$

e nos contornos temos as seguintes situações

$$\theta_1 = \theta(-d/2), \quad \theta_2 = \theta(d/2), \quad \theta'_1 = \theta'(-d/2) \quad \text{e} \quad \theta'_2 = \theta'(d/2).$$

Neste presente caso, também devemos ter a função minimizante  $\tilde{\theta}(z)$  para o funcional descrito em (3.71), de forma que  $\theta(z)$  esteja muito próxima, nos possibilitando a escrever uma função do tipo (3.57). O detalhe sutil no caso de ancoramento fraco são os termos de contorno calculados na forma

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_1}{d\alpha} &= \frac{\partial \gamma_1}{\partial \theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial \gamma_1}{\partial \theta'_1} \frac{\partial \theta'_1}{\partial \alpha}, \\ \frac{d\gamma_1}{d\alpha} &= \frac{\partial \gamma_1}{\partial \theta_1} v \left( -\frac{d}{2} \right) + \frac{\partial \gamma_1}{\partial \theta'_1} v' \left( -\frac{d}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.72)$$

e

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma_2}{d\alpha} &= \frac{\partial\gamma_2}{\partial\theta_2} \frac{\partial\theta_2}{\partial\alpha} + \frac{\partial\gamma_2}{\partial\theta'_2} \frac{\partial\theta'_2}{\partial\alpha}, \\ \frac{d\gamma_2}{d\alpha} &= \frac{\partial\gamma_2}{\partial\theta_2} v\left(\frac{d}{2}\right) + \frac{\partial\gamma_2}{\partial\theta'_2} v'\left(\frac{d}{2}\right),\end{aligned}\tag{3.73}$$

que substituídos na variação de  $F[\theta(z)]$  em relação à  $\alpha$ , obedecendo a condição para valor estacionário do tipo (3.61), obtemos as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned}-\left(\frac{\partial f}{\partial\theta'} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial\theta''}\right) + \frac{\partial\gamma_1}{\partial\theta_1} &= 0, \\ -\frac{\partial f}{\partial\theta''} + \frac{\partial\gamma_1}{\partial\theta'_1} &= 0, \text{ para } z = -d/2,\end{aligned}\tag{3.74}$$

e

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial\theta'} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial\theta''}\right) + \frac{\partial\gamma_2}{\partial\theta_2} &= 0, \\ \frac{\partial f}{\partial\theta''} + \frac{\partial\gamma_2}{\partial\theta'_2} &= 0, \text{ para } z = d/2,\end{aligned}\tag{3.75}$$

e a equação de Euler-Lagrange descrita em (3.62) novamente é obtida, levando em conta que  $v(\pm d/2)$  e  $v'(\pm d/2)$  são independentes. Como no caso descrito na equação (3.68), uma maneira alternativa de se obter as condições de contorno (3.74) e (3.75) novamente pode ser realizada, desde que, o funcional (3.71) seja considerado como uma função ordinária das constantes de integração, com  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , sendo solução geral da equação de Euler-Lagrange (3.62).

Com a abordagem variacional aos cristais líquidos nemáticos, podemos aplicar à vários problemas, como por exemplo, problemas em que as amostras apresentam ancoramento forte ou fraco, problemas de descontinuidades de subsuperfícies, problemas com campo elétrico ou magnético aplicados à amostra, etc. No próximo capítulo veremos alguns exemplos dessas aplicações, dando ênfase aos problemas variacionais bem-postos e mal-postos, no problema da célula híbrida nemática e nas deformações de subsuperfícies.

# Capítulo 4

## Aplicações da teoria de elasticidade

Neste capítulo, tratamos de apresentar algumas das importantes aplicações aos nemáticos do método variacional. Na seguinte seção, apresentamos a ocorrência de problemas variacionais que podem ocorrer nas amostras nemáticas.

### 4.1 Problemas variacionais

#### 4.1.1 Problemas variacionais bem-postos

Para poder exemplificar o problema variacional bem-posto, consideramos uma amostra nemática, com uma distância  $d$  entre as placas que a confinam (veja Fig.(4.1)). Podemos ter um funcional do tipo

$$F[\theta(z)] = \int_0^d f[\theta(z)]dz + \frac{1}{2}W(\vartheta - \Theta)^2, \quad (4.1)$$

em que  $f[\theta(z)]$  é descrito pela equação (3.54), a qual calculamos pelo método da constante única. No funcional acima, temos que  $K > 0$  e  $W > 0$ ,  $\Theta$  é uma constante e  $\vartheta = \theta(d)$  é o ângulo de inclinação do diretor na superfície  $z = d$ , sendo  $W$  definido como uma energia de ancoramento nas superfícies. Supomos que o ancoramento na superfície  $z = 0$  seja forte, tal que  $\theta(0) = 0$ .

O caminho direto de se obter a solução é feito como nas seções anteriores, tendo  $\tilde{\theta}(z)$  como função minimizante do funcional considerado e como solução da equação de Euler-Lagrange (3.59)  $\forall z \in [0, d]$ , satisfazendo as condições de contorno (3.67) para  $z = 0$  e  $z = d$ , respectivamente. Assim, levando em conta (3.59) obtemos

$$\begin{aligned} K\tilde{\theta}'' &= 0, \\ \tilde{\theta}'' &= 0 \quad \forall z \in [0, d]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Como  $z = 0$  devido a hipótese de ancoramento forte, temos que  $\theta(0) = 0$ , e a segunda condição de contorno descrita em (3.67), aplicada em (4.1) nos fornece

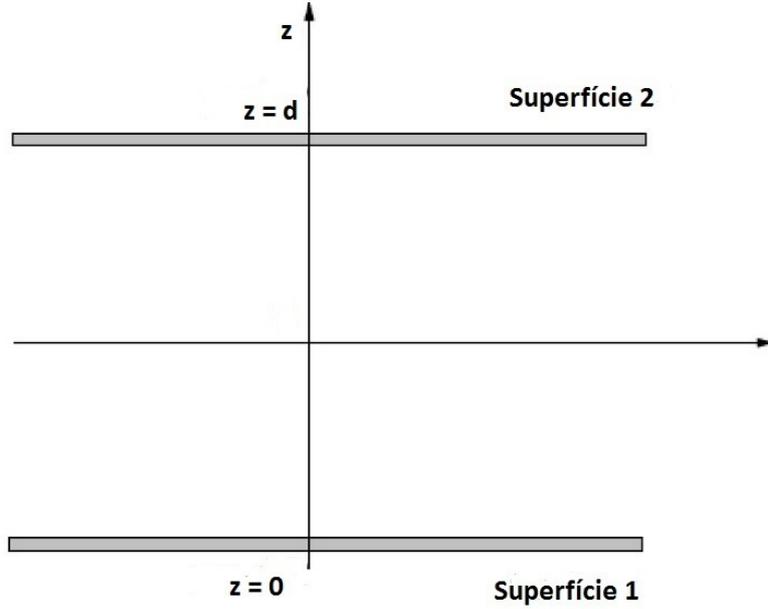


Figura 4.1: Ilustração de uma amostra líquido-cristalina nemática com placas que a confinam a uma distância  $d$  uma da outra.

$$K\tilde{\theta}''(z) + W(\vartheta - \Theta) = 0, \quad (4.3)$$

a qual encontramos uma solução da equação (4.3) na forma

$$\tilde{\theta}(z) = (\vartheta - \beta)\frac{z}{d} + \beta, \quad (4.4)$$

sendo  $\vartheta$  e  $\beta$  constantes de integrações. Fazendo a constante  $\beta$  igual a zero, obtemos

$$\tilde{\theta}(z) = \vartheta\frac{z}{d}, \quad (4.5)$$

e introduzindo-a na equação (4.3) temos

$$K\frac{\vartheta}{d} + W(\vartheta - \Theta) = 0.$$

Como  $\vartheta = \tilde{\theta}(d)$ , determinamos outra constante de integração

$$\begin{aligned} \vartheta \left( \frac{K}{d} + W \right) &= W\Theta, \\ \vartheta &= \frac{W}{\left( W + \frac{K}{d} \right)} \Theta, \end{aligned} \quad (4.6)$$

confirmando-se assim, que a equação (4.5) é a função que extremiza o funcional (4.1) e satisfaz as condições de contorno (3.67), a qual a primeira condição é substituída por

$\theta(0) = 0$ . Dois outros métodos de confirmação de tal função extremizante podem ser avaliados, a saber: método das constantes de integração e método de avaliação da primeira e segunda variação de  $F(\alpha)$ , ( $\delta_1 F = 0$  e  $\delta_2 F > 0$ ). Concluimos que no caso de problemas bem-postos, os diferentes métodos nos dão a mesma função minimizante  $\tilde{\theta}$  e o número de condições de contorno, no presente caso, descritas em (3.67), é igual ao número de constantes de integração a serem determinadas.

### 4.1.2 Problemas variacionais mal-postos

Como na seção anterior, no caso de problemas variacionais bem-postos, consideramos, por exemplo, a mesma amostra nemática ilustrada na Fig.(4.1), mas com o funcional sendo do tipo

$$F[\theta(z)] = \int_0^d \frac{1}{2} K \theta'^2(z) dz + \frac{1}{2} W (\vartheta - \Theta)^2 + \tilde{K} \vartheta \theta'(d), \quad (4.7)$$

supondo que em  $z = 0$  o ancoramento seja forte, logo  $\theta(0) = 0$ . Novamente temos as condições para a constante elástica e a energia de ancoramento na superfície respectivamente como  $K > 0$  e  $W > 0$ , com  $\Theta$  uma constante e  $\vartheta = \theta(d)$ . No funcional (4.7) descrevemos mais uma constante elástica, que é de superfície e também positiva, ou seja,  $\tilde{K} > 0$ .

Desejamos também, determinar uma função extremizante para o funcional (4.7). Abordando o funcional com equação de Euler-Lagrange do tipo (3.62)  $\forall z \in [0, d]$ , obtemos uma equação como descrita em (4.2), cuja solução será (4.4), e novamente  $\vartheta$  e  $\beta$  serão duas constantes de integração. As condições de contorno que satisfazem a equação de Euler-Lagrange para este problema devem ser deduzidas pela hipótese de ancoramento forte em  $z = 0$ , o que acaba resultando em  $\theta(0) = 0$ , e pela hipótese de ancoramento fraco em  $z = d$ , ou seja, utilizamos as condições de contorno descritas em (3.75) resultando em

$$\begin{aligned} K \tilde{\theta}'(d) + W(\vartheta - \Theta) + \tilde{K} \tilde{\theta}'(d) &= 0, \\ \tilde{K} \vartheta &= 0, \end{aligned} \quad (4.8)$$

logo temos três condições de contorno e duas constantes de integração a serem determinadas, uma característica que define os problemas variacionais sendo mal-postos. Em vista de encontrarmos uma solução para o problema proposto, ou seja, restaurar o problema variacional de mal-posto para bem-posto, consideramos um funcional do tipo

$$F^*[\theta(z)] = \int_0^d \left[ \frac{1}{2} K \theta'^2 + \frac{1}{2} K^* \theta''^2 \right] dz + \frac{1}{2} W (\vartheta - \Theta)^2 + \tilde{K} \theta \theta', \quad (4.9)$$

que leva em consideração a segunda derivada do campo no volume de uma amostra nemática. O funcional (4.9) se reduz ao funcional (4.7) quando  $K^* \rightarrow 0$ , e sua função minimizante é encontrada por essa condição. A equação de Euler-Lagrange para este problema é descrita pela equação (3.62)  $\forall z \in [0, d]$ , o que nos rende uma equação diferencial de quarta ordem ao aplicarmos ao funcional (4.9), logo

$$\begin{aligned}
K^*\theta'''' - K\theta'' &= 0, \\
\beta^2 \frac{d^4\theta}{dz^4} - \frac{d^2\theta}{dz^2} &= 0,
\end{aligned} \tag{4.10}$$

a qual uma solução para equação diferencial (4.10) pode ser escrita em termos de exponenciais com expoentes  $\lambda = 0$  e  $\lambda = \pm\beta$ , ou em termos de senos e cossenos hiperbólicos. Fiquemos com a segunda opção, nos rendendo

$$\theta(z) = A \sinh\left(\frac{z}{\beta}\right) + B \cosh\left(\frac{z}{\beta}\right) + C \left(\frac{z}{\beta}\right) + D, \tag{4.11}$$

lembrando que  $\beta = \sqrt{\frac{K^*}{K}}$  é um comprimento intrínseco do problema, conectado ao novo termo elástico  $K^*$ , proporcional ao quadrado da segunda derivada do campo [8]. As constantes de integração  $A, B, C$  e  $D$  são determinadas pelas condições de contorno descritas em (3.74) e (3.75), para  $z = 0$ , e para  $z = d$ , respectivamente. Devido a situação de ancoramento forte na superfície  $z = 0$ , concluímos que as condições de contorno no presente caso são

$$\theta(0) = 0 \quad \text{e} \quad \theta''(0) = 0. \tag{4.12}$$

Já as condições de contorno resultantes em  $z = d$  são

$$\begin{aligned}
K\theta'(d) - K^*\theta'''(d) + W(\vartheta - \Theta) + \tilde{K}\theta'(d) &= 0, \\
\theta'(d)(K + \tilde{K}) - K^*\theta'''(d) + W(\vartheta - \Theta) &= 0, \\
\theta'(d)(1 + R) - \beta^2\theta'''(d) + \frac{1}{L}(\vartheta - \Theta) &= 0,
\end{aligned} \tag{4.13}$$

e ainda

$$\begin{aligned}
K^*\theta''(d) + \tilde{K}\theta(d) &= 0, \\
\beta^2\theta''(d) + R\theta(d) &= 0,
\end{aligned} \tag{4.14}$$

escritas em termos da constante  $R = \frac{\tilde{K}}{K}$ , do comprimento intrínseco  $\beta^2$  e do comprimento de extrapolação da amostra nemática  $L = \frac{K}{W}$ . A substituição de  $\theta(z)$ , equação (4.11), nas condições de contorno (4.13) e (4.14), devem nos render os valores das constantes de integração. Utilizando (4.12), concluímos que  $B = D = 0$ , logo, utilizando (4.14), para  $z = d$ , obtemos

$$\begin{aligned}
\beta^2 \left[ \frac{A}{\beta^2} \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right) \right] + R \left[ A \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right) + \frac{Cd}{\beta} \right] &= 0, \\
A \left[ \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right) + R \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right) \right] + \frac{CRd}{\beta} &= 0, \\
A \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right) [1 + R] &= -\frac{CRd}{\beta}, \\
A &= -\frac{Rd/\beta}{(1 + R) \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right)} C, \quad (4.15)
\end{aligned}$$

e utilizando (4.13) em conjunto com o resultado obtido em (4.15), ainda para  $z = d$ , temos

$$\begin{aligned}
(1 + R) \left[ \frac{A}{\beta} \cosh \left( \frac{d}{\beta} \right) + \frac{C}{\beta} \right] - \beta^2 \left[ \frac{A}{\beta^3} \right] + \frac{1}{L} \left[ A \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right) + C \frac{d}{\beta} - \Theta \right] &= 0, \\
A \left[ \frac{(1 + R)}{\beta} \cosh \left( \frac{d}{\beta} \right) - \frac{1}{\beta} \cosh \left( \frac{d}{\beta} \right) + \frac{1}{L} \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right) \right] &= -C \left[ \frac{(1 + R)}{\beta} + \frac{d}{\beta L} \right] + \frac{\Theta}{L}, \\
C \left[ -\frac{Rd}{\beta^2} \coth \left( \frac{d}{\beta} \right) + \frac{Rd}{\beta^2(1 + R)} \coth \left( \frac{d}{\beta} \right) - \frac{Rd}{\beta L(1 + R)} + \frac{(1 + R)}{\beta} + \frac{d}{\beta L} \right] &= \frac{\Theta}{L}, \\
C &= \frac{(1 + R)}{(1 + R)^2 + d/L - R^2(d/\beta) \coth \left( \frac{d}{\beta} \right)} \frac{\beta}{L} \Theta. \quad (4.16)
\end{aligned}$$

Analisando a equação (4.16), podemos considerar que  $d/\beta \rightarrow \infty$ , o que nos conduz a  $\coth \left( \frac{d}{\beta} \right) \approx 1$ . Assim, podemos utilizar as equações (4.15) e (4.16) para reescrever (4.11) na forma

$$\theta(z) = -\frac{Rd/\beta \sinh \left( \frac{z}{\beta} \right)}{(1 + R) \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right)} C + \frac{Cz}{\beta},$$

ou ainda,

$$\theta(z) = \left[ -\frac{Rd \sinh \left( \frac{z}{\beta} \right)}{(1 + R) \sinh \left( \frac{d}{\beta} \right)} + z \right] \frac{C}{\beta}, \quad (4.17)$$

como  $d/\beta \gg 1$ , a razão entre os senos hiperbólicos é praticamente zero no volume, isto é, em  $0 \leq z < d - \beta$ . Esta variação de  $\theta(z)$  em  $z = d$ , é bem aproximada pelo valor de extrapolação dado por

$$\theta^*(d) = C \frac{d}{\beta}, \quad (4.18)$$

ao contrário do valor da superfície (4.17) condicionado a  $\vartheta = \theta(d)$ , nos rendendo

$$\begin{aligned} \theta(d) &= \left[ -\frac{R}{(1+R)} d \frac{\sinh\left(\frac{d}{\beta}\right)}{\sinh\left(\frac{d}{\beta}\right)} + d \right] \frac{C}{\beta}, \\ \theta(d) &= \frac{1}{1+R} C \frac{d}{\beta}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Com os valores do campo, tanto no volume quanto o da superfície em mãos, podemos calcular a "descontinuidade de subsuperfície" através da variação

$$\begin{aligned} \Delta\theta(d) &= \theta(d) - \theta^*(d) \\ &= C \frac{d}{\beta} \left( \frac{1}{1+R} - 1 \right) \\ &= -R \left( \frac{1}{1+R} C \frac{d}{\beta} \right) \\ \Delta\theta(d) &= -R\theta(d), \end{aligned} \quad (4.20)$$

caracterizando que o funcional descrito em (4.9) descreve alguma descontinuidade na amostra nemática. Por outro lado, observamos que ao depararmos com o problema variacional mal-posto, talvez a melhor prescrição para restaurá-lo e torná-lo novamente bem-posto, implica a introdução de termos de ordem mais elevada nas derivadas do campo ( $\beta^2$ ). Porém os significados físicos são conflitantes. Sabemos que é apenas um comprimento intrínseco e tem uma dependência com a constante elástica de volume  $K^*$ .

## 4.2 Célula nemática híbrida

Como visto no capítulo anterior, a densidade de energia elástica em uma amostra de cristal líquido nemático no regime de pequenas distorções é descrita pela energia livre de Frank  $f(n_{i,j})$ . Se em uma amostra nemática de espessura  $d$  o tratamento na superfície é uniforme, em que o diretor seja  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(z)$ , a qual a coordenada  $z$  é normal aos contornos da parede,  $f(n_{i,j})$  pode ser escrita de uma maneira simples em termos dos ângulos polares, definindo o diretor  $\mathbf{n}$  [6]. Se acompanharmos a Fig.(4.2), com  $\omega = \omega(z)$  ângulo azimutal e  $\theta = \theta(z)$  ângulo polar, verificamos que o diretor pode ser escrito na forma

$$\mathbf{n} = (\cos \omega \sin \theta, \sin \omega \sin \theta, \cos \theta), \quad (4.21)$$

sendo assim, escrevemos a densidade de energia como

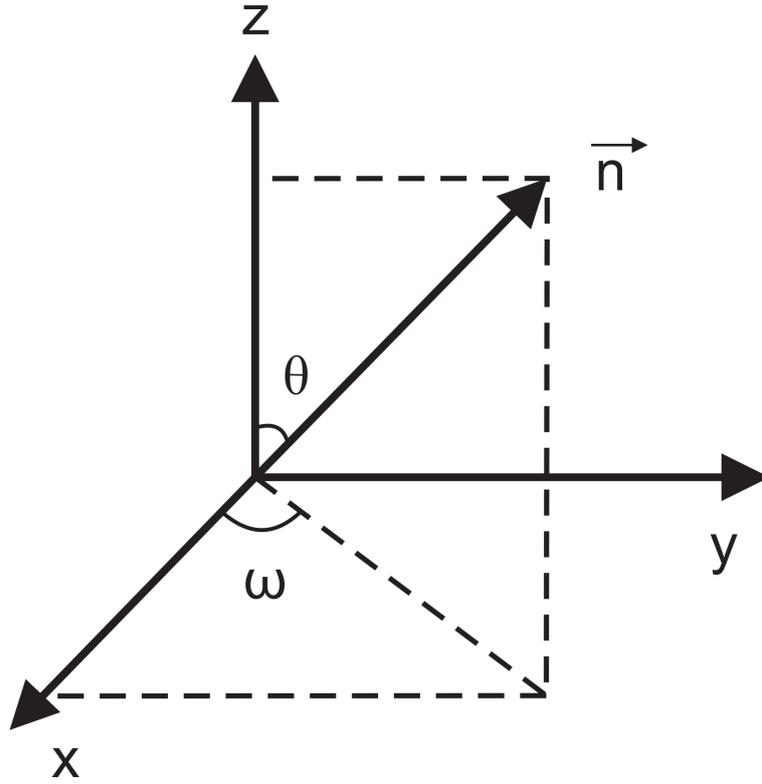


Figura 4.2: Descrição do diretor  $\mathbf{n}$  em coordenadas polares para podermos descrever a densidade de energia dada em (4.22).

$$\begin{aligned}
 f(\theta, \theta', \omega, \omega') &= \frac{1}{2}(K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta)\theta'^2 + \frac{1}{2}(K_{22} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta)\omega'^2 \sin^2 \theta + \\
 &+ \frac{1}{2}K_{22}q_0(q_0 - 2\omega' \sin^2 \theta),
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

em que  $q_0 = L/K_{22}$  é diferente de zero apenas para os cristais líquidos colestéricos, e  $\theta' = \frac{d\theta}{dz}$ . Utilizando do fato em que o diretor  $\mathbf{n}$  é sempre paralelo ao plano  $(x, z)$ , temos que  $\omega = 0$ . A equação (4.22) se reduz a

$$\begin{aligned}
 f(\theta, \theta') &= \frac{1}{2}(K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta)\theta'^2, \\
 f(\theta, \theta') &= \frac{1}{2}K(\theta)\theta'^2,
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

e a constante elástica efetiva é definida por

$$\begin{aligned}
 K(\theta) &= K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta \\
 &= K_{33} \left( \cos^2 \theta + \frac{K_{11}}{K_{33}} \sin^2 \theta \right),
 \end{aligned}$$

como  $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$ , escrevemos

$$\begin{aligned} K(\theta) &= K_{33} \left[ 1 - \sin^2 \theta \left( 1 - \frac{K_{11}}{K_{33}} \right) \right] \\ &= K_{33} (1 - h \sin^2 \theta), \end{aligned} \quad (4.24)$$

com  $h = \left( 1 - \frac{K_{11}}{K_{33}} \right)$ , frequentemente chamada de anisotropia elástica relativa.

Por outro lado, se o diretor  $\mathbf{n}$  está contido no plano  $(x, z)$ , temos que  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , ou seja, a densidade de energia é importante apenas se há uma deformação pura do tipo *twist*. Logo, a partir da equação (4.22), podemos escrever a densidade de energia elástica, que se reduz a

$$f(\omega, \omega') = \frac{1}{2} K_{22} \omega'^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_0 (q_0 - 2\omega'), \quad (4.25)$$

a qual mostra-se importante para deformação do tipo *splay-bend*. Mas para aplicações em situações práticas, utilizamos nas seções seguintes a situação em que o diretor encontra-se paralelo ao plano  $(x, zy)$ , levando em conta conseqüentemente, a densidade de energia elástica do tipo (4.23).

### 4.2.1 Célula nemática pré-inclinada: ancoramento fraco

Para tratarmos do alinhamento que ocorre em uma célula nemática híbrida, sem atuação de um campo externo, primeiro devemos determinar o perfil do diretor nesta célula, supondo no presente caso, que o ancoramento nas superfícies seja fraco, e que sua energia de ancoramento seja descrita pela forma fenomenológica proposta por Rapini e Papoular [8], logo

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{2} W \sin^2 (\Theta_{1,2} - \theta_{1,2}), \quad (4.26)$$

a qual  $W$  é conhecido como a energia de ancoramento, enquanto  $\Theta$  caracteriza o eixo fácil, isto é, o ângulo inclinado na superfície a qual  $\gamma$  é mínimo, (veja Fig.(4.3)). Devido ao ancoramento finito nas duas superfícies,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são ângulos dependentes da espessura da célula, logo, no limite em que  $d \rightarrow \infty$ ,  $\theta_1 \rightarrow \Theta_1$  e  $\theta_2 \rightarrow \Theta_2$ .

O funcional que descreve este caso em questão é dado por

$$F[\theta(z)] = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \frac{1}{2} K(\theta) \theta'^2 dz + \frac{1}{2} W_1 \sin^2 (\Theta_1 - \theta_1) + \frac{1}{2} W_2 \sin^2 (\Theta_2 - \theta_2), \quad (4.27)$$

a qual utilizamos as condições de contorno (3.67), resultando em

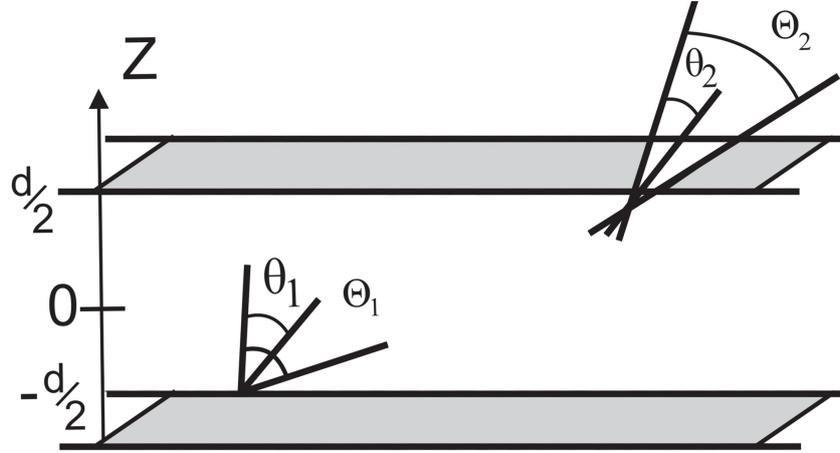


Figura 4.3: Célula nemática pré-inclinada, em que  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  são as direções dos eixos fáceis caracterizados nas interfaces inferior e superior, respectivamente, da amostra líquido-cristalina. Os ângulos atuais de inclinação nas superfícies são  $\theta_1$  e  $\theta_2$  [6].

$$\begin{aligned} -K(\theta_1)\theta' - \frac{W_1}{2} \operatorname{sen} 2(\Theta_1 - \theta_1) &= 0, \\ K(\theta_2)\theta' - \frac{W_2}{2} \operatorname{sen} 2(\Theta_2 - \theta_2) &= 0, \end{aligned} \quad (4.28)$$

e a equação de Euler-Lagrange para este caso é do tipo (3.59), e aplicada ao funcional (4.27) nos rende

$$K(\theta)\theta'^2 = C^2, \quad (4.29)$$

em que  $C^2$  é uma constante de integração determinada pelos ângulos de inclinação nas superfícies  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , logo

$$C = \frac{1}{d} I(\theta_1, \theta_2). \quad (4.30)$$

a qual  $I(\theta_1, \theta_2)$  é definido pela integral

$$I(\theta_1, \theta_2) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{K(\theta)} d\theta.$$

Levando em conta as equações (4.29) e (4.30), as equações descritas em (4.28) podem ser calculadas a partir de

$$\begin{aligned}
\theta'^2 &= \frac{C^2}{K}, \\
\theta' &= \frac{C}{\sqrt{K}}, \\
\theta' &= \frac{1}{d} \frac{I(\theta_1, \theta_2)}{\sqrt{K}},
\end{aligned}$$

a qual escrevemos

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{d} \sqrt{K(\theta_1)} I(\theta_1, \theta_2) - \frac{W_1}{2} \sin 2(\Theta_1 - \theta_1) &= 0, \\
\frac{1}{d} \sqrt{K(\theta_2)} I(\theta_1, \theta_2) - \frac{W_2}{2} \sin 2(\Theta_2 - \theta_2) &= 0,
\end{aligned} \tag{4.31}$$

nos dando os valores para  $\theta_1$  e  $\theta_2$ . O ângulo de inclinação  $\theta(z)$  pode ser dado pela resolução analítica e numérica da equação

$$\frac{I[\theta_1, \theta(z)]}{I(\theta_1, \theta_2)} = \frac{z}{d}, \tag{4.32}$$

já que

$$\begin{aligned}
I[\theta_1, \theta(z)] &= \int_{\theta_1}^{\theta(z)} \sqrt{K(\theta)} d\theta = z, \\
I(\theta_1, \theta_2) &= \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{K(\theta)} d\theta = d,
\end{aligned} \tag{4.33}$$

Podemos avaliar  $\theta(z)$  no interior de uma amostra nemática. Notamos em (4.31) que, para a espessura  $d$  tendendo ao infinito, segue que  $\theta_1 \rightarrow \Theta_1$  e  $\theta_2 \rightarrow \Theta_2$ . Assim, no limite de uma amostra com uma espessura relativamente grande, os ângulos atuais de inclinação nas superfícies,  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , coincidem com as direções dos eixos fáceis [6].

## 4.2.2 Alinhamento da célula nemática híbrida

Discutiremos nesta seção, uma forma para determinarmos as transições que ocorrem no interior de uma amostra nemática. Para isso, devemos deixar claro as condições híbridas de ancoramento em uma amostra de espessura  $d$ . Primeiro, em uma das paredes  $z = -d/2$  por exemplo, tratamos que o ancoramento seja homeotrópico (alinhamento perpendicular da molécula à subsuperfície da amostra confinada), forte e planar ( $\Theta_1 = 0$ ), ou seja, o diretor não varia. Segundo, na outra parede  $z = d/2$ , tratamos que o ancoramento seja fraco e que  $\Theta_2 = \pi/2$ , seja a direção do eixo fácil.

Considerando essas condições, podemos então, escrever o funcional como havíamos escrito na seção anterior em (4.27), mas agora sem a contribuição de  $\gamma_1$  e com  $\theta_2 = \theta_s$ , logo, temos em mente que a energia de ancoramento seja  $W_1 = \infty$  na parede  $z = -d/2$ , e  $W_2 = W$  na parede  $z = d/2$ , devido aos seus respectivos tipos de ancoramento. Além do mais, utilizamos o método da constante única, em que a constante elástica efetiva descrita em (4.24) é dada por  $K(\theta) = K$ . Com estas considerações, o funcional é escrito como

$$F[\theta(z)] = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \frac{1}{2} K \theta'^2 dz + \frac{1}{2} W \cos^2 \theta_s, \quad (4.34)$$

pois

$$\frac{1}{2} W \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} - \theta_s \right) = \frac{1}{2} W \cos^2 \theta_s.$$

Utilizando a equação de Euler-Lagrange para este problema, descrita em (3.59), obtemos

$$\theta''(z) = 0, \quad (4.35)$$

e as condições de contorno são como as descritas em (3.67), nos rendendo

$$\theta\left(-\frac{d}{2}\right) = 0 \quad \text{e} \quad K\theta' - \frac{W}{2} \sin(2\theta_s) = 0, \quad (4.36)$$

e a equação diferencial (4.35) conduz à uma solução do tipo

$$\theta(z) = az + b, \quad (4.37)$$

que dadas as condições de ancoramento forte e fraco nas paredes, respectivamente,  $\theta_1(-d/2) = 0$  e  $\theta_2(d/2) = \theta_s$  pode ser reescrita na forma

$$\theta(z) = \theta_s \left( \frac{1}{2} + \frac{z}{d} \right), \quad (4.38)$$

a qual  $\theta_s$  deve ser determinada utilizando a segunda condição de contorno descrita em (4.36), conduzindo a

$$\begin{aligned} K \frac{\theta_s}{d} &= \frac{W}{2} \sin(2\theta_s), \\ \sin(2\theta_s) &= \frac{2K}{Wd} \theta_s, \\ \sin(2\theta_s) &= \frac{L}{d} 2\theta_s. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Verificamos como no capítulo anterior, que o comprimento de extrapolação da amostra é dado por  $L = K/W$  em (4.39). Para que o ancoramento seja forte no presente problema, devemos ter  $L = 0$ , pois quanto maior o valor de  $L$ , menor será sua energia de ancoramento.

Além do mais, a equação (4.39) nos revela uma característica transcendental, e há algumas dificuldades em poder solucioná-la. Porém, por um procedimento numérico, soluções para a equação (4.39) podem ser encontradas. No caso em que a espessura da amostra  $d$  seja menor que a extrapolação  $L$ , verificamos que a amostra admite somente orientação homeotrópica, portanto,  $\theta_s = 0$  para  $L/d > 1$ .

Já para  $L/d < 1$ , dois padrões são possíveis, a saber: uma em que novamente a amostra admite orientação homeotrópica ( $\theta_s = 0$ ), e outra em que temos  $\theta_s \neq 0$ , correspondendo a uma distorção na amostra nemática. Mas a dúvida ainda permanece ao escolher qual das duas soluções mencionadas no caso  $d > L$  é estável. Sabemos que o estado estável é obtido quando minimizamos a energia elástica total do problema, sendo requerido a análise do sinal da segunda variação de  $F[\theta(z)]$  [6]. Assim, à partir da equação (4.38), escrevemos a primeira variação de  $\theta(z)$  na forma

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{\theta_s}{d},$$

e substituindo no funcional (4.34) obtemos

$$\begin{aligned} F(\theta_s) &= \int_0^d \frac{1}{2} K \left( \frac{\theta_s}{d} \right)^2 dz + \frac{1}{2} W \cos^2 \theta_s, \\ F(\theta_s) &= \frac{K}{2d} \theta_s^2 + \frac{1}{2} W \cos^2 \theta_s. \end{aligned} \quad (4.40)$$

A equação (4.40) é função ordinária do ângulo de inclinação na superfície superior  $\theta_s$ , e poderá corresponder a um extremo de  $F(\theta_s)$  se

$$\frac{dF(\theta_s)}{d\theta_s} = \frac{K}{d} \theta_s - W \cos(\theta_s) \sin(\theta_s) = \frac{K}{d} \theta_s - \frac{W}{2} \sin(2\theta_s) = 0, \quad (4.41)$$

e ao mínimo de  $F(\theta_s)$ , ao calcularmos à partir de (4.41) a segunda derivada, logo

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F(\theta_s)}{d\theta_s^2} &= \frac{K}{d} - W \cos(2\theta_s) \\ &= W \left[ \left( \frac{L}{d} \right) - \cos(2\theta_s) \right], \end{aligned} \quad (4.42)$$

já que  $L = K/W$ , e para  $\theta_s = 0$  temos

$$\left. \frac{d^2 F(\theta_s)}{d\theta_s^2} \right|_{\theta_s=0} = W \left[ \left( \frac{L}{d} \right) - 1 \right]. \quad (4.43)$$

A concavidade da função  $\theta_s$  será maior que zero na origem se  $L > d$ , nos mostrando que o padrão homeotrópico é de configuração estável, correspondendo à  $\theta_s = 0$ . Já para  $L < d$ , a concavidade da função é menor que zero, e  $\theta_s = 0$  corresponderá a um ponto

de máximo local da energia elástica levando a um padrão distorcido. Concluimos que o fenômeno observado nesse sistema apresenta uma transição de fase. Esta transição de fase não corresponde a uma transição observada termodinamicamente, mas sim, de uma transição de fase ordenada para a fase distorcida, em que o fator mais relevante de controle é a espessura da amostra em questão [10] (veja Fig.(4.4)).

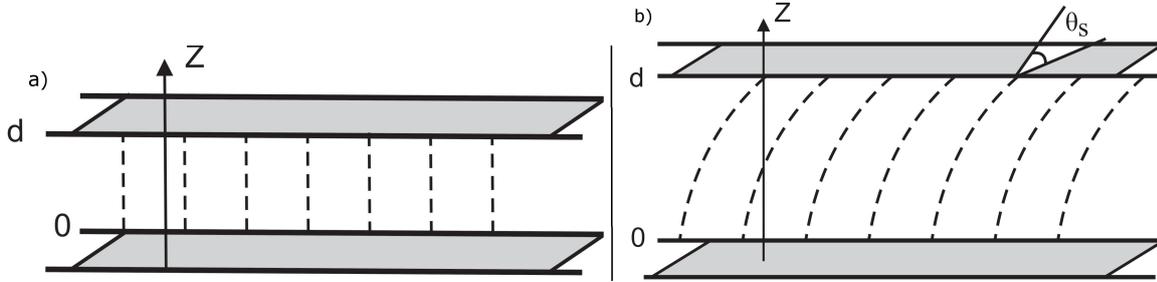


Figura 4.4: Orientação estável em uma célula híbrida nemática caracterizada pelo forte ancoramento homeotrópico e ancoramento fraco planar. **a)** Para  $d < L$ , o estado estável é apenas o homeotrópico. **b)** Para  $d > L$  o estado estável é o distorcido.

Para estudarmos a transição de fase, de orientação homeotrópica para distorcida, devemos ter  $d_c = L$ . Em que  $d_c$  é o comprimento crítico da amostra nemática. Para  $d \simeq d_c = L$ ,  $\theta_s$  muito pequeno, podemos escrever a equação (4.40) na forma

$$\begin{aligned} F(\theta_s) &= \frac{W}{2} \left[ \left( \frac{L}{d} \right) \theta_s^2 + \cos^2(\theta_s) \right], \\ F(\theta_s) &= cte + \frac{W}{2} \left[ \left( \frac{L}{d} \right) - 1 \right] \theta_s^2, \end{aligned} \quad (4.44)$$

a qual a mudança de sinal da concavidade ocorre para  $d = L$  e  $\theta_s = 0$ . Se tivermos o caso em que  $d \rightarrow d_c = L$  e  $\theta_s \ll 1$ , podemos desenvolver a série de  $\cos^2(\theta_s)$  até quarta ordem, tornando a equação (4.40) como

$$\begin{aligned} F(\theta_s) &= \frac{K}{2d} \theta_s^2 + \frac{1}{2} W \left[ 1 - \theta_s^2 + \frac{\theta_s^4}{3} \right], \\ F(\theta_s) &= \frac{W}{2} \left\{ \left[ \frac{L}{d} - 1 \right] \theta_s^2 + \frac{\theta_s^4}{3} \right\}, \end{aligned} \quad (4.45)$$

e tomando a primeira derivada da equação (4.45) para  $d > L$  com a condição que  $\theta_s$  seja um extremo, obtemos

$$\begin{aligned}
\frac{dF(\theta_s)}{d\theta_s} &= W \left[ \frac{L}{d} - 1 \right] \theta_s + \frac{2}{3} W \theta_s^3 = 0, \\
\frac{2}{3} W \theta_s^3 &= -W \left[ \frac{L}{d} - 1 \right] \theta_s, \\
\frac{2}{3} \theta_s^2 &= \left( 1 - \frac{L}{d} \right), \\
\theta_s &= \sqrt{\frac{3}{2} \left( 1 - \frac{L}{d} \right)}, \tag{4.46}
\end{aligned}$$

e como  $d_c = L$  escrevemos a equação (4.46) na forma

$$\theta_s = \sqrt{\frac{3}{2} \left( \frac{d - d_c}{d} \right)^{\frac{1}{2}}}. \tag{4.47}$$

A equação (4.47) nos mostra que  $\theta_s$  é contínuo em  $d = L$ , e que para  $d$  próximo à  $L$ ,  $\theta_s$  cresce conforme  $(d - d_c)^{\frac{1}{2}}$ . Notamos que o expoente igual a  $1/2$ , é semelhante ao expoente crítico  $\beta$  obtido (no comportamento próximo a transição) na teoria de campo médio, típico da transição de fase de segunda ordem.

Verificamos que o ângulo na parede planar ancorada fracamente pode ser  $\theta_s = 0$  para alguns casos e  $\theta_s \neq 0$  para outros, mas ambos sendo soluções para equação (4.39), e que na orientação induzida por superfícies em uma amostra nemática torna-se um fenômeno limiar. Este fato é devido ao eixo fácil na parede  $z = d$  ser perpendicular ao eixo da coordenada  $z$  ( $\Theta = \pi/2$ ). Para diferentes eixos fáceis, a orientação induzida em uma amostra nemática por uma parede não acaba sendo mais um fenômeno limiar [6]. Mas se supormos que na superfície  $z = d$  temos uma energia de ancoramento escrita como

$$\gamma = \frac{W}{2} \text{sen}^2(\Theta - \theta_s),$$

logo, podemos escrever a energia elástica total na forma

$$F(\theta_s) = \frac{K}{2d} \theta_s^2 + \frac{W}{2} \text{sen}^2(\Theta - \theta_s), \tag{4.48}$$

a qual é diferente da energia elástica descrita em (4.40). Pelo mesmo método que havíamos calculado antes para equação (4.40), aplicamos à equação (4.48), que no caso nada mais é que verificar sua primeira e segunda derivações, assim, a primeira variação é da forma

$$\begin{aligned}
\frac{dF(\theta_s)}{d\theta_s} &= \frac{K}{d} \theta_s - W \text{sen}(\Theta - \theta_s) \cos(\Theta - \theta_s) \\
&= \frac{W}{2} \left[ \frac{2L}{d} \theta_s - \text{sen} 2(\Theta - \theta_s) \right] = 0, \tag{4.49}
\end{aligned}$$

e sempre terá uma solução diferente de zero para qualquer espessura da amostra, se  $\theta_s < \Theta$ . Já para segunda variação obtemos

$$\frac{d^2 F(\theta_s)}{d\theta_s^2} = W \left[ \frac{L}{d} + \cos 2(\Theta - \theta_s) \right] > 0, \quad (4.50)$$

na qual há uma solução correspondente a uma configuração estável. Mas ainda sim, podemos ter para alguma espessura da amostra nemática uma configuração distorcida. Se reescrevermos a equação (4.41) na forma

$$\begin{aligned} \frac{K}{d} \theta_s &= \frac{W}{2} \operatorname{sen}(2\theta_s), \\ \frac{Wd}{K} &= \frac{2\theta_s}{\operatorname{sen}(2\theta_s)}, \\ \frac{d}{L} &= \frac{2\theta_s}{\operatorname{sen}(2\theta_s)}, \end{aligned} \quad (4.51)$$

observamos no limite em que  $\theta_s \rightarrow 0$ , devemos ter  $d/L = 1$ , apresentando a existência de uma espessura crítica. Se fizermos o mesmo método para a primeira derivada da equação (4.48), ou seja, a partir de (4.49) obtemos

$$\begin{aligned} \frac{2L}{d} \theta_s &= \operatorname{sen} 2(\Theta - \theta_s), \\ \frac{d}{L} &= \frac{2\theta_s}{\operatorname{sen} 2(\Theta - \theta_s)}, \end{aligned} \quad (4.52)$$

a qual observamos que no limite  $\theta_s \rightarrow 0$ , devemos ter agora a razão  $d/L$  igual a zero. Os resultados obtidos para o caso da célula híbrida, a partir da aplicação do método variacional, nos dão um bom suporte para tratarmos de deformações que ocorrem nas interfaces que confinam amostras de cristais líquidos nemáticos. Veremos na próxima seção como ocorrem tais deformações e em quais amostras podemos ao menos tentar mensurar as influências das constantes elásticas de superfície, como por exemplo, as constantes  $K_{13}$  e  $K_{24}$ .

### 4.3 Deformações de subsuperfícies em nemáticos

No capítulo anterior, na seção sobre a abordagem variacional, demonstramos que há funcionais que exibem caráter contínuo total e respeitam as classes  $C_1$  e  $C_2$  de funções, ou seja, suas respectivas primeira e segunda derivadas também são contínuas. Por outro lado, em situações mais gerais, as funções minimizantes de alguns funcionais podem apresentar característica de descontinuidade, isto é, o número das condições de contorno difere do grau da equação diferencial de volume obtida pela equação de Euler-Lagrange, e o problema

variacional neste caso é mal-posto. Um tipo de funcional característico deste problema pode ser descrito como

$$F[\theta] = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left( \frac{1}{2} K \theta'^2 + \frac{1}{2} K^* \theta''^2 \right) dz + \frac{\tilde{W}}{2} (\theta'_1 - p)^2 + \frac{\tilde{W}}{2} (\theta'_2 + p)^2, \quad (4.53)$$

e a amostra nemática descrita por esse funcional está fortemente ancorada em uma parede  $z = z(-d/2)$  e fracamente ancorada na parede  $z = z(d/2)$ . Se este mesmo funcional não contivesse o termo  $\theta''^2$ , poderíamos ter como função minimizante

$$\theta(z) = \Theta \quad \text{para} \quad -\frac{d}{2} < z < \frac{d}{2}, \quad (4.54)$$

cujas primeiras derivadas seriam

$$\begin{aligned} \theta'(z) &= 0 \quad \text{para} \quad -\frac{d}{2} < z < \frac{d}{2}, \\ \theta'(-d/2) &= p \quad \text{e} \quad \theta'(d/2) = -p. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Mas pela equação de Euler-Lagrange do tipo (3.62) conseguimos obter a equação diferencial do problema, que é descrita como (4.10), e tem como solução a função minimizante da forma

$$\theta(z) = A + B \frac{\cosh(\frac{z}{\beta})}{\cosh(\frac{d}{2\beta})} \quad \text{para} \quad -\frac{d}{2} < z < \frac{d}{2}, \quad (4.56)$$

em que novamente  $\beta = \sqrt{\frac{K^*}{K}}$ , e as constantes de integrações  $A$  e  $B$  podem ser determinadas primeiramente pela condição de contorno

$$\theta_1 \left( -\frac{d}{2} \right) = \Theta_1, \quad (4.57)$$

na borda da amostra que está fortemente ancorada, implicando em  $\theta(z) = \theta(-z)$ . Utilizando a equação (4.57) em (4.56) obtemos

$$A + B = \Theta. \quad (4.58)$$

Já a segunda condição de contorno provinda da parede da amostra que se encontra fracamente ancorada pode ser descrita por (4.10), a qual obtemos

$$K^* \theta'' + \tilde{W} (\theta'_2 + p) = 0, \quad (4.59)$$

e em conjunto com a equação (4.56) calculamos

$$\begin{aligned}
K^* \frac{B}{\beta^2} \frac{\sinh\left(\frac{z}{\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} \Big|_{z=\frac{d}{2}} + \tilde{W} \left[ \frac{B}{\beta} \frac{\sinh\left(\frac{d}{2\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} + p \right] &= 0, \\
\frac{B}{\beta^2} + \frac{\tilde{W}}{K^*} \left[ \frac{B}{\beta} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right) + p \right] &= 0.
\end{aligned} \tag{4.60}$$

Com os resultados das equações (4.58) e (4.60) em mãos, podemos calcular as constantes de integrações  $A$  e  $B$ , logo

$$\begin{aligned}
B \left[ 1 + \frac{\tilde{W}\beta}{K^*} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right) \right] &= -\frac{\tilde{W}\beta^2 p}{K^*}, \\
B &= -\frac{\frac{\tilde{W}\beta}{K^*}}{1 + \left[ \frac{\tilde{W}\beta}{K^*} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right) \right]} bp,
\end{aligned} \tag{4.61}$$

e

$$\begin{aligned}
A &= \Theta - B, \\
A &= \Theta + \frac{\frac{\tilde{W}\beta}{K^*}}{1 + \left[ \frac{\tilde{W}\beta}{K^*} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right) \right]} bp,
\end{aligned} \tag{4.62}$$

e no caso em que a constante elástica  $K^* \rightarrow 0$ , temos que as constantes de integrações  $A$  e  $B$  tendem a  $\Theta$  e 0, respectivamente, implicando em  $\beta \rightarrow 0$ . Com este limite obtemos o resultado descrito na equação (4.54). Podemos reescrever a equação (4.56) utilizando os resultados obtidos em (4.61) e (4.62), assim obtemos

$$\theta(z) = \Theta + \frac{\frac{\tilde{W}\beta}{K^*}}{1 + \left[ \frac{\tilde{W}\beta}{K^*} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right) \right]} bp \left[ 1 - \frac{\cosh\left(\frac{z}{\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} \right]. \tag{4.63}$$

Ao derivarmos a equação (4.63), concluímos que, para  $z \neq \pm d/2$ , o  $\lim_{\beta \rightarrow 0} \theta'(z) = 0$ , revelando-nos uma deformação de subsuperfície sobre  $\beta$ . Logo, a descontinuidade obtida será da forma

$$\theta'(z) = -\frac{\frac{\tilde{W}\beta}{K^*}}{1 + \left[ \frac{\tilde{W}\beta}{K^*} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right) \right]} p \left[ \frac{\sinh\left(\frac{z}{\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} \right], \tag{4.64}$$

caso contrário, encontramos quando  $z = \pm d/2$ , o  $\lim_{\beta \rightarrow 0} \theta'(z) = \mp p$ , de acordo com os resultados descritos na equação (4.55).

Nesta seção, consideramos casos especiais das energias de superfície no contexto da teoria de elasticidade para nemáticos na qual o surgimento das deformações de subsuperfícies podem ser preditas, contendo uma dependência explícita dos perfis dos ângulos de inclinação nos contornos,  $\theta$  e  $\theta'$  [6].

### 4.3.1 Significado físico para as soluções descontínuas

Tratando-se sempre de uma amostra nemática confinada, podemos obter características de descontinuidade do perfil do ângulo de inclinação em relação às paredes da amostra, quando a energia de superfície depende do diretor  $\mathbf{n}_s$  (diretor na superfície da amostra) e do divergente deste diretor,  $(\vec{\nabla}\mathbf{n})_s$ . Consideramos nesta seção, um caso de contribuição de superfície para funcionais, a qual é descrito por uma energia de superfície  $\gamma$  com dependência ao ângulo de inclinação  $\theta$  e seu gradiente  $\theta'$ . As soluções descontínuas para o ângulo de inclinação e que minimizam a energia total com contribuições de superfície do tipo  $(\vec{\nabla}\mathbf{n})_s$ , nos conduz a dúvida se realmente estas expressões são corretas, e a pensar se surgem de um problema físico muito simplificado. Devido as interações moleculares de longo alcance consideradas, as dúvidas anteriores podem ser respondidas positivamente, pois os termos de energia de superfície podem ser descritos por contribuições que não são locais, ou seja, por ações recíprocas entre paredes e volume da amostra.

Sendo assim, os termos de contorno são necessariamente relatados por forças não locais quando dependem da primeira derivada. Baseado nesta hipótese, em que alguns termos de superfície surgem de forças não locais, podemos, portanto, escrever estes termos de superfície como termos de volume diferentes de zero apenas em uma subsuperfície de espessura  $\rho$ . Mas isso implica, é claro, em algumas importantes consequências; primeiro, notamos que as equações diferenciais de Euler-Lagrange são diferentes ao expressá-las no volume ou na superfície da amostra; segundo, se o termo de energia relatado por forças de contorno é escrito como uma contribuição de superfície, e é formado algum limite de operação em que  $\rho \rightarrow 0$ , reduz-se as contribuições de energia na subsuperfície da amostra, não se mantendo a equação de Euler-Lagrange. Logo, a equação diferencial de volume novamente não pode ser válida nos pontos de contorno.

Além do mais, há uma perda da solução quando consideramos a variação do perfil do ângulo diretor do tipo  $\rho_k/\rho_{k'}$ , apenas como termos de superfície, a qual  $\rho_k$  e  $\rho_{k'}$ , são as diferentes espessuras de subsuperfícies. Nestes casos, o problema variacional não terá uma solução física significativa. Podemos ter apenas uma razoável solução aproximada se a informação perdida é restaurada, isto é, se os valores  $\rho_k$  são levados em conta integralmente, não sendo tomados pela operação de limite do tipo  $\rho_k \rightarrow 0$ . Para o caso seguinte, consideramos uma amostra nemática ausente de campos externos entre planos localizados em  $z = 0$  e  $z = d$ , no limite em que  $\rho \rightarrow 0$ , resultando em soluções descontínuas em  $\theta'$  [8]. Logo, assumimos também que

$$\theta(d) = \Theta, \quad (4.65)$$

e que a contribuição da densidade de energia elástica de volume seja

$$f_b = \frac{K_b}{2}\theta'^2, \quad \text{para } z > \rho, \quad (4.66)$$

com a espessura de camada de superfície (subsuperfície  $\rho$ ) contendo as forças de contorno. A equação de Euler-Lagrange para este tipo de problema é como descrita em (3.59), resultando em

$$\theta'' = 0, \quad \text{para } \rho \leq z \leq d. \quad (4.67)$$

### Contribuições de superfícies para funcionais:

A densidade de energia elástica de superfície é dada por

$$\gamma = \frac{K_b}{2}\theta'^2 + \frac{U}{2}\theta^2, \quad \text{para } 0 < z < \rho, \quad (4.68)$$

em que o segundo termo da equação acima, desempenha um papel de ancoramento fraco na subsuperfície de espessura  $\rho$ . A equação de Euler-Lagrange nos contornos será

$$K_b\theta'' = U\theta, \quad \text{para } 0 < z < \rho, \quad (4.69)$$

a qual o perfil do ângulo de inclinação na parede,  $\theta$  e  $\theta'$ , apresentam continuidade em todo o volume da amostra, logo  $\theta'(0) = 0$ . Para as espessuras dos planos  $z < \rho$  e  $z > \rho$ , temos as respectivas funções minimizantes

$$\theta(z) = \theta(0) \cosh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} z \right), \quad (4.70)$$

e

$$\theta(z) = [\Theta - \theta(\rho)] \frac{z - \rho}{d - \rho} + \theta(\rho), \quad (4.71)$$

em que

$$\theta(\rho) = \theta(0) \cosh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right), \quad (4.72)$$

a qual  $\theta(0)$  e  $\theta(\rho)$  serão usados para garantirem a continuidade de  $\theta$  e  $\theta'$  em  $z = \rho$ .

Para obtermos a continuidade em  $\theta'(z)$ , devemos ter a derivada da equação (4.70) na forma

$$\begin{aligned} \theta'(z) &= \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} z \right), \\ \theta'(\rho) &= \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right), \quad \text{para } z < \rho, \end{aligned} \quad (4.73)$$

e a derivada da equação (4.71) como

$$\begin{aligned}\theta'(z) &= \frac{\Theta - \theta(\rho)}{d - \rho}, \\ \theta'(\rho) &= \frac{\Theta - \theta(\rho)}{d - \rho}, \quad \text{para } z > \rho,\end{aligned}\tag{4.74}$$

logo, igualando as equações (4.73) e (4.74) obtemos

$$\begin{aligned}\frac{\Theta - \theta(\rho)}{d - \rho} &= \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right), \\ \theta(\rho) &= \Theta - (d - \rho) \left[ \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right) \right],\end{aligned}\tag{4.75}$$

confirmando a continuidade para  $\theta'(z)$ . Já a continuidade em  $\theta(z)$  é obtida quando igualamos a equação (4.72) com a equação (4.75), o que nos rende

$$\begin{aligned}\Theta - (d - \rho) \left[ \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right) \right] &= \theta(0) \cosh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right), \\ -\theta(0) \left\{ (d - \rho) \left[ \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right) \right] + \cosh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right) \right\} &= -\Theta, \\ \theta(0) &= \frac{\Theta}{(d - \rho) \left[ \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right) \right] + \cosh \left( \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \right)}.\end{aligned}\tag{4.76}$$

Esta é a equação que descreve o ângulo atual de inclinação na superfície, a qual para os cálculos a continuidade de  $\theta'(z)$  para  $z = \rho$  é utilizada. Para a configuração atual do diretor no volume temos

$$\theta(z) = \theta_e + (\Theta - \theta_e) \frac{z}{d},\tag{4.77}$$

em que  $\theta_e$  é o valor do ângulo diretor no volume quando extrapolado (veja Fig.(4.5)). Como calculado anteriormente, podemos obter os valores para  $\theta_e$  quando  $\theta'(z)$  e  $\theta(z)$  são contínuos.

Calculando a primeira derivada de (4.77), obtemos

$$\begin{aligned}\theta'(z) &= \frac{\Theta - \theta_e}{d}, \\ \theta'(\rho) &= \frac{\Theta - \theta_e}{d},\end{aligned}\tag{4.78}$$

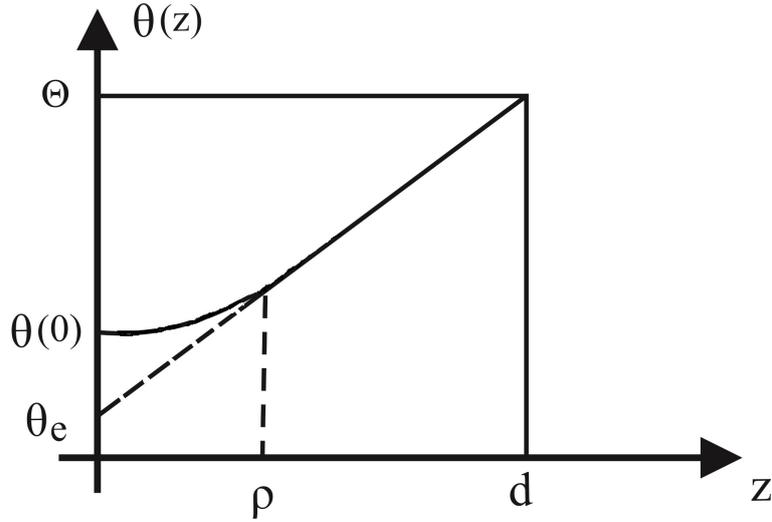


Figura 4.5: Caracterização de ancoramento fraco em  $z = 0$ , e de ancoramento forte em  $z = d$  com direção do eixo fácil  $\Theta$ . Próxima a parede  $z = 0$ , há uma subsuperfície de espessura  $\rho$  na qual se encontra as anomalias do perfil do diretor  $\Delta\theta$ .

a qual igualamos à equação (4.73), o que nos rende

$$\begin{aligned}\frac{\Theta - \theta_e}{d} &= \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right), \\ \theta_e &= \Theta - \theta(0) d \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right),\end{aligned}\quad (4.79)$$

e a continuidade em  $z < \rho$  para  $\theta'(z)$  no volume é estabelecida. Portanto, para termos a continuidade no volume para  $\theta(z)$ , em que  $z > \rho$ , devemos fazer uso da equação (4.76) em (4.79), logo

$$\begin{aligned}\theta_e &= \Theta - \frac{\Theta d \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right)}{(d - \rho) \left[ \theta(0) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right) \right] + \cosh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right)}, \\ \theta_e &= \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right) - \sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho \sinh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right) + (d - \rho) \sqrt{\frac{U}{K_b}} \sinh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right)} \Theta.\end{aligned}\quad (4.80)$$

E a variação do ângulo diretor  $\theta$  na superfície é definida por

$$\Delta\theta = \theta(\rho) - \theta(0) = \left[ \cosh\left(\sqrt{\frac{U}{K_b}} \rho\right) - 1 \right] \theta(0).\quad (4.81)$$

Podemos concluir que a solução descontínua obtida não pode ser sempre considerada como uma boa aproximação da solução atual, pois quando um termo linear  $\theta'$  está presente nos contornos, é sugerido que a função  $\theta(z)$  também seja descontínua. Logo, quando um termo de energia, que está presente em uma das interfaces de espessura  $\rho$ , é simplesmente escrito como um termo de superfície com a operação de limite de  $\rho \rightarrow 0$  implícito nos cálculos, informações que podem ser essenciais para a solução do problema podem ser perdidas. E sem tais informações nas interações de contorno, os efeitos na configuração do diretor não podem ser avaliados [8].

Ao contrário dos efeitos de energia de volume  $K_{13} \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})$ , proposto pela teoria de Nehring e Saupe, que podem ser avaliados por uma apropriada extensão nas expressões das energias próximas aos contornos da amostra, estes termos de energia de volume são originados por forças não locais, criando uma expectativa de variação das energias moleculares próximas aos contornos. Não há significados físicos ou analíticos concretos para as soluções descontínuas, pois sua interpretação está a encargo da limitação das funções contínuas, logo, podemos escrevê-las como termos de volume localizados em uma fina camada de superfície (a subsuperfície). No entanto, algumas conclusões podem ser estabelecidas:

- termos de energia de superfície com dependência da primeira derivada ao quadrado do ângulo de inclinação, tem influência não negligenciável na configuração do diretor apenas se o alcance das forças de interação nos contornos é de mesma magnitude da espessura da amostra nemática, como descrito no caso anterior para energia de superfície (4.68);
- termos de superfície com dependência da primeira derivada do ângulo de inclinação, podem ter grandes efeitos na configuração do diretor, embora tais efeitos não possam ser avaliados sem informações sobre as forças de interações moleculares, e estes termos de superfície também podem ser sugeridos por considerações simétricas.

Esta última conclusão, sem maiores informações, acaba sendo de pequena importância, pois sua relevância está fortalecida pela abordagem molecular, similares a estudada pela teoria de Cauchy (teoria de elasticidade do sólido) e pela teoria de Nehring e Saupe voltada ao estudo das energias de distorções dos nemáticos [8].

### 4.3.2 Influência do termo $K_{13}$ na orientação dos nemáticos

Consideramos novamente nesta seção, uma amostra nemática confinada entre placas paralelas a uma distância  $d$  uma da outra, possuindo como anteriormente, o vetor diretor  $\mathbf{n}$  ancorado em ambas interfaces das placas que confinam essa amostra, tal que,  $\mathbf{n}$  forma um ângulo de inclinação  $\theta = \theta_s$  em relação ao eixo  $z$ , no plano  $(x, z)$ , sendo as deformações supostamente unidimensionais. Como  $\Theta$  caracteriza a direção do eixo fácil da interface da amostra, devemos ter

$$\theta_s \ll 1, \tag{4.82}$$

em ambas interfaces fortemente ancoradas, tomando a aproximação que  $K_{11} = K_{33} = K$ . Como é conhecido na literatura, a constante de superfície  $K_{24}$ , chamada de *saddle-splay*, não depende de derivadas de segunda ordem do diretor. Portanto, levamos em consideração a constante elástica  $K_{13}$ , comumente chamada de *splay-bend*, a qual escrevemos como

$$f_b = K_{13} \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n}). \quad (4.83)$$

Utilizando do Teorema de Gauss, o termo elástico descrito na equação (4.83) pode ser integrado, resultando em uma contribuição de superfície do tipo

$$f_s = K_{13} (\mathbf{n} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n}) \vec{\nu}, \quad (4.84)$$

em que  $\vec{\nu}$  é normal a superfície. A energia de ancoramento na superfície será do tipo  $\gamma(\mathbf{n}, \vec{\nabla} \mathbf{n})$ , e como dito anteriormente, essa dependência da energia de superfície com o gradiente do diretor, torna uma expectativa grande de termos uma função descontínua e ao mesmo tempo, solução do problema variacional. Ao considerarmos o termo elástico  $K_{13}$ , uma mudança brusca da orientação do diretor  $\mathbf{n}$  próxima aos contornos da amostra nemática pode ocorrer. Logo, a expressão da energia de Frank torna-se questionável, pois tal expressão para a energia livre é válida apenas no limite de suaves variações do diretor  $\mathbf{n}$ . Por esta razão, como feito na seção de problemas variacionais mal-postos deste capítulo, generalizamos a expressão da energia livre de Frank adicionando termos quadráticos dependentes das derivadas de ordem mais alta da variável do campo  $\theta$  [8].

Para descrevermos o funcional que leva em conta a segunda derivada do ângulo de inclinação, adicionamos novamente na densidade de energia de volume um termo do tipo

$$\frac{1}{2} K^* \theta''^2, \quad (4.85)$$

com  $K^*$  levando em conta a imprevista variação de  $\theta(z)$  próxima às paredes limitantes. Também próximo às paredes devemos ter as energias de ancoramento dependentes das primeiras derivadas do ângulo de inclinação nos contornos, isto é,  $\gamma_{1,2}(\theta_{1,2}; \theta'_{1,2})$ , com  $\theta_1 = \theta(-d/2)$ ,  $\theta_2 = \theta(d/2)$ ,  $\theta'_1 = \theta'(-d/2)$  e  $\theta'_2 = \theta'(d/2)$ . Portanto, o funcional, no limite de pequenos ângulos  $\theta$ , pode ser escrito na forma

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{2} (K \theta'^2 + K^* \theta''^2) dz + 2K_{13} \Theta \theta'_1, \quad (4.86)$$

a qual os eixos fáceis de superfície são considerados como  $\Theta_2 = \Theta_1 = \Theta$ , concluindo que, seus respectivos termos de energia de ancoramento  $W_1$  e  $W_2$  devam ter valores muito altos devida a brusca variação do vetor diretor  $\mathbf{n}$  que o termo  $K_{13}$  causa próximo aos dois contornos, fazendo com que, conseqüentemente, a variação dos eixos fáceis sejam brusca. Assim a função  $\theta(z)$  é a mesma nos dois contornos, portanto  $\theta(z) = \theta(-z)$  é par, e conseqüentemente,  $\theta'(z) = -\theta'(-z)$ , nos conduzindo a  $\theta_1 = \theta_2 = \Theta$  [8]. Supondo o caso de ancoramento forte, pela equação de Euler-Lagrange do tipo (3.62), obtemos a seguinte equação diferencial

$$\beta^2 \theta'''' - \theta'' = 0, \quad \forall z \in \left(-\frac{d}{2}, \frac{d}{2}\right), \quad (4.87)$$

e como dito anteriormente,  $\beta = \sqrt{K^*/K}$  é o comprimento microscópico. Esta equação diferencial deve ser resolvida com as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned} \theta\left(\pm\frac{d}{2}\right) &= \Theta, \\ -\frac{\partial f}{\partial \theta''} + \frac{\partial \gamma_1}{\partial \theta'} &= 0, \end{aligned} \quad (4.88)$$

que aplicadas ao funcional (4.86) resulta em

$$-K^* \theta'' + 2K_{13} \Theta = 0,$$

e como  $\theta_1 = \theta_2 = \Theta$ , e utilizando a primeira condição de contorno descrita em (4.88), obtemos

$$\begin{aligned} \beta^2 \theta'' - \frac{2K_{13}}{K} \theta &= 0, \\ \beta^2 \theta'' + R\theta &= 0, \end{aligned} \quad (4.89)$$

em que  $R = -2K_{13}/K$ , e a solução geral de (4.87) pode ser escrita na forma

$$\theta(z) = \Theta + A \cosh\left(\frac{z}{\beta}\right) + C. \quad (4.90)$$

A constante de integração  $C$  pode ser determinada utilizando a primeira condição de contorno descrita em (4.88), resultando em

$$C = -R\Theta, \quad (4.91)$$

já a constante de integração  $A$  também pode ser determinada pela primeira condição de contorno descrita em (4.88), mas em conjunto com a equação (4.89), logo

$$\begin{aligned} \beta^2 \left[ \frac{A}{\beta^2} \cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right) \right] - R\Theta &= 0, \\ A &= \frac{R\Theta}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)}, \end{aligned} \quad (4.92)$$

e reescrevendo a solução (4.90) com as constantes de integração obtidas em (4.91) e (4.92), obtemos

$$\theta(z) = \Theta + R\Theta \left[ \frac{\cosh\left(\frac{z}{\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} - 1 \right], \quad (4.93)$$

como  $\beta \ll d$ , e análogo ao comprimento de subsuperfície  $\rho$  próximo as interfaces da amostra, devido ao alcance das forças moleculares presentes na mesofase nemática, no volume temos

$$\frac{\cosh\left(\frac{z}{\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} \simeq 0,$$

concluindo que  $\theta(z)$  descrita em (4.93) seja

$$\theta_{\text{volume}} = \Theta(1 - R), \quad (4.94)$$

e próximo à parede  $z = d/2$ , temos

$$\frac{\cosh\left(\frac{z}{\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} \simeq 1,$$

portanto, a variação do ângulo de inclinação na superfície é dado por

$$\Delta\theta = \theta_{\text{volume}} - \Theta = (1 - R)\Theta - \Theta = -R\Theta = \frac{2K_{13}}{K}\Theta, \quad (4.95)$$

por todo o comprimento microscópico  $\beta$  nas limitações dos contornos da amostra, como ilustrada na Fig.(4.6).

Com a solução descrita em (4.93) em mãos, podemos substituí-la na parte que não tem o integrando do funcional (4.86) para obtermos a energia devida as contribuições de superfície, lembrando que, para pequenos ângulos de inclinação devemos calcular na forma

$$\begin{aligned} F_{\text{contorno}} &= 2K_{13}\Theta\theta'_1 \\ &= \frac{2K_{13}\Theta^2 R}{\beta} \left[ \frac{\sinh\left(\frac{z}{\beta}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\beta}\right)} \right], \end{aligned}$$

mas como  $\theta'_1 = \theta'(-d/2)$ ,  $K_{13} = -KR$  e utilizando do argumento  $\tanh(-x) = -\tanh(x)$ , obtemos

$$\begin{aligned} F_{\text{contorno}} &= \frac{2(-KR)\Theta^2 R}{\beta} \left[ \tanh\left(-\frac{d}{2\beta}\right) \right] \\ &= \frac{2KR^2\Theta^2}{\beta} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right), \end{aligned} \quad (4.96)$$

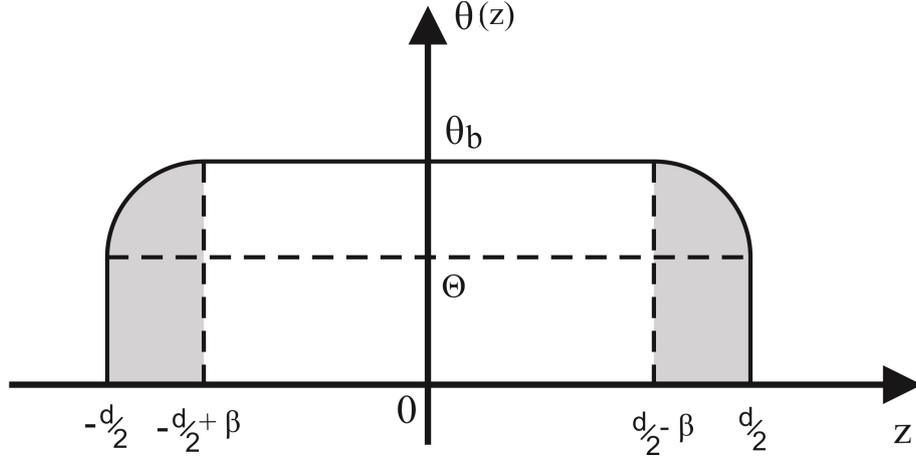


Figura 4.6: Deformações de subsuperfícies localizadas em duas camadas de magnitude mesoscópica, com espessura  $\beta$  próximas ao substrato. Observe que estas deformações são independentes de  $\beta$  no limite de pequenos ângulos de inclinação, como descritas na equação (4.95).

em que podemos usar  $\tanh(d/2\beta) \sim 1$ . Para obtermos a contribuição de energia total, substituímos a solução descrita em (4.93) em todo o funcional (4.86), nos rendendo

$$F = -\frac{KR^2\Theta^2}{\beta} \tanh\left(\frac{d}{2\beta}\right). \quad (4.97)$$

Esta energia é devida a variação de  $\theta$  próximo aos contornos da amostra nemática e é independente da constante elástica  $K^*$ , nos possibilitando determinar uma estrutura análoga a descrita pela teoria elástica de Frank. Na interface  $z \in (\frac{d}{2} - \beta, \frac{d}{2})$ , temos o seguinte resultado

$$\theta' \approx \frac{\Delta\theta}{\beta} \approx \frac{R\Theta}{\beta}, \quad (4.98)$$

e para a densidade de energia elástica de Frank (primeiro termo descrito no funcional (4.86)), obtemos

$$\frac{K}{2}\theta'^2 \sim \frac{K}{2} \left(\frac{R\Theta}{\beta}\right)^2, \quad (4.99)$$

a qual calculamos novamente a contribuição para a energia de superfície na forma

$$\begin{aligned} F_{\text{contorno}} &= 2\beta F_{\text{Frank}}, \\ F_{\text{contorno}} &= 2\beta \frac{K}{2} \left(\frac{R\Theta}{\beta}\right)^2 = \frac{KR^2\Theta^2}{\beta}, \end{aligned} \quad (4.100)$$

análogo a equação descrita em (4.96) e de acordo com o termo  $\Delta\theta$  descrito em (4.98).

Vimos até aqui, que a principal fonte dos efeitos de distorções de subsuperfícies é provinda da constante elástica  $K_{13}$ . Além do mais, observamos que a influência de  $K_{13}$  em amostras nemáticas leva em conta na densidade de energia elástica, termos dependentes das derivadas de segunda ordem e ao quadrado do ângulo diretor [8]. Dessa forma, as funções minimizantes  $\theta(z)$  dos funcionais que descrevem a energia elástica total por área devem ser contínuas no volume da amostra nemática, apresentando apenas uma variação como descrita em (4.95) próxima às interfaces da amostra. Esta variação é levada em conta a uma distância da ordem do comprimento microscópico  $\beta$  próxima às superfícies, análogo ao comprimento  $\rho$  descrito para as subsuperfícies. A teoria de elasticidade de Frank também pode determinar a magnitude dessa variação do ângulo diretor próxima às superfícies, mas as funções minimizantes dos funcionais são interpretadas com significado físico conflitante. E novamente, as funções minimizantes apresentam uma variação  $\Delta\theta$ , mas não da ordem do comprimento microscópico como citado no caso anterior [8]. Na próxima seção, veremos o caso em que a amostra nemática é do tipo cilíndrica e novamente a constante elástica  $K_{13}$  tem influência sobre o ângulo diretor, podendo este tipo de geometria abordar a constante elástica  $K_{24}$ , desprezada em amostras planares.

### 4.3.3 Descontinuidades de subsuperfícies em amostras nemáticas cilíndricas

Com base nas seções descritas anteriormente e nos estudos de Sandro Faetti [14], podemos descrever a ocorrência das descontinuidades de subsuperfícies em amostras cilíndricas a qual as constantes elásticas  $K_{13}$  e  $K_{24}$  desempenham um papel muito importante. Como vimos anteriormente nos casos planares, a contribuição de  $K_{24}$  vai a zero e na presença de  $K_{13}$  a energia livre depende do ângulo na superfície  $\theta_s$  e sua derivada  $\theta'_s$ . No caso em que os funcionais que descrevem a energia total, apresentem problemas variacionais mal-postos, o equilíbrio do campo diretor deve exibir descontinuidades nas interfaces, ou seja,  $\theta'_s = \pm\infty$ . Estas descontinuidades provavelmente são geradas por não considerarmos na teoria de elasticidade contribuições de ordem mais altas, sendo  $K_{13} \neq 0$  [14].

As predições das distorções do diretor no volume de uma amostra nemática feitas em uma expansão da energia elástica de ordens mais altas, são diferentes das predições feitas em uma expansão até segunda ordem, devido aos diferentes valores das energias de ancoramento que cada expansão se encontra.

As distorções de subsuperfícies e a energia de ancoramento dependem diretamente da constante elástica  $K_{13}$ , bem como, dependem também de outras constantes de superfície e constantes elásticas de volume de ordens mais altas, já que em uma abordagem de segunda ordem, valores de  $K_{13}$  não são bem estimados. Logo, concluímos que a constante  $K_{13}$  não é mensurável se as distorções ocorrem em amostras nemáticas planares. Além do mais, para distorções do tipo planares, as energias de ancoramento em uma amostra nemática ficam susceptíveis a anomalias elásticas que ocorrem próximas às interfaces da amostra que a confinam. Pensando nesses problemas, Faetti resolveu considerar o caso em que as distorções do diretor não são planares por meio de uma abordagem de Gibbs para fenômenos

interfaciais, a qual propõe uma nova expressão teórica para energia livre de primeira ordem, evitando assim, problemas matemáticos como citados na seção anterior, obtendo equilíbrio nas distorções do diretor no volume. Além do mais, de acordo com a teoria de Gibbs, se as distorções do vetor diretor ocorrem em uma fina camada, comparável a camada de interações de superfícies, ambas próximas as interfaces da amostra não-planar, então, essas distorções devem ser consideradas fontes de ancoramento do diretor e inclusas nas expressões fenomenológicas das energias de ancoramento [14]. A nova expansão encontrada é do tipo energia livre de Frank com duas constantes elásticas de superfície  $K_{13}$  e  $K_{24}$ , as quais são apropriadas para investigações de distorções não planares.

A abordagem de Gibbs para fenômenos interfaciais revela que os efeitos físicos de uma distorção do diretor nas subsuperfícies ocorrem em uma escala de comprimento da mesma ordem dos comprimentos das camadas interfaciais, onde ocorrem as descontinuidades, e leva em conta uma apropriada função que descreve a energia de ancoramento. Com este argumento, Faetti pôde descrever um funcional em que o campo diretor continha distorções em duas ou três dimensões e estava confinado entre interfaces curvas, logo, o funcional é escrito como

$$F = \int (f_F + f_{ext}) dV + \int (f_{tan} + f_s) dS, \quad (4.101)$$

em que  $f_F$  é a densidade de energia elástica de Frank,  $f_{ext}$  é a densidade de energia livre devido ao campos externos (magnético ou elétrico), porém não utilizados na presente aplicação,  $f_s$  é a função que descreve a energia de ancoramento que depende apenas dos ângulos diretores nas superfícies, mas leva em conta também os efeitos das anomalias elásticas de subsuperfície. Já  $f_{tan}$  é a contribuição devido as constantes elásticas de superfície  $K_{13}$  e  $K_{24}$ , tangenciais a amostra, e com valor zero caso as interfaces que a confinam sejam planares. Isto permite fazer uma estimativa grosseira dos valores das constantes  $K_{13}$  e  $K_{24}$ , quando as amostras são confinadas em uma cavidade cilíndrica de raio  $R$ .

Para fazer tais estimativas, é considerado quatro tipos de configurações em problemas não planares, a saber: configuração planar-radial (PR); configuração planar-polar (PP); configuração escapada-radial (ER) e configuração escapada-radial com pontos de defeitos (ERPD), a qual tais configurações estão ilustradas<sup>1</sup> da Fig.(4.7) à Fig.(4.10).

Dessas configurações citadas, apenas as configurações PP e ERPD tem relevância experimental, desde que, o raio do cilindro observado seja muito pequeno e se encontre na situação de ancoramento fraco para a configuração PP, ou que o raio do cilindro seja grande e encontra-se na situação de ancoramento forte para a configuração do tipo ERPD. Este fato se concretiza porque na configuração planar-radial as constantes  $K_{13}$  e  $K_{24}$  e a energia de ancoramento não contribuem para a energia livre total, assim,  $\int (f_{tan})dS = 0$ . Além do mais, na configuração escapada-radial, a constante  $K_{13}$  pouco tem influência sobre o sistema, nos revelando apenas um comportamento quantitativo baixo no sistema, não sendo bom para investigações experimentais [14].

---

<sup>1</sup>Adaptado de *Theory of surfacelike elastic contributions in nematic liquid crystals*, S. Faetti, (Physical Review E), 1993, p. 4200-4202.

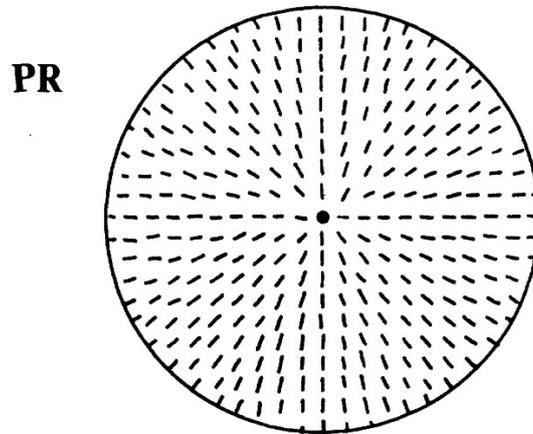


Figura 4.7: Configuração do tipo planar-radial (PR).

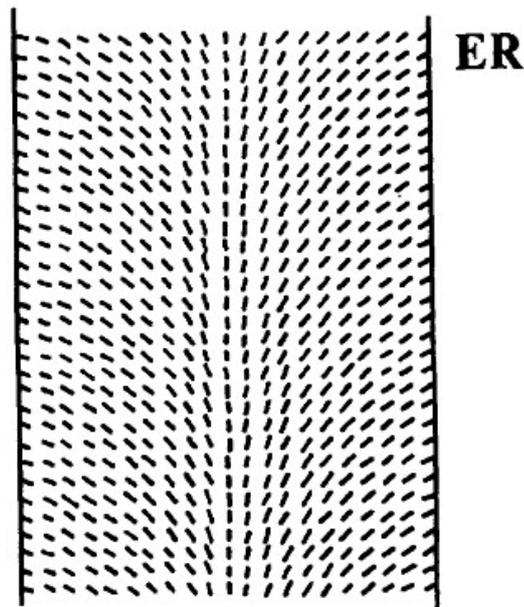


Figura 4.8: Configuração do tipo escapada-radial (ER).

### Configuração planar-polar

A fim de se reduzir as dificuldades matemáticas, o método da constante única é aplicado sem modificar substancialmente as principais características, já que, a diferença relativa entre  $K_{11}$  e  $K_{33}$  é menor que 30% em uma transição do tipo nemática-esmética [14]. A ilustração para este tipo de configuração é detalhada na Fig.(4.10).

O campo diretor para este tipo de configuração tem sua componente na direção  $\hat{z}$  ignorada e é do tipo

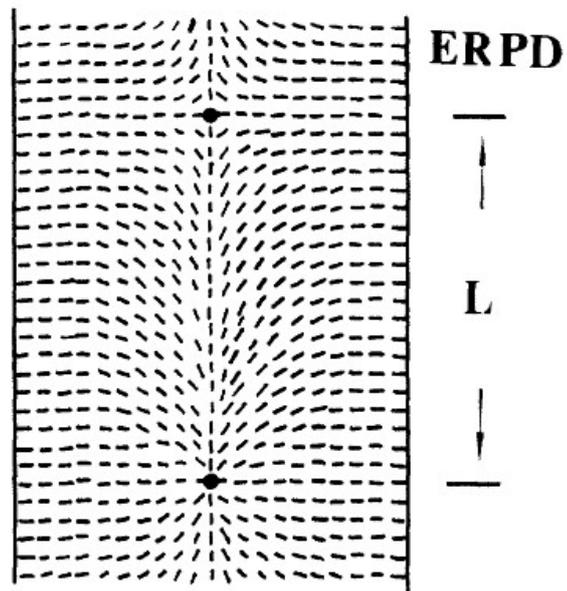


Figura 4.9: Configuração do tipo escapada-radial com pontos de defeitos situados a uma distância  $L$  entre si (ERP).

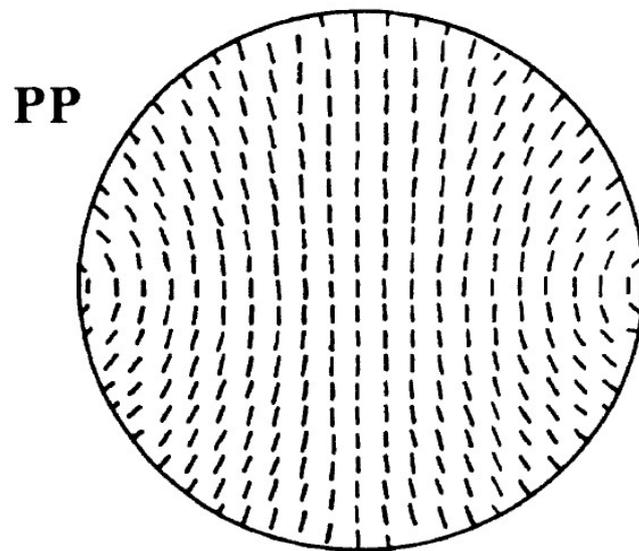


Figura 4.10: Vista de topo mostrando o campo diretor na configuração PP.

$$\mathbf{n} = \cos \varphi \hat{r} + \text{sen } \varphi \hat{\theta}, \quad (4.102)$$

em que  $\varphi = \varphi(r, \theta)$  é o ângulo local entre o diretor e a direção radial como ilustrado na Fig.(4.11).

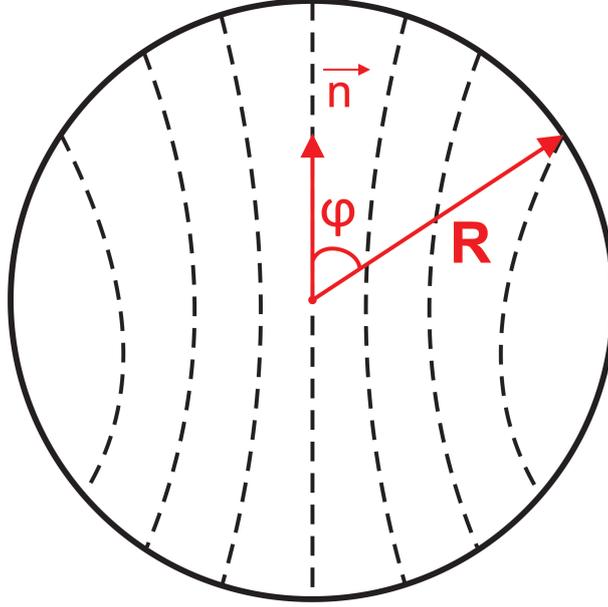


Figura 4.11: Ilustração do ângulo entre o diretor  $\mathbf{n}$  e a direção radial no caso da amostra nemática cilíndrica possuir configuração PP.

A energia livre elástica de superfície por unidade área e de contribuições tangenciais pode ser calculada a partir de

$$f_{\text{tan}} = K_{13}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})[\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} - (\mathbf{k} \cdot \vec{\nabla})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})] - (K_{22} + K_{24})(\mathbf{k})[\mathbf{n}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n}], \quad (4.103)$$

a qual o vetor unitário  $\mathbf{k}$  é normal a interface da amostra, ou seja, segue uma direção radial. A equação (4.103) é calculada em conjunto a equação (4.102) nos rendendo para o termo que contém  $K_{13}$

$$\frac{K_{13}}{r} \cos^2 \varphi + \frac{K_{13}}{r} \cos^2 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = \frac{K_{13}}{R} \cos^2 \varphi_s + \frac{K_{13}}{R} \frac{\partial f(\varphi_s)}{\partial \theta}, \quad (4.104)$$

em que a equação (4.104) é calculada na superfície  $r = R$ , e  $\varphi_s$  é o ângulo na superfície da amostra formado entre o vetor diretor local e a direção radial, a qual utilizamos

$$f(\varphi_s) = \frac{\text{sen}(2\varphi_s)}{4} + \frac{\varphi_s}{2}.$$

Já o termo que contém  $(K_{22} + K_{24})$  em (4.103), também calculado na superfície  $r = R$ , tem o seguinte valor

$$\begin{aligned}
& - \frac{(K_{22} + K_{24})}{r} \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) + \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \right] = \\
& - \frac{(K_{22} + K_{24})}{R} \left[ 1 + \frac{\partial \varphi_s}{\partial \theta} \right].
\end{aligned} \tag{4.105}$$

De fato, a constante  $K_{24}$  não tem contribuição na configuração PP pois

$$\vec{\nabla} \cdot \left[ \mathbf{n} \left( \vec{\nabla} \cdot \mathbf{n} \right) + \mathbf{n} \times \vec{\nabla} \times \mathbf{n} \right] = 0,$$

e novamente utilizamos o Teorema de Gauss. Portanto, a equação (4.103) pode ser reescrita na forma

$$f_{\tan} = \frac{K_{13}}{R} \cos^2 \varphi_s + \frac{K_{13}}{R} \frac{\partial f(\varphi_s)}{\partial \theta}, \tag{4.106}$$

e em conjunto com a equação para energia de ancoramento dado por Rapini-Papoular [14]

$$f_s(\varphi_s) = \frac{W_0 \sin^2 \varphi_s}{2}, \tag{4.107}$$

podemos calcular a energia livre total por unidade de comprimento descrito pelo funcional do tipo

$$Fs = \int_0^{2\pi} R (f_{\tan} + f_s) d\theta, \tag{4.108}$$

a qual as contribuições obtidas são de superfície. Utilizando as equações (4.106) e (4.107), podemos escrever a equação (4.108) na forma

$$\begin{aligned}
Fs = \int_0^{2\pi} R \left( \frac{K_{13}}{R} \cos^2 \varphi_s \right) d\theta & + \int_0^{2\pi} R \left( \frac{K_{13}}{R} \cos^2 \varphi_s \frac{\partial \varphi_s}{\partial \theta} \right) d\theta + \\
& + \int_0^{2\pi} R \left( \frac{W_0}{2} \sin^2 \varphi_s \right) d\theta,
\end{aligned} \tag{4.109}$$

e resolvendo obtemos

$$\begin{aligned}
Fs & = 2\pi K_{13} - \int_0^{2\pi} (K_{13} \sin^2 \varphi_s) d\theta - \pi K_{13} + \int_0^{2\pi} R \left( \frac{W_0}{2} \sin^2 \varphi_s \right) d\theta \\
& = \pi K_{13} + \int_0^{2\pi} \left( \frac{W_0 R}{2} - K_{13} \right) \sin^2 \varphi_s d\theta.
\end{aligned} \tag{4.110}$$

Diferentemente da contribuição constante de  $\pi K_{13}$  em (4.110), a constante elástica  $K_{13}$  nessa mesma equação contribui apenas superficialmente, assim como, o ancoramento nessa mesma expressão em (4.110). Em particular, isto pode simular um aparente coeficiente de energia de ancoramento do tipo [14]

$$\frac{W_0^* R}{2} = \frac{W_0 R}{2} - K_{13},$$

e pode ser escrito como

$$W_0^* = W_0 \left[ 1 - \frac{2K_{13}}{RW_0} \right], \quad (4.111)$$

nos revelando que o principal efeito da constante elástica  $K_{13}$  na configuração PP é uma mudança aparente na energia de ancoramento. A presença das derivadas do diretor produzem uma forte distorção de subsuperfície a qual modifica apenas a camada interfacial de espessura  $\delta \ll R$ , (veja Fig.(4.12)).

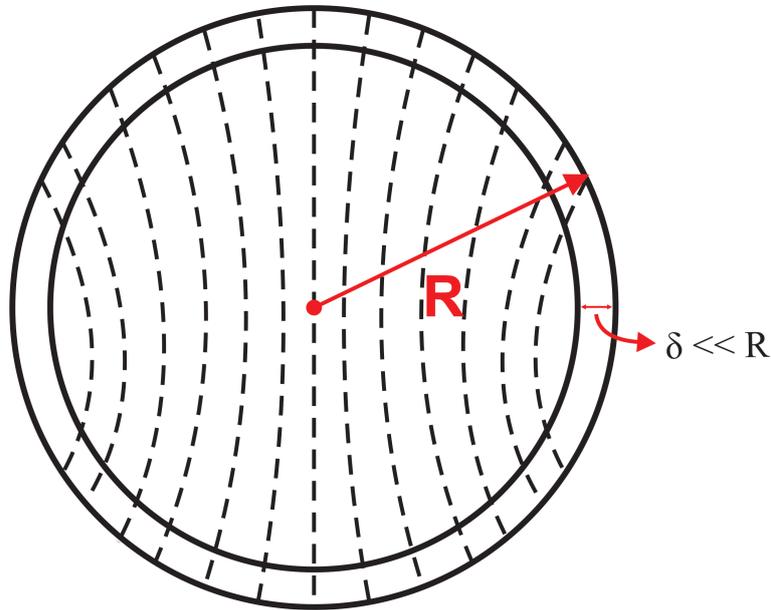


Figura 4.12: Distorções não planares ocorridas na subsuperfície de espessura  $\delta \ll R$  no caso PP.

Portanto, a energia de ancoramento cresce se  $K_{13} < 0$  e decresce se  $K_{13} > 0$ . Logo, para  $K_{13} > 0$ , uma transição orientacional pode acontecer se o raio do cilindro  $R$  atingir um valor crítico do tipo

$$\begin{aligned} 1 - \frac{2K_{13}}{RW_0} &= 0, \\ R_c &= \frac{2K_{13}}{W_0}. \end{aligned} \quad (4.112)$$

A partir da equação (4.111) podemos escrever o coeficiente de energia de ancoramento na forma

$$W_0^* = W_0 \left[ 1 - \frac{R_c}{R} \right], \quad (4.113)$$

portanto, para  $R > R_c$ ,  $W_0^* > 0$ , e caracteriza-se a orientação fácil do diretor na superfície correspondendo a um alinhamento homeotrópico ( $\varphi_s = 0$ ), enquanto para  $R < R_c$ ,  $W_0^* < 0$ , o alinhamento planar é favorecido ( $\varphi_s = \pi/2$ ). Em  $R = R_c$ , a equação (4.113) vai a zero e o alinhamento do vetor diretor é uniforme em todo volume da amostra nemática cilíndrica [14].

Na configuração ERPD a constante  $K_{13}$  também tem sua contribuição na energia de ancoramento, mas somente o valor de  $K_{24}$  pode ser mensurável em tal configuração. Logo, concluímos que, ambas as constantes elásticas de superfície  $K_{13}$  e  $K_{24}$  fazem contribuições muito relevantes no campo diretor nos casos que seguem geometrias não planares. No caso de uma amostra nemática confinada em cavidade cilíndrica, está predito a existência de uma nova transição orientacional quando o raio do cilindro tem um valor crítico  $R_c$ , (veja equação (4.112)). Esta transição ocorre se  $K_{13}$  for levado em conta, o que nos dá suporte teórico necessário para uma observação experimental, tornando possível mensurar o valor de  $K_{13}$  [14].

Este tipo de problema em cavidades cilíndricas, mostrado de uma forma breve nesta seção, está em análise e pode ser futuramente nosso principal objeto de estudo, dando seqüência a nossas investigações em amostras nemáticas neste tipo de geometria.

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho, descrevemos o quão é importante o cálculo das variações em nossos estudos acerca da teoria de elasticidade por meio de cálculos e exemplos muito conhecidos há décadas nessa literatura. Por esta abordagem variacional, conseguimos aplicar e solucionar vários problemas em que as amostras nemáticas encontra-se confinadas. Além de podermos caracterizar as situações de ancoramento forte e fraco e retratar os problemas variacionais bem-postos e mal-postos. Verificamos para esta última situação, que a prescrição para restaurar o problema variacional de mal-posto para bem-posto implica em introduzir um parâmetro proporcional ao quadrado das segundas derivadas do campo, nos levando a uma interpretação física conflitante, podendo ser evitada ao introduzirmos uma densidade de energia de superfície efetiva.

Tal interpretação pode ser observada na seção em que tratamos das deformações de subsuperfícies, pois a variação da densidade de energia elástica de volume próxima às interfaces que limitam a amostra nemática pode ser a responsável pela origem de termos de superfície que dependem da primeira derivada do campo nos contornos. Logo, podemos ter uma função  $\theta$  que descreve o campo sendo contínua e sua derivada  $\theta'$  sendo descontínua, desde que, termos de energia de volume são originados por forças não locais, criando uma expectativa de variação das energias moleculares próximas aos contornos, obtendo-se assim, as deformações. Devido às interações moleculares com as interfaces da amostra, verificamos que os comprimentos das deformações  $\rho$  próximas às superfícies são da ordem do comprimento microscópico  $\beta$ . Lembrando que, todas as situações citadas anteriormente são em casos de amostras planares e uma motivação para trabalhos futuros nesses tipos de amostras nemáticas, seria descrever funcionais (a energia total por volume) em três dimensões, que levam em conta a segunda derivada do ângulo diretor  $\theta''$ .

Verificamos que a constante elástica  $K_{13}$  é a principal fonte dos efeitos das distorções de subsuperfícies, e, antes de observamos tal conclusão, uma análise e construção detalhada das densidades de energias elásticas de Frank (que não leva em conta esta constante elástica  $K_{13}$ ) e Nehring e Saupe se fez necessária em capítulos anteriores, pois utilizando-se do Teorema de Gauss em  $K_{13}\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{n}\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})$ , obtemos este termo elástico contribuindo apenas superficialmente. Na literatura, ficaram conhecidas várias maneiras de tentar mensurar a influência de  $K_{13}$  através dos estudos das deformações, ou seja, através do comportamento

do ângulo diretor no interior de uma amostra nemática. Um ótimo exemplo, e que nos dá suporte necessário para estudar as deformações é o problema da célula nemática híbrida sem atuação de campo externo e sem influência da constante elástica  $K_{13}$ . Verificamos neste problema a transição de orientação homeotrópica (ordenada) para orientação distorcida, na qual o ângulo diretor na superfície  $\theta_s$  varia, nos revelando o comportamento dessa transição tipicamente a estudada em teoria de campo médio, obtendo-se o expoente crítico  $\beta = 1/2$ .

Para estudarmos essas deformações em amostras não planares, a abordagem de Gibbs para fenômenos interfaciais se faz necessária, para se obter o equilíbrio das distorções do diretor no volume e descrever uma apropriada função para a energia de ancoramento. Demonstramos que no estudo de Faetti, uma tentativa de mensurar as constantes elásticas  $K_{13}$  e  $K_{24}$  experimentalmente baseou-se em uma construção teórica de uma nova densidade de energia elástica de Frank e de algumas configurações abordadas em cavidade cilíndrica. Dessas configurações, demos ênfase na configuração planar-polar (PP) a qual fornece suporte teórico necessário para uma medida de  $K_{13}$ , pois seu principal efeito é uma variação aparente na energia de ancoramento resultando nas distorções do ângulo diretor em uma subsuperfície de espessura  $\delta \ll R$ . Neste problema, observamos uma transição orientacional para o eixo fácil do diretor, caso o raio do cilindro  $R$  aborde um valor maior que o raio crítico  $R_c$ . Uma perspectiva futura para nossos estudos, seria abordar a amostra nemática cilíndrica com suporte computacional, visando mais informações sobre deformações subsuperficiais e das constantes elásticas de superfície  $K_{13}$  e  $K_{24}$ .

# Apêndice A

## Representação tensorial - breve introdução

No capítulo 3 deste trabalho, ficou evidente o indispensável uso da convenção de Einstein para somatórios ao calcularmos as densidades de energias elásticas para nemáticos. Neste apêndice, mostramos algumas definições e propriedades vetoriais e tensoriais que são indispensáveis para o cálculo tensorial e também na expansão das densidades de energias elásticas. Graças a Einstein, com sua engenhosa idéia, hoje em dia é possível reduzir cálculos que apresentam notações de somatórios, utilizando as grandezas denominadas a delta de Kronecker e o símbolo de Levi-Civita [12].

### a) Representação vetorial na base canônica $\mathbb{R}^3$

Obsevermos a base canônica na figura abaixo. Podemos escrever  $(x, y, z)$  como  $(x_1, x_2, x_3)$ , logo o vetor  $\vec{r}$  pode ser escrito na forma  $\vec{x} = x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + x_3\vec{e}_3$  reduzindo - se a  $\vec{x} = \sum_{i=1}^3 x_i\vec{e}_i$ .

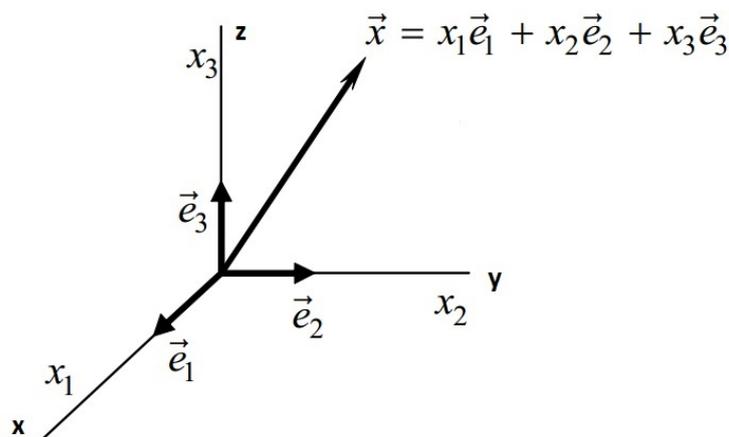


Figura A.1: Base canônica  $\mathbb{R}^3$ .

A base  $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$  é ortonormal, ou seja, temos que

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}, \quad \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k = \delta_{ik} \quad \text{e} \quad \vec{e}_j \cdot \vec{e}_k = \delta_{jk},$$

em que  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker e segue as condições

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j. \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

## b) Produto escalar entre vetores

Segue uma demonstração de produto escalar entre vetores na forma

$$\begin{aligned} \vec{x} \cdot \vec{y} &= \left( \sum_i x_i \vec{e}_i \right) \cdot \left( \sum_j y_j \vec{e}_j \right) = \sum_{i,j} x_i y_j \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \sum_{i,j} x_i y_j \delta_{ij} = \sum_i x_i \left[ \sum_{\substack{j \\ \neq 0 \text{ só se } j=i}} y_j \delta_{ij} \right] = \\ &= \sum_i x_i \left[ y_i \underbrace{\delta_{ii}}_1 \right] = \sum_i x_i y_i. \end{aligned}$$

## c) Convenção para somatórios

Como tínhamos  $\vec{x} = x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 + x_3 \vec{e}_3$ , nossos índices repetidos indicam um somatório com os mesmos variando de 1 à 3. O índice de somatório  $i$  pode ser chamado de índice mudo, pois sua variação indica as expressões que são somadas, podendo, obviamente, ser substituído por qualquer outro que não seja utilizado, ou seja,  $\vec{x} = x_i \vec{e}_i = x_j \vec{e}_j$ . Este índice é denominado também como índice ligado, por não ser livre para representar qualquer um dos três valores possíveis, e assim, estando ligado a um somatório e condicionado a variar de 1 à 3 para gerar termos que são somados. A partir das relações a seguir, mostraremos alguns exemplos da convenção para produto escalares entre vetores:

- $\vec{x} \cdot \vec{y} = x_i \vec{e}_i \cdot y_j \vec{e}_j = x_i y_j \delta_{ij} = x_i y_i \quad \text{ou} \quad x_j y_j$ ;
- $\vec{x} \cdot \vec{e}_i = x_j \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i = x_i \delta_{ij} = x_i \quad \text{ou} \quad x_j \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i$ ;
- $|\vec{x}|^2 = x_i x_i = x_i^2 \implies$  (o que justifica admitir o índice  $i$  em  $x_i^2$  repetido e indicando um somatório).

### Exemplo 01:

Nos cálculos em que envolvem a delta de Kronecker para poder realizar os somatórios, podemos tomar como exemplo a seguinte ocasião: se o índice  $k$  de  $\delta_{kl}$  aparecer repetido (indicando um somatório), suprimimos essa delta de Kronecker e fazemos o outro índice  $k$  igual a  $l$ , logo  $\delta_{kl} A_{kij} = A_{lij}$ . Ou ainda,  $A_{ij} A_{jk} \delta_{kl} = A_{ij} A_{jl}$  e  $\delta_{kl} \delta_{km} = \delta_{lm}$ .

### Exemplo 02:

Supomos a expressão

$$a_{ij}x_j \text{ com } (i = 1, 2, 3 \text{ e } j = 1, 2, 3, 4),$$

logo podemos representá-la como 3 expressões lineares

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_{24}x_4 \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_{34}x_4. \end{cases}$$

O índice  $j$  é o índice mudo do somatório. Já o índice  $i$ , pode ter qualquer dos valores de 1 à 3, e identifica cada uma das três expressões acima, sendo assim,  $i$  é chamado de índice livre ou identificador.

A expressão abaixo é a forma quadrática  $\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij}x_i x_j$  com 9 termos, denotada por  $a_{ij}x_i x_j$  com  $(i = 1, 2, 3 \text{ e } j = 1, 2, 3)$ .

$$\begin{cases} a_{11}x_1x_1 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 \\ a_{21}x_2x_1 + a_{22}x_2x_2 + a_{23}x_2x_3 \\ a_{31}x_3x_1 + a_{32}x_3x_2 + a_{33}x_3x_3. \end{cases}$$

Quando um índice repetido não indicar um somatório, isso deverá ser dito explicitamente. Por exemplo, se  $\vec{V}_i$  for o autovetor correspondente ao  $i$ -ésimo autovalor  $\lambda_i$  de uma matriz  $A$ , então  $A\vec{V}_i = \lambda_i\vec{V}_i$  (sem somatório em  $i$ ). Duas outras formas usadas para indicar que não há somatório num índice repetido consistem em colocá-lo em parênteses  $[A\vec{V}_{(i)} = \lambda_{(i)}\vec{V}_{(i)}]$  ou pô-lo maiúsculo  $[A\vec{V}_I = \lambda_I\vec{V}_I]$ , [12].

#### **d) Produto vetorial**

i) Uma permutação par (ímpar) da tríade 1 – 2 – 3 é outra tríade dos mesmos algarismos que, para ser restaurada a tríade 1 – 2 – 3, é necessário um número par (ímpar) de transposições adjacentes, (veja Fig(A.2) e Fig(A.3)).

ii) Observamos na base da Fig.(A.4) a seguinte operação  $\vec{e}_i \times \vec{e}_j = \vec{e}_k$ . Caso  $\hat{i} - \hat{j} - \hat{k}$  (Fig.(A.5)) seja uma permutação par, temos que

$$\begin{aligned} \vec{e}_1 \times \vec{e}_2 &= \vec{e}_3, \\ \vec{e}_2 \times \vec{e}_3 &= \vec{e}_1, \\ \vec{e}_3 \times \vec{e}_1 &= \vec{e}_2. \end{aligned}$$

E caso seja uma permutação ímpar, (ver Fig(A.6)), obtemos

$$\begin{aligned} \vec{e}_1 \times \vec{e}_3 &= -\vec{e}_2, \\ \vec{e}_3 \times \vec{e}_2 &= -\vec{e}_1, \\ \vec{e}_2 \times \vec{e}_1 &= -\vec{e}_3. \end{aligned}$$

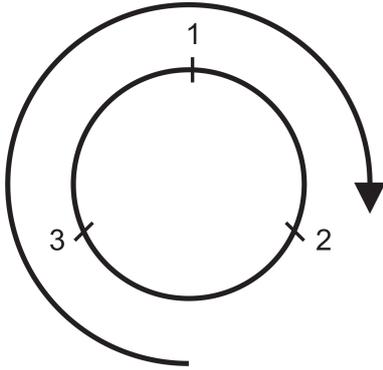


Figura A.2: Tríade de permutações pares  $1-2-3$ ,  $2-3-1$  e  $3-1-2$ .

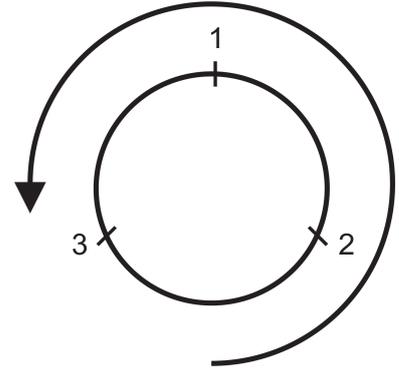


Figura A.3: Tríade de permutações ímpares  $1-3-2$ ,  $3-2-1$  e  $2-1-3$ .

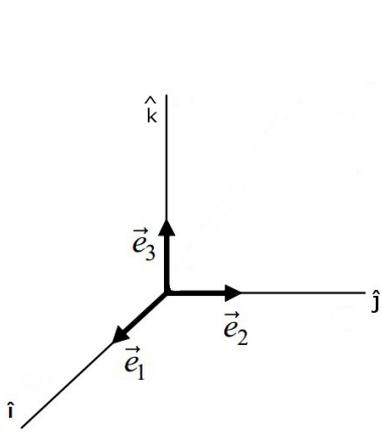


Figura A.4: Base canônica  $\vec{e}_i - \vec{e}_j - \vec{e}_k$ .

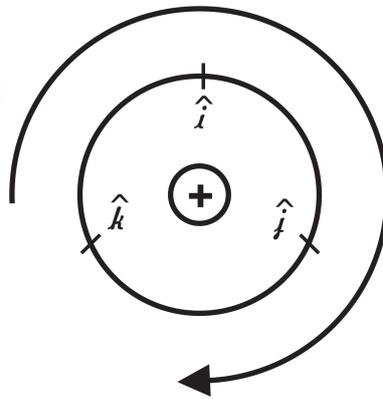


Figura A.5: Tríade da base canônica de versores  $\hat{i} - \hat{j} - \hat{k}$ .

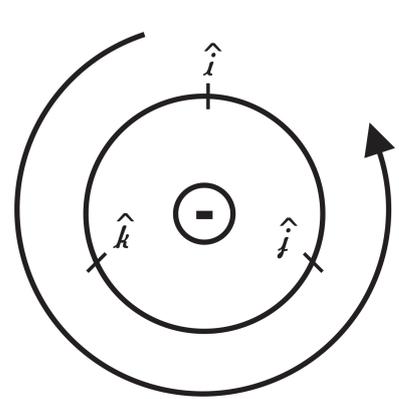


Figura A.6: Tríade da base canônica de versores  $\hat{i} - \hat{k} - \hat{j}$ .

Assim podemos definir o símbolo de Levi-Civita como:

$$\epsilon_{ijk} \equiv \begin{cases} 1 & \text{se } \hat{i} - \hat{j} - \hat{k} \text{ for uma permutação par de } 1 - 2 - 3 \\ -1 & \text{se } \hat{i} - \hat{j} - \hat{k} \text{ for uma permutação ímpar de } 1 - 2 - 3 \\ 0 & \text{se dois ou mais índices forem iguais} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Podemos escrever o símbolo de Levi-Civita de outra forma

$$\epsilon_{ijk} = (-1)^P, \quad (\text{A.3})$$

em que  $P$  é o número de transposições de índices adjacentes em  $\epsilon_{ijk}$  que os põem na ordem  $1 - 2 - 3$ . Logo, para as permutações pares temos

$$\epsilon_{ijk} = (-1)^2 = 1,$$

e para permutações ímpares

$$\epsilon_{ijk} = (-1)^1 = -1,$$

como exemplificado nas triádes 1 – 2 – 3 anteriormente.

iii) O produto vetorial de vetores genéricos  $\vec{x} = x_i \vec{e}_i$  e  $\vec{y} = y_j \vec{e}_j$  será da forma

$$\vec{x} \times \vec{y} = x_i \vec{e}_i \times y_j \vec{e}_j = x_i y_j \vec{e}_i \times \vec{e}_j = x_i y_j \epsilon_{ijk} \vec{e}_k.$$

### **Exemplo 01:**

Se  $z_m = \vec{z} \cdot \vec{e}_m$  e  $\vec{z} = \vec{x} \times \vec{y}$ , calcule  $z_m$ .

Temos que  $z_m$  será dado por

$$z_m = (\vec{x} \times \vec{y}) \cdot \vec{e}_m = (x_i \vec{e}_i \times y_j \vec{e}_j) \cdot \vec{e}_m = x_i y_j \epsilon_{ijk} (\vec{e}_k \cdot \vec{e}_m) = x_i y_j \epsilon_{ijk} \delta_{km} = \epsilon_{ijm} x_i y_j = (\vec{x} \times \vec{y})_m.$$

### **e) Operações diferenciais em coordenadas cartesianas**

Se definirmos  $\vec{r} = x_i \vec{e}_i$  como vetor posição, então podemos denotar um campo escalar  $\phi(\vec{r}) = \phi(x_i)$  e um campo vetorial  $\vec{V}(\vec{r}) = \vec{V}(x_i)$ , com o operador  $\frac{\partial}{\partial x_i}$  escrito na forma  $\partial_i$ , com intuito de possibilitarmos demonstrar as seguintes operações:

i)  $\vec{\nabla} = \vec{e}_i \partial_i \implies$  Operador nabla

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} = \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_i = \vec{e}_i \partial_i. \quad (\text{A.4})$$

ii)  $\vec{\nabla} \phi = \vec{e}_i \partial_i \phi \implies$  Gradiente de  $\phi$

$$\vec{\nabla} \phi = \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_i (\phi) = \vec{e}_i \partial_i \phi. \quad (\text{A.5})$$

iii)  $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \partial_i V_i \implies$  Divergente de  $\vec{V}$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_i \right) \cdot (V_i \vec{e}_i) = \partial_i V_i (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_i) = \partial_i V_i. \quad (\text{A.6})$$

iv)  $\nabla^2 \phi = \partial_i \partial_i \phi \implies$  Laplaciano de  $\phi$

Como

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

logo,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} = \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_i} = \partial_i \partial_i,$$

que aplicado ao campo escalar  $\phi$  nos rende

$$\nabla^2 \phi = \partial_i \partial_i \phi. \quad (\text{A.7})$$

v)  $\nabla^2 \vec{V} = \vec{e}_i \partial_j \partial_j V_i \implies$  Laplaciano de  $\vec{V}$

Aplicando-se o laplaciano que encontramos em iv) no campo vetorial  $\vec{V}$  obtemos

$$\nabla^2 \vec{V} = \partial_i \partial_i (V_i \vec{e}_i) = \vec{e}_i \partial_j \partial_j V_i. \quad (\text{A.8})$$

vi)  $\vec{\nabla} \times \vec{V} = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j \vec{e}_k \implies$  Rotacional de  $\vec{V}$

$$\vec{\nabla} \times \vec{V} = (\vec{e}_i \partial_i) \times (V_j \vec{e}_j) = \partial_i V_j (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) = \partial_i V_j \epsilon_{ijk} \vec{e}_k,$$

logo

$$\vec{\nabla} \times \vec{V} = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j \vec{e}_k. \quad (\text{A.9})$$

vii)  $(\vec{\nabla} \times \vec{V})_k = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j \implies$  k-ésimo componente de  $\vec{\nabla} \times \vec{V}$

$$(\vec{\nabla} \times \vec{V})_k = (\vec{e}_i \partial_i)_k \times (V_j \vec{e}_j)_k = \partial_i V_j (\vec{e}_i \times \vec{e}_j)_k = (\epsilon_{ijk} \partial_i V_j \vec{e}_k)_k = \epsilon_{ijk} \partial_i V_j. \quad (\text{A.10})$$

## f) Identidades envolvendo a delta de Kronecker e o símbolo de Levi-Civita

i) Podemos demonstrar que  $\delta_{ii} = 3$  se

$$\delta_{ii} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j + \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k + \vec{e}_j \cdot \vec{e}_k,$$

mas se tivermos  $i = j = k$ , então

$$\delta_{ii} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_i + \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j + \vec{e}_k \cdot \vec{e}_k = 1 + 1 + 1 = 3, \quad (\text{A.11})$$

já que para  $i \neq j \neq k$  temos  $\delta_{ij} = 0$ .

ii)

$$\delta_{ij} \delta_{ij} = \delta_{ii} = \delta_{jj} = 3, \text{ já que } \delta_{ij} \delta_{ik} = \delta_{jk}. \quad (\text{A.12})$$

iii)

$$\underbrace{\epsilon_{ijk} = \epsilon_{kij} = \epsilon_{jki}}_{\text{permutações pares de i-j-k}} = \underbrace{-\epsilon_{ikj} = -\epsilon_{kji} = -\epsilon_{jik}}_{\text{permutações ímpares de i-j-k}}. \quad (\text{A.13})$$

Para verificar as demais identidades, que mostraremos logo em seguida, utilizamos

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmn} = \begin{vmatrix} \delta_{il} & \delta_{im} & \delta_{in} \\ \delta_{jl} & \delta_{jm} & \delta_{jn} \\ \delta_{kl} & \delta_{km} & \delta_{kn} \end{vmatrix} = \delta_{il}(\delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km}) + \delta_{im}(\delta_{jn}\delta_{kl} - \delta_{jl}\delta_{kn}) + \delta_{in}(\delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{kl}).$$

iv) Se fizermos  $n = k$  obtemos a identidade  $\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk}$

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk} = \delta_{il}(3\delta_{jm} - 2\delta_{jm}) + \delta_{im}(2\delta_{jl} - 3\delta_{jl}) = \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}. \quad (A.14)$$

v) Agora fazendo  $j = m$  em (A.14) obtemos a identidade para  $\epsilon_{imk}\epsilon_{lmk}$

$$\begin{aligned} \epsilon_{imk}\epsilon_{lmk} &= \delta_{il}\delta_{mm} - \delta_{im}\delta_{jl} \\ &= 3\delta_{il} - \delta_{il} \\ \epsilon_{mki}\epsilon_{mkl} &= 2\delta_{il}. \end{aligned} \quad (A.15)$$

vi) A partir da identidade anterior

$$\epsilon_{mki}\epsilon_{mkl} = 2\delta_{il},$$

se fizermos  $l = i$  obtemos

$$\epsilon_{mki}\epsilon_{mki} = 2\delta_{ii} = 2 \cdot 3 = 6. \quad (A.16)$$

### g) Demonstração de identidades vetoriais

A identidade obtida em (A.14) é indispensável na demonstração de algumas identidades vetoriais. Antes de analisarmos alguns exemplos, segue algumas notações:

i)

$$\partial_i x_j = \frac{\partial x_j}{\partial x_i} = \delta_{ij}.$$

ii)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{r} = \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_i \right) \cdot (x_i \vec{e}_i) = \partial_i x_i = \delta_{ii} = 3.$$

### Exemplo 01)

Para um vetor  $\vec{\omega}$  constante, calcule  $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r})$ .

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}) &= \left( \frac{\partial}{\partial x_k} \vec{e}_k \right) \cdot (\omega_i \vec{e}_i \times x_j \vec{e}_j)_k \\ &= \partial_k \vec{e}_k \cdot [\omega_i x_j (\epsilon_{ijk} \vec{e}_k)] \\ &= \partial_k (\epsilon_{ijk} \omega_i x_j) \\ &= \epsilon_{ijk} \omega_i \partial_k x_j \\ &= \epsilon_{ijk} \omega_i \delta_{kj} \\ &= \epsilon_{ijj} \omega_i \\ &= 0.\end{aligned}\tag{A.17}$$

### Exemplo 02)

Se  $\vec{\alpha}$  e  $\vec{\beta}$  forem vetores constantes, calcule  $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta} \times \vec{r})$ .

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot (\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta} \times \vec{r}) &= \partial_i \vec{e}_i (\alpha_j \vec{e}_j \cdot \beta_k \vec{e}_k \times x_l \vec{e}_l) \\ &= \partial_i \vec{e}_i (\alpha_j \beta_k x_l) \epsilon_{jkl} (\vec{e}_j \cdot \vec{e}_j) \\ &= \epsilon_{jkl} \alpha_j \beta_k \partial_i x_l \vec{e}_i \\ &= \epsilon_{jkl} \alpha_j \beta_k \delta_{il} \vec{e}_i \\ &= \epsilon_{jki} \alpha_j \beta_k \vec{e}_i \\ &= \alpha_j \beta_k \epsilon_{jki} \vec{e}_i \\ &= \alpha_j \beta_k (\vec{e}_j \times \vec{e}_k) \\ &= (\alpha_j \vec{e}_j) \times (\beta_k \vec{e}_k) \\ &= \vec{\alpha} \times \vec{\beta}.\end{aligned}\tag{A.18}$$

### Exemplo 03)

Calcule  $\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$ .

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) &= \partial_i \vec{e}_i \cdot (A_j \vec{e}_j \times B_k \vec{e}_k) \\ &= \partial_i \vec{e}_i (A_j B_k \epsilon_{ijk} \vec{e}_i) \\ &= \epsilon_{ijk} \partial_i A_j B_k \\ &= \epsilon_{ijk} (B_k \partial_i A_j + A_j \partial_i B_k).\end{aligned}\tag{A.19}$$

Utilizamos agora, a identidade (A.13), vista na seção **f)iii)**, para trocarmos o segundo termo  $\epsilon_{ijk}$  na expressão acima, por  $\epsilon_{ikj}$  obtendo

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) &= B_k \epsilon_{ijk} \partial_i A_j - A_j \epsilon_{ikj} \partial_i B_k \\
&= B_k (\vec{\nabla} \times \vec{A})_k - A_j (\vec{\nabla} \times \vec{B})_j \\
&= \vec{B}(\vec{\nabla} \times \vec{A}) - \vec{A}(\vec{\nabla} \times \vec{B}).
\end{aligned} \tag{A.20}$$

**Exemplo 04)**

Demonstre  $\vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{A}) = \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{A} + \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{A}$ .

$$\vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{A}) = \vec{e}_i \partial_i (\phi A_i \vec{e}_i) = A_i \partial_i \phi + \phi \partial_i A_i = \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{A} + \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{A}. \tag{A.21}$$

**Exemplo 05)**

Demonstre  $\vec{\nabla} \times (\phi \vec{A}) = \vec{\nabla} \phi \times \vec{A} + \phi \vec{\nabla} \times \vec{A}$ .

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} \times (\phi \vec{A}), &= \vec{e}_i \partial_i \times (\phi A_j \vec{e}_j) \\
&= \partial_i (\phi A_j) (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) \\
&= (A_j \partial_i \phi + \phi \partial_i A_j) \epsilon_{ijk} \vec{e}_k \\
&= \partial_i \phi (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) A_j + \phi (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) \partial_i A_j \\
&= \partial_i \vec{e}_i \phi \times A_j \vec{e}_j + \phi \partial_i \vec{e}_i \times A_j \vec{e}_j \\
&= \vec{\nabla} \phi \times \vec{A} + \phi \vec{\nabla} \times \vec{A}.
\end{aligned} \tag{A.22}$$

**Exemplo 06)**

Demonstre que  $Q = A_{ij} S_{ij} = 0$  se  $A_{ji} = -A_{ij}$  e  $S_{ji} = S_{ij}$ .

Como  $A_{ij}$  e  $S_{ij}$  apresentam características de anti-simetria e simetria, respectivamente, nos índices  $i$  e  $j$ , temos que

$$Q = A_{ij} S_{ij} = (-A_{ji})(S_{ij}) = -A_{ji} S_{ji} = -Q,$$

logo obtemos

$$Q + Q = 0 \implies 2Q = 0, \text{ ou seja, } Q = 0. \tag{A.23}$$

Pode haver o caso em que outros índices em  $A$  e  $S$  na qual  $Q_{kl} \equiv A_{ijk} S_{ijl} = 0$ , ou que, somatórios sobre esses outros índices sejam  $Q_l \equiv A_{ijk} S_{ijkl} = 0$ , assim

$$Q_l = A_{ijk} S_{ijkl} = (-A_{jki}) S_{ijkl} = -Q_l \implies 2Q_l = 0, \text{ logo, } Q_l = 0. \tag{A.24}$$

### Exemplo 07)

Demonstre que  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi = 0$ .

Se  $Q_k \equiv 0$ , então

$$Q_k \equiv (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi) \cdot \vec{e}_k = (\vec{e}_i \partial_i \times \vec{e}_j \partial_j \phi) \cdot \vec{e}_k = (\epsilon_{ijk} \partial_i \partial_j \phi) \vec{e}_k \cdot \vec{e}_k = \epsilon_{ijk} \partial_i (\partial_j \phi) = 0. \quad (\text{A.25})$$

$\epsilon_{ijk}$  apresenta anti-simetria e  $\partial_i \partial_j \phi$  é simétrico nos índices  $i$  e  $j$  por comparação a demonstração feita no exemplo 06).

### Exemplo 08)

Demonstre que  $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$ .

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) &= \vec{e}_i \partial_i \times (\vec{e}_l \partial_l \times A_m \vec{e}_m)_j \\ &= \vec{e}_i \partial_i \times (\epsilon_{lmj} \partial_l A_m \vec{e}_j) \\ &= \epsilon_{lmj} \partial_i \partial_l A_m (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) \\ &= \epsilon_{lmj} \epsilon_{kij} \partial_i \partial_l A_m \vec{e}_k \\ &= (\delta_{kl} \delta_{im} - \delta_{km} \delta_{il}) \partial_i \partial_l A_m \vec{e}_k \\ &= \partial_m \partial_k A_m \vec{e}_k - \partial_l \partial_l A_k \vec{e}_k \\ &= \vec{e}_k \partial_k (\partial_m A_m) - \partial_l \partial_l (A_k \vec{e}_k) \\ &= \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

# Referências Bibliográficas

- [1] D. L. Macedo, *Aplicações do Cálculo Variacional: Braquistócrona e o princípio de Fermat*. 2004. 118 f. Relatório final de atividades- (Instrumentação para o ensino) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
- [2] C. Lanczos, *The Variational Principles of Mechanics*, **35-73** (Fourth Edition, University of Toronto Press, Canada, 1970).
- [3] M.L. Boas, *Mathematical Methods in the Physical Sciences*, **472-484; 496-520** (Third Edition, Wiley Student Edition, DePaul University, 2013).
- [4] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, 1977,1992).
- [5] P. G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford Science Publications, 1993).
- [6] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [7] L. R. Evangelista, notas de aula, *Problemas Variacionais e Elementos da Teoria Elástica dos Cristais Líquidos*, *Summer School on Soft Matter Physics* - Universidade de São Paulo, São Paulo - SP (14 de fevereiro de 2006).
- [8] L. R. Evangelista and G. Barbero, *Continuum description of surface effects in confined condensed matter samples* (19 January 2010). Não publicado.
- [9] J. C. Dias, *Cálculo das constantes elásticas e efeitos de reorientação molecular em cristais líquidos nemáticos*. 2009. 96 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [10] R. T. Souza, *Reorientação molecular, corrente elétrica e energia de ancoramento em nemáticos*. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- [11] P. S. Simonário, *Método pseudomolecular para a obtenção das constantes elásticas utilizando um potencial de modelo de rede*. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

- [12] R. T. Couto, (*Org*). *Introdução aos Tensores*. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.
- [13] I. H. Bechtold, *Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação* - *Rev. Bras. de Ens. de Fis.*, 333 (2005).
- [14] S. Faetti, *Theory of surfacelike elastic contributions in nematic liquid crystals*, *Physical Review E*, Vol. 49, Number 5, **4192-4205** (1993).