
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Michely Patrícia Rosseto

ESTUDOS INTRODUTÓRIOS DA FASE NEMÁTICA
TWIST-BEND

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá, 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Michely Patrícia Rosseto

ESTUDOS INTRODUTÓRIOS DA FASE NEMÁTICA
TWIST-BEND

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Roberto Evangelista como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física.

Maringá, 29 de fevereiro de 2016

Sumário

Resumo	III
Introdução	1
1 Os Cristais Líquidos	2
1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos	3
1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos	4
1.3 Classificação de Mesofases	4
1.3.1 Cristais Líquidos Nemáticos	5
1.3.2 Cristais Líquidos Colestéricos	5
1.3.3 Cristais Líquidos Esméticos	7
2 Teoria Elástica dos Nemáticos Usuais	8
2.1 Parâmetro de Ordem Nemático	8
2.2 Densidade de Energia Elástica	10
3 Teoria Elástica da Fase Nemática <i>Twist-Bend</i>	17
3.1 Introdução	17
3.2 Teoria Elástica do Contínuo para a Fase N_{TB}	24
Conclusões	31
Referências Bibliográficas	31

Agradecimentos

A Deus;

Aos professores;

À família.

Resumo

A investigação feita neste trabalho gira em torno da fase nemática *twist-bend*, que foi recentemente encontrada experimentalmente, e que vem despertando o interesse de muitos pesquisadores da área de cristais líquidos. O estudo do estado fundamental de um nemático na fase *twist-bend*, que faremos aqui, tem início com a investigação das propriedades básicas dos cristais líquidos, seguida da análise de diversos modelos que foram propostos para explicar a nova fase. Mencionamos aqui apenas alguns deles, a título de exemplo. Nenhum desses modelos obteve evidências irrefutáveis acerca de sua validade, deixando o campo aberto a novas ideias. A discussão do modelo que desenvolvemos é apresentada ao final deste estudo. Nele propomos um prolongamento na teoria clássica de Frank acrescentando a direção do eixo da hélice como um elemento de simetria a mais. Trata-se de um estudo pioneiro na área de cristais líquidos.

Introdução

O avanço nas técnicas utilizadas nos laboratórios de pesquisa tem melhorado significativamente ao longo dos anos. Em particular, o estudo com cristais líquidos obteve evidências de uma nova fase, que mais tarde foi identificada como a fase nemática *twist-bend* (N_{TB}). Nosso objetivo aqui é apresentar a existência de uma nova linha de pesquisa envolvendo essa nova fase, e exibir os resultados que obtivemos.

A fase N_{TB} já havia sido proposta há quarenta anos, por Meyer [1] e há quinze anos por Dozov [2], e ainda havia sido simulada computacionalmente por Memmer [3]. Como o interesse recente de muitos pesquisadores motivou a criação de diversos modelos teóricos novos para a descrição da fase, este estudo procura apresentar alguns deles.

Dividimos este trabalho em três capítulos. No primeiro capítulo, abordaremos brevemente a história dos cristais líquidos e suas propriedades gerais. Já o segundo capítulo é voltado ao desenvolvimento teórico; iniciamos com a introdução do parâmetro de ordem escalar e finalizamos com a obtenção da densidade de energia elástica clássica. A seção do efeito flexoelétrico é um adendo ilustrativo ao capítulo.

A última parte deste trabalho é o estudo da fase N_{TB} . Inicialmente, apresentamos alguns exemplos de modelos teóricos desenvolvidos para esta fase e alguns resultados experimentais publicados. E, ao final desta pesquisa, apresentamos os resultados do modelo que elaboramos. Este estudo é inédito na fase N_{TB} , e consiste na extensão da densidade de energia elástica clássica. Os novos termos resultam do acréscimo de um diretor extra à descrição dos elementos de simetria da fase.

Capítulo 1

Os Cristais Líquidos

A ciência dos cristais líquidos surgiu com a química do século XIX na Alemanha, com a análise de cenouras checas. Em 1888, o botânico Friedrich Reinitzer (1858-1927) encontrou características incomuns no benzoato de colesterila. Diferentemente de outros materiais, o ponto de fusão não era bem definido. Ao aquecer a amostra sólida à temperatura de $145,5^{\circ}\text{C}$ ela se tornava um líquido turvo, que a $178,5^{\circ}\text{C}$ tornava-se transparente. Neste intervalo de temperatura não se podia dizer qual era a fase do material. Ao analisar o caminho inverso, foi possível notar que a $178,5^{\circ}\text{C}$ a amostra tornava-se um líquido turvo e a $145,5^{\circ}\text{C}$, um sólido [4].

O botânico transmitiu seus resultados ao físico, Otto Lehmann, outro grande personagem desta história. Ao investigar o fenômeno, Lehmann se deparou com uma propriedade curiosa no material, a birrefringência, antes exclusiva dos sólidos, mas agora em um material, continuava a fluir. Por isso, em 1900, o termo *cristais líquidos* foi proposto, motivando outros cientistas a estudá-los. A história inicial dos cristais líquidos envolve botânicos, físicos, mineralogistas e matemáticos.

Em 1926, um trabalho importante foi publicado por Vsevolod Konstantinovich Frederiks, físico russo, no qual o comportamento orientacional dos cristais líquidos é descrito, em particular, quando submetido a um campo elétrico. Já o modelo teórico para a fase nemática só foi estabelecido em 1958, por Wilhelm Maier e Alfred Saupe, e tornou-se referência na área.

Devemos citar também o trabalho de Frederick Charles Frank, físico britânico, que é o modelo mais aceito para a distribuição do vetor diretor dos cristais líquidos e serve como fundamento para a teoria elástica, sendo que as constantes elásticas são chamadas constantes de Frank, como veremos mais adiante.

A matéria é normalmente classificada em três fases distintas: a sólida, a líquida e a gasosa.

A diferença entre as fases é o grau de ordem orientacional das moléculas.

Diariamente observamos algumas substâncias que sofrem transições de fases. Uma muito comum é a da água; notamos que a 0°C encontra-se no estado sólido e, nesta temperatura, ocorre a transição do sólido para o líquido isotrópico.

Entretanto, alguns materiais orgânicos exibem mais de uma transição de fase entre o sólido e o líquido, o que torna necessário introduzir uma fase intermediária: a mesofase.

Podemos considerar os cristais líquidos como moléculas em um estado da matéria intermediário, que apresenta características do sólido cristalino e do líquido isotrópico.

Os cristais líquidos (CLs) são materiais anisotrópicos, ou seja, as direções não são todas equivalentes. Possuem propriedades birrefringentes, ou seja, apresentam dois índices de refração distintos. Outrora, todas as substâncias birrefringentes eram consideradas cristalinas. Assim, inicialmente, os pesquisadores concluíram que cristais líquidos são materiais cristalinos. Outra característica dos CLs é a fluidez, antes atribuída exclusivamente aos líquidos.

Uma grande variedade de moléculas orgânicas forma fases líquido-cristalinas e elas são chamadas de moléculas mesogênicas.

De maneira análoga ao que ocorre no estado cristalino da matéria, os CLs possuem anisotropia e grande ordem molecular, ou seja, há variação no comportamento das propriedades físicas do cristal segundo a direção. E o líquido é dito isotrópico porque suas propriedades não dependem da direção e suas moléculas se difundem de forma aleatória.

Portanto, apesar da sugestão implícita no nome de que o cristal líquido é uma mistura de cristal e líquido, ele só é assim chamado por exibir propriedades do sólido cristalino e do líquido isotrópico.

Classificamos os cristais líquidos em dois grandes grupos, os termotrópicos e os liotrópicos. Nos termotrópicos, a transição de fase pode ocorrer ao variarmos a temperatura e a pressão. Nos liotrópicos, a transição também ocorre com a variação das concentrações da amostra.

1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são fases formadas por soluções aquosas de moléculas anfifílicas ¹. Compostas de várias mesofases, os liotrópicos podem sofrer a transição de fase pela variação da concentração dos compostos.

As mais conhecidas mesofases liotrópicas são: (i) fase hexagonal, com micelas cilíndricas formando uma estrutura hexagonal; (ii) fase cúbica, com micelas arranjadas em uma estrutura

¹Grupo de moléculas que possuem partes solúveis em água, e dispõem de afinidade eletrônica com solventes.

cúbica; (iii) fase lamelar, na qual as moléculas se organizam em uma estrutura de bicamadas; (iv) fase nemática cilíndrica, composta de micelas em forma de cilindros, com tendência a se orientarem ao longo de um eixo preferencial; (vi) fase nemática discótica, formada por micelas em forma de disco [5].

1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são formados por moléculas orgânicas e as transições de fase ocorrem em função da temperatura e da pressão. O parâmetro temperatura pode variar, alterando a ordem molecular dos termotrópicos, o que faz necessária a criação de outra subclassificação por simetria. Uma classificação desse tipo foi feita por Georges Friedel. Veja a Fig. 1.1.

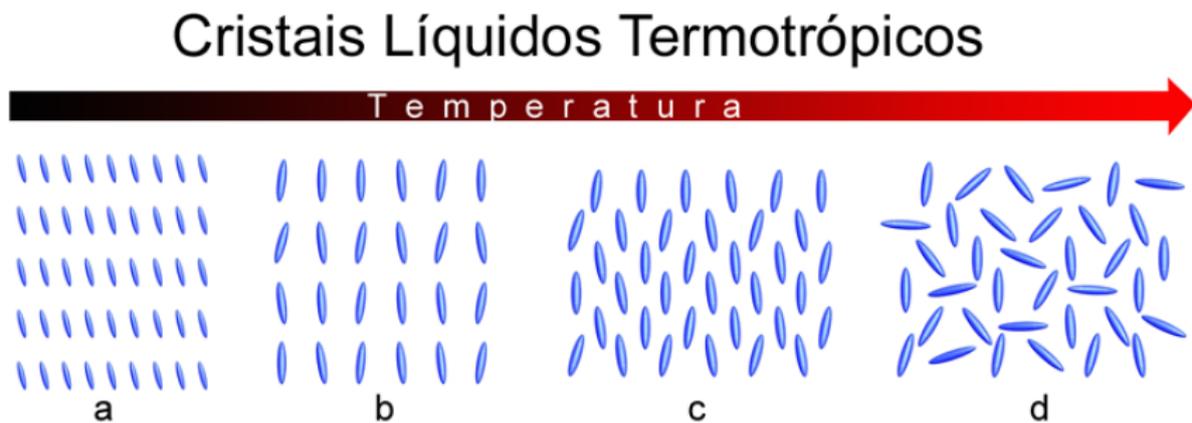


Figura 1.1: Representação do arranjo molecular das fases. a) O sólido, b) a fase esmética A, c) a fase nemática e d) o líquido isotrópico³.

1.3 Classificação de Mesofases

Ao considerar as propriedades apresentadas pelas moléculas, fica evidente a necessidade de compreender a influência da simetria no sistema macroscópico. Todas as propriedades destas fases são consequências de sua simetria, que é responsável por identificar as mesofases.

A quiralidade é uma importante característica dos sistemas. Lord Kelvin definiu-a como: "Qualquer figura geométrica tem quiralidade se sua imagem em um espelho plano coincidir com

³Figura obtida no primeiro capítulo da Ref. [11].

a própria⁴. Uma fase quiral é a fase colestérica [5].

Em 1922, Friedel utiliza pela primeira vez o termo esmétrico para os CLs viscosos, e nemáticos os CLs turvos. Em reconhecimento aos estudos de Reinitzer, os nemáticos quirais são chamados de colestéricos.

Esta classificação foi destinada aos cristais líquidos termotrópicos, já que a existência dos cristais líquidos liotrópicos era desconhecida na época. A principal diferença entre os cristais líquidos liotrópicos e os cristais líquidos termotrópicos consiste na natureza dos liotrópicos e de seu processo de obtenção.

1.3.1 Cristais Líquidos Nemáticos

Cristais líquidos nemáticos são uma mesofase formada por moléculas orgânicas alongadas. Uma das características da fase nemática é possuir ordem orientacional de longo alcance, ou seja, as moléculas se orientam em média paralelas entre si, possuem um eixo preferencial de orientação, isto é, apresentam simetria axial. As moléculas são semelhantes a bastões, sua direção média de orientação é dada pelo vetor unitário \mathbf{n} . Como são bastões, as extremidades da molécula não diferem, ou seja, \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes.

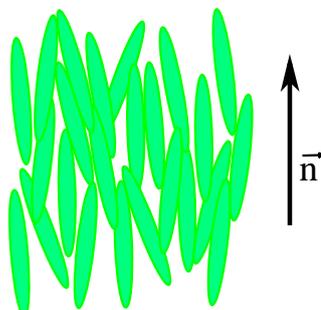


Figura 1.2: Representação esquemática da fase nemática.

1.3.2 Cristais Líquidos Colestéricos

O nome dos cristais líquidos colestéricos, como já citado, é devido ao primeiro material observado, o benzoato de colesterila, que exibia características da estrutura dos cristais líquidos.

Conhecido como nemático quiral, o colestérico, em escala local, possui estrutura molecular muito similar ao material nemático. Entretanto, em larga escala o diretor \mathbf{n} não é constante no

⁴ Ref. [5] p.55.

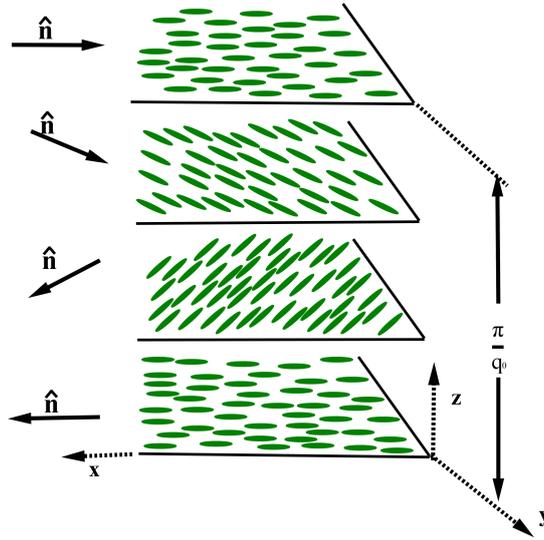


Figura 1.3: Representação do arranjo molecular da mesofase colestérica.

espaço, ele segue a forma de uma hélice ao longo do eixo z . Matematicamente pode ser descrito como

$$\begin{aligned}
 n_x &= \cos(q_0 z + \phi) \\
 n_y &= \text{sen}(q_0 z + \phi) \\
 n_z &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

em que a estrutura é periódica, com período espacial dado por

$$L = \frac{\pi}{|q_0|}$$

e o sinal de q_0 determina o sentido da hélice, o que distingue uma hélice que rotaciona para a esquerda de uma que rotaciona para a direita; sua magnitude determina a periodicidade espacial. Esta periodicidade é responsável por diversas propriedades óticas encontradas no material [6].

Na Fig. 1.3, a estrutura helicoidal de equilíbrio da fase, ausente nos nemáticos, é observada. É interessante ressaltar que quando o passo do colestérico é infinito ($q_0 = 0$), retornamos ao nemático. Curiosamente, q_0 sofre alterações quando a temperatura muda. Em alguns casos, até mesmo seu sinal pode mudar. É possível ainda que comporte-se como um nemático convencional a determinada temperatura. Fato notado primeiramente por Friedel.

1.3.3 Cristais Líquidos Esméticos

Diferentemente dos nemáticos, os esméticos apresentam um grau de ordem translacional. As suas moléculas são organizadas em planos de camadas com direção perpendicular às camadas, aumentando a ordem, ou seja, as moléculas são organizadas e restritas aos planos de camadas, o que remete ao estado sólido ainda mais do que a fase nemática.

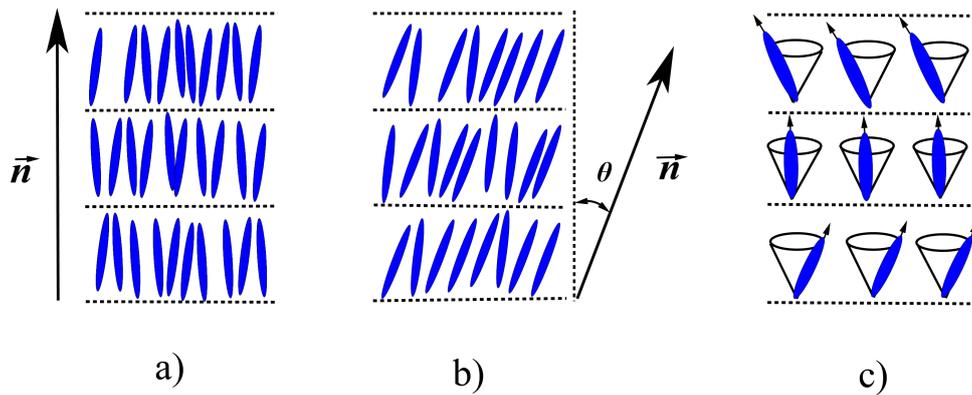


Figura 1.4: Representação da mesofase esmética. (a) esmética A; (b) esmética C; (c) esmética C*.

A fase esmética é subdividida em outras três fases, as fases A, C, e C*. A fase esmética A tem seu eixo de simetria normal ao plano de camadas. Já a fase esmética C possui um grau de inclinação normal em relação ao diretor. E, por fim, a fase esmética C* cujo grau de rotação do diretor é diferente em cada um dos planos de camadas, como pode ser observado na Fig. 1.4.

Capítulo 2

Teoria Elástica dos Nemáticos Usuais

Neste capítulo construiremos a teoria elástica do contínuo, utilizando uma aproximação da energia livre para obter um potencial elástico que descreva a configuração do diretor da fase.

2.1 Parâmetro de Ordem Nemático

Na teoria dos cristais líquidos, utiliza-se a simetria observada na fase nemática para se definir o parâmetro de ordem. Como o centro de massa das moléculas está distribuído em média ao longo do volume, a simetria cilíndrica do sistema permite utilizar o diretor \mathbf{n} para descrever a estrutura da fase nemática [7].

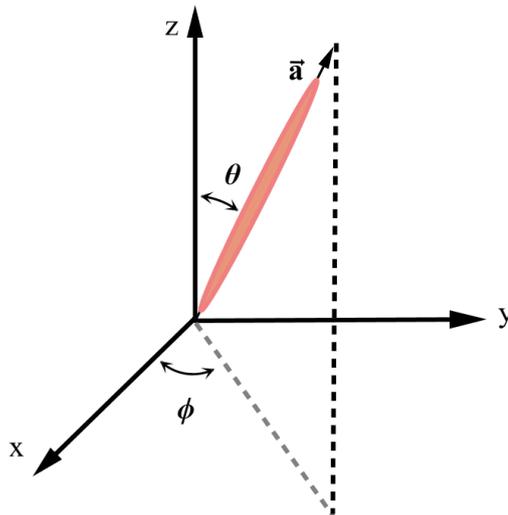


Figura 2.1: Orientação da molécula nemática no sistema de coordenadas cartesiano

Na Fig. 2.1, a orientação das moléculas é descrita por um ângulo θ e por um ângulo ϕ . Por causa da simetria cilíndrica da fase, basta o ângulo θ para definir a orientação molecular. Quando θ é nulo, a molécula se alinha paralelamente ao eixo z.

O parâmetro de ordem é dependente do valor médio da distribuição das direções moleculares. A direção do eixo longo da molécula é caracterizada pelo vetor unitário \mathbf{a} , de modo que

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle \quad (2.1)$$

nada mais é do que a dispersão de \mathbf{a} em torno do diretor \mathbf{n} . Quando alinhado, $\mathbf{n} = \mathbf{a}$, ou seja, $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle = 1$. No caso de $\mathbf{n} \neq \mathbf{a}$

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

em que a direção de \mathbf{a} é distribuída com a mesma probabilidade no espaço. Assim,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \frac{1}{3}. \quad (2.2)$$

Portanto, para caracterizar a dispersão ao longo do espaço pela Eq. (2.1), o parâmetro de ordem nemático é definido como

$$S = \frac{3}{2} \left[\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (2.3)$$

na qual,

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

é o segundo polinômio de Legendre. Quando $S = 1$, a fase nemática é completamente ordenada; já $S = 0$ corresponde á fase isotrópica. Valores entre 0 e 1 descrevem uma ordem orientacional intermediária entre o completamente ordenado e o isotrópico.

Um parâmetro de ordem tensorial, definido por meio do tensor Q_{ij} , pode ser escrito na forma

$$Q_{ij} = \frac{1}{3} S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (2.4)$$

em que n_i é a i -ésima componente do diretor \mathbf{n} , e δ_{ij} é a delta de Kronecker, definida como

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j, \\ 1 & \text{se } i = j. \end{cases}$$

O tensor \mathbf{Q} é simétrico, e de traço nulo. Podemos representá-lo por uma matriz quadrada (3×3), i.e. , $Q_{ij} = Q_{ji}$, e de traço nulo; com $Tr[\mathbf{Q}] = \sum_i Q_{ii} = 0$.

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{bmatrix}$$

com $\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{33} = 1$, e $n_i n_j = n_j n_i$. É simples perceber que

$$\mathbf{Q} = \frac{3}{2}S \begin{bmatrix} n_1 n_1 - \frac{1}{3} & n_1 n_2 & n_1 n_3 \\ n_1 n_2 & n_2 n_2 - \frac{1}{3} & n_2 n_3 \\ n_1 n_3 & n_2 n_3 & n_3 n_3 - \frac{1}{3} \end{bmatrix}$$

e o $\text{Tr}[\mathbf{Q}] = 0$ de acordo com a Eq. (2.4), pois

$$\text{Tr}[\mathbf{Q}] = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = \frac{3}{2}S \left[(n_1 n_1 + n_2 n_2 + n_3 n_3) - 1 \right], \quad (2.5)$$

ou seja,

$$\text{Tr}[\mathbf{Q}] = \frac{3}{2}S[(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}) - 1] = 0. \quad (2.6)$$

Investigaremos agora as propriedades elásticas dos cristais líquidos através da densidade de energia elástica. O resultado são as deformações que surgem da variação local do diretor.

2.2 Densidade de Energia Elástica

Em alguns casos o parâmetro de ordem não é suficiente para descrever os fenômenos dos CLs. Um caso é quando a energia que produz estes efeitos é pequena se comparada com a força de interação intermolecular. E o outro, é quando a distância envolvida na análise é muito maior que as dimensões moleculares.

Portanto, é conveniente considerar os CLs como um meio contínuo e introduzir novos parâmetros. Com isto, deformações em amostras líquido-cristalinas podem ser estudadas. Surge então a teoria do contínuo dos cristais líquidos [9].

A teoria é desenvolvida com base na simetria cilíndrica uniaxial do vetor diretor \mathbf{n} . Considera-se a existência de uma pequena região do espaço, mas grande o bastante para conter moléculas com ordem orientacional de longo alcance. É então possível introduzir um diretor local. Vale lembrar que a análise é aplicada a cristais líquidos nemáticos e a cristais líquidos colestéricos; contudo, os nemáticos são utilizados como referência.

Consideremos o estado de equilíbrio, em que o diretor local está paralelamente alinhado às moléculas como o estado de mínima energia. E, como as deformações têm origem na variação espacial do diretor, quando \mathbf{n} independe da posição, não existem deformações no sistema. É

possível perceber que quando \mathbf{n} se escreve como $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, podem ocorrer deformações, e existem derivadas espaciais não nulas definidas como

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \neq 0. \quad (2.7)$$

O sistema de coordenadas cartesiano é mantido, ou seja, os subscritos $i, j = 1, 2, 3$ denotam as coordenadas x, y e z , respectivamente. Utiliza-se também a convenção de soma de Einstein, que consiste em abolir o símbolo de soma \sum , e deixar subentendido a existência de que dois índices iguais são somados de 1 a 3. Podemos escrever, por exemplo, o produto escalar de dois vetores quaisquer na forma

$$\sum_{i=1}^3 A_i B_i \equiv A_i B_i = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.8)$$

Admitindo que as primeiras derivadas espaciais do diretor possam caracterizar completamente o sistema deformado, a densidade de energia livre, levando em conta estado distorcido, pode ser escrita como uma função apenas da deformação, ou seja:

$$f = f(n_{i,j}). \quad (2.9)$$

Como, por hipótese, as derivadas têm valores muito pequenos, podemos desenvolver f em serie de potência de $n_{i,j}$ até a segunda ordem:

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots \\ &= f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \geq f_0, \end{aligned} \quad (2.10)$$

em que o subscrito 0 indica que as derivadas parciais são calculadas no estado não distorcido. E $L_{ij} = \partial f / \partial n_{i,j}$ e $K_{ijkl} = \partial^2 f / \partial n_{i,j} \partial n_{k,l}$ são tensores elásticos que podem ser decompostos em termos dos elementos de simetria, como combinações do diretor (\mathbf{n}), da delta de Kronecker (δ_{ij}) e do tensor de Levi-Civita (ϵ_{ijk}). O tensor de Levi-Civita é definido como

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{se } ijk \text{ é uma permutação par,} \\ -1 & \text{se } ijk \text{ é uma permutação ímpar,} \\ 0 & \text{quando os índices se repetem.} \end{cases}$$

O tensor de segunda ordem L_{ij} pode ser decomposto como

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \epsilon_{kij}, \quad (2.11)$$

em que L_i são escalares. Como $n_i n_{i,j} = 0$, quando consideramos $L_{ij} n_{i,j}$ o primeiro termo se anula. Como não é possível distinguir \mathbf{n} de $-\mathbf{n}$, o termo em L_2 deve ser nulo por simetria. Assim, é feito $L_2 = 0$. Resta apenas o terceiro termo (L_3), que pode ser reescrito na forma

$$L_{ij} n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j}.$$

Como $\epsilon_{kij} n_{i,j} = -(\nabla \times \mathbf{n})$, e como $n_k n_k = \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}$, obtemos

$$L_{ij} n_{i,j} = -L_3 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}).$$

Já K_{ijkl} é um tensor de quarta ordem, formado por 81 componentes. Por regras de simetria eliminamos 71 deles. Restam, então,

$$\begin{aligned} K_{ijkl} = & k_1 n_i n_j n_k n_l + k_2' n_i n_j \delta_{kl} + k_2'' n_k n_l \delta_{ij} + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + k_4' n_i n_l \delta_{jk} + k_4'' n_j n_k \delta_{il} \\ & + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Os coeficientes com (') contribuem da mesma forma por regras de simetria, pois $K_{ijkl} = K_{klij}$, logo

$$\begin{aligned} K_{ijkl} = & k_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ & + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Podemos reescrever o termo da densidade de energia elástica ligado ao tensor de quarta ordem como

$$\begin{aligned} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = & [k_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ & + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}] n_{i,j} n_{k,l}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Mas, como mencionado acima, os termos que envolvem $n_i n_{i,j} = 0$. Por esse motivo, os termos precedidos por k_1 , k_2 , k_3 e k_4 podem ser descartados. Assim

$$K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = k_5 n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} + k_6 n_{i,i} n_{k,k} + k_7 n_{i,j} n_{i,j} + k_8 n_{i,j} n_{j,i}. \quad (2.15)$$

Com $n_{i,i} = (\nabla \cdot \mathbf{n})$, então

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

De forma semelhante, teremos,

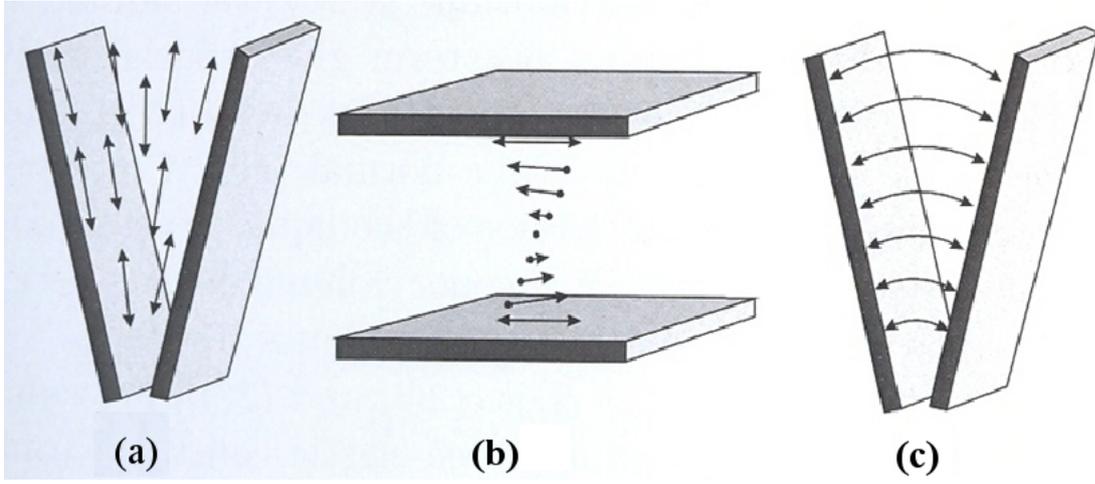


Figura 2.2: Distorções elásticas: (a) *Splay*; (b) *Twist*; (c) *Bend*¹.

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

e

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

Reescrevendo a Eq. (2.15) com os resultados anteriores, teremos:

$$\frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} [k_5 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + k_6 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + k_7 ((\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + n_{i,j} n_{j,i}) + k_8 n_{i,j} n_{j,i}]. \quad (2.16)$$

Além disso, como

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

teremos também:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} &= \frac{1}{2} (k_5 + k_7) (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} (k_6 + k_7 + k_8) (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} k_7 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ &\quad - (k_7 + k_8) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Com $(k_5 + k_7) = K_{33}$, $(k_6 + k_7 + k_8) = K_{11}$, $k_7 = K_{22}$ e $(k_7 + k_8) = (K_{22} + K_{24})$, a Eq. (2.17) pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} &= \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ &\quad - (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (2.18)$$

¹A figura foi obtida da apresentação, *Flexoelectricity*, do Prof. Dr. Slobodan Žumer (2010).

Por fim, encontramos

$$\begin{aligned}
f &= f_0 - L(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \\
&+ \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
&- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}).
\end{aligned} \tag{2.19}$$

As constantes K_{11} , K_{22} , K_{33} e K_{24} têm unidades de energia/comprimento, e são conhecidas como constantes elásticas de Frank. No meio nemático estão associadas a distorções [11]. Por isto, elas são conhecidas como constante elástica de *splay* (K_{11}), constante elástica de *twist* (K_{22}), constante elástica de *bend* (K_{33}) e constante elástica *saddle-splay* ($K_{22} + K_{24}$). A Fig. 2.2 é uma representação dos principais tipos de distorções elásticas. A expressão para f , dada por (2.19), é conhecida como energia livre de Frank [12].

Efeito Flexoelétrico

O primeiro a considerar o efeito flexoelétrico foi Meyer, em 1968 [13], que utilizou o nome piezoelétrico para o efeito. O efeito piezoelétrico é a capacidade de alguns materiais de gerar um potencial elétrico ou um campo elétrico em resposta à tensão mecânica aplicada. Contudo, essa nomenclatura é utilizada para descrever o efeito nos sólidos; por esse motivo, atualmente, denominamos a polarização gerada pela mudança na orientação das moléculas das fases líquido cristalinas de flexoelétrica.

Nos cristais líquidos, distorções do tipo *splay* e do tipo *bend* podem provocar polarização, tornando a flexoelétricidade uma particularidade desses meios.

Quando a amostra analisada é submetida a um campo elétrico, a densidade de energia dependerá das componentes do campo aplicado ², desta forma

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} - \frac{1}{8\pi}\epsilon_{ij}E_iE_j - e_{ijk}n_{i,j}E_k, \tag{2.20}$$

em que o terceiro termo da direita representa a energia dielétrica, e de acordo com as regras gerais é decomposto como

$$\epsilon_{ijk} = an_in_j + b\delta_{ij}, \tag{2.21}$$

em que a e b são constantes a determinar. E

²Análise foi retirada da Ref. [7] p. 65.

$$\epsilon_{ii} = a + b\delta_{ij} \quad e \quad n_i n_j \epsilon_{ij} = a + b, \quad (2.22)$$

como \mathbf{n} coincide com o eixo z e o traço de ϵ_{ij} é ϵ_{ii} , o tensor ϵ_{ij} tem a forma

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{bmatrix}$$

A partir deste ponto \perp e \parallel são referentes a \mathbf{n} , e

$$\epsilon_{ij} = 2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel} \quad e \quad n_i n_j \epsilon_{ij} = \epsilon_{\parallel}. \quad (2.23)$$

É fácil perceber que agora podemos determinar as constantes a e b , ou seja,

$$a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = \epsilon_a \quad e \quad b = \epsilon_{\perp}, \quad (2.24)$$

em que a quantidade ϵ_a é a anisotropia dielétrica. Reescrevemos a Eq. (2.21) e temos

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_a n_i n_j + \epsilon_{\perp} \delta_{ij}. \quad (2.25)$$

Portanto, a energia dielétrica torna-se,

$$\frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j = \frac{1}{2} \epsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{\perp} E^2. \quad (2.26)$$

Finalmente podemos reescrever o último termo da Eq. (2.20) como $-P_k E_k$, em que $P_k = e_{ijk} n_{i,j}$, e representa a polarização promovida pela distorção do meio.

Decompomos o tensor flexoelétrico \mathbf{e} de maneira análoga ao que fizemos com os tensores L_{ij} e K_{ijkl}

$$e_{ijk} = e_1 n_i n_j n_k + e_2 n_i \delta_{ik} + e_3 n_j \delta_{ik} + e_4 n_k \delta_{ij}.$$

Como $n_i n_{i,j} = 0$, então

$$P_k = [e_3 n_j \delta_{ik} + e_4 n_k \delta_{ij}] n_{i,j}. \quad (2.27)$$

Já sabemos que $n_j n_{ij} = -[\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]$ e $n_{i,i} = \nabla \cdot \mathbf{n}$. Portanto, podemos escrever

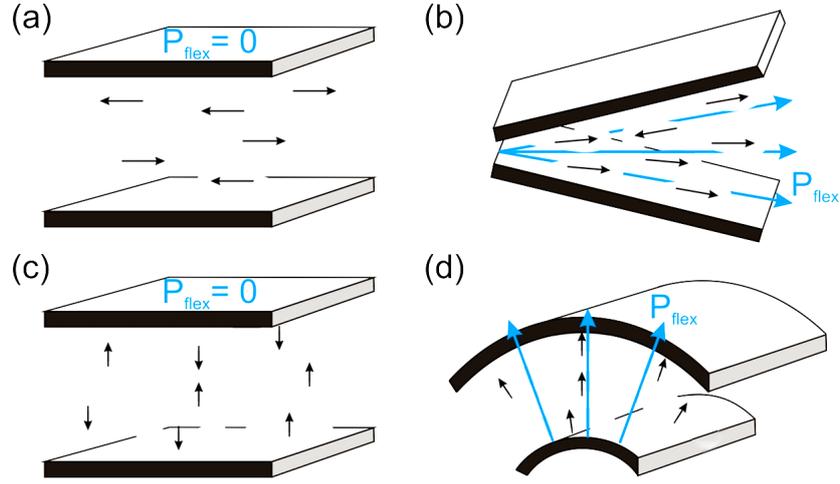


Figura 2.3: Polarização induzida por distorções do tipo: (b)Splay; (d) Bend³.

$$\mathbf{P} = -e_3[\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}] + e_4\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n}, \quad (2.28)$$

em que e_3 e e_4 têm dimensão de potencial elétrico, e são conhecidos como coeficientes flexoelétricos, splay (e_4) e bend (e_3). Na Fig. 2.3 vemos estas distorções. Assim,

$$-P_k E_k = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}. \quad (2.29)$$

A densidade de energia livre pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} f = f_0 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) - \frac{1}{8\pi} [\epsilon_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 + \epsilon_\perp E^2] \\ - \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Ou seja, último termo é adicionado quando o cristal líquido possui polarização elétrica macroscópica [5].

³Figura retirada da apresentação do Prof. Dr. Slobodan Žumer.

Capítulo 3

Teoria Elástica da Fase Nemática

Twist-Bend

A fase nemática *twist-bend* (N_{TB}) foi predita pela primeira vez em 1973 por Meyer [1]. Memmer [3], por meio de simulações computacionais, observou a estrutura da fase N_{TB} . Nesta fase, o diretor sofre distorções do tipo *twist* e do tipo *bend*. Sua estrutura descreve uma hélice cônica (diretor faz um ângulo $\theta \approx 20^\circ$ com o eixo da hélice). E aparentemente a curvatura molecular é necessária.

Recentemente encontrada experimentalmente, a fase N_{TB} surpreendeu ao incluir-se em amostras já classificadas de outra maneira. Isto ocorreu porque uma fase aquiral como é a N_{TB} escondia um mutante quiral [28].

Neste capítulo, propomos uma teoria elástica para a fase N_{TB} que é uma extensão da teoria elástica de Frank, discutida no capítulo anterior.

3.1 Introdução

Em 2001, I. Dozov predisse a existência da fase N_{TB} , considerando moléculas com o centro dobrado, também conhecidas como moléculas banana rígidas. A densidade de energia elástica foi descrita pelas três distorções principais do diretor. Como não existia nenhuma restrição às constantes elásticas de Frank serem negativas, ou mesmo de desaparecerem, a possibilidade da constante elástica $K_{33} < 0$ ser negativa foi investigada no modelo de Dozov como hipótese principal [2].

Contudo, a densidade de energia diminui com o aumento da curvatura das moléculas. Para corrigir isso foram introduzidos termos de ordem superior, limitados a deformações unidimensionais (ordem quártica). Tais termos limitam o valor de K_{33} . Entretanto, o número

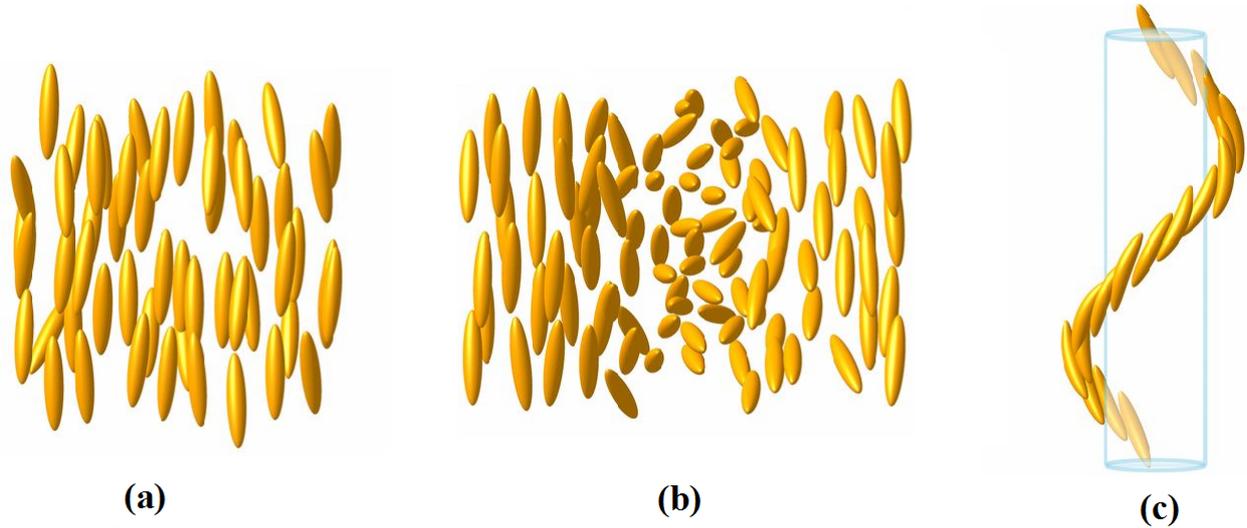


Figura 3.1: Representação das fases. (a) fase nemática, (b) fase nemática quiral (colestérico), (c) fase nemática *twist-bend*¹.

de termos da correção é enorme, pois a simetria permite. Para aplicarmos tal teoria devemos selecionar alguns termos e desprezar os demais. Qualitativamente duas soluções periódicas são esperadas, uma solução oscilatória *splay-bend*, com custo de energia moderado, e a solução que nos interessa, a *twist-bend*. A Fig. 3.1 compara a fase nemática e a fase colésterica com a fase N_{TB} .

Dozov verificou que a elasticidade nemática pode originar uma quebra de simetria e concluiu que, se sua previsão for comprovada, podemos esperar fases com alta polarização elétrica espontânea e baixa simetria [2].

Diversos experimentos com dímeros compostos de um número ímpar de átomos de carbono, ligados por cadeias alifáticas flexíveis, e ancorados em superfícies tratadas, foram estudados com microscopia de polarização. Ao perceberem que a textura observada assemelhava-se aos cristais líquidos esméticos, mas o espalhamento de raio-x não correspondia ao da estrutura de camadas da fase, indicações consistentes com as dos cristais líquidos nemáticos surgiram [14]. Desta forma, a transição da fase nemática para uma fase com listras periódicas, que não era a fase esmética, foi nomeada de fase N_x [15]. Em 2013, Chen e outros pesquisadores confirmaram que esta fase N_x se tratava da fase N_{TB} [16].

A semelhança entre os cristais líquidos esméticos e a fase N_{TB} é grande, ambos possuem estrutura quiral. A imagem microscópica de ambas as fases é tão semelhante que algumas amostras da fase N_{TB} foram caracterizadas como esméticas, pois ambas aparentam possuir

¹Figura obtida da Ref. [32].

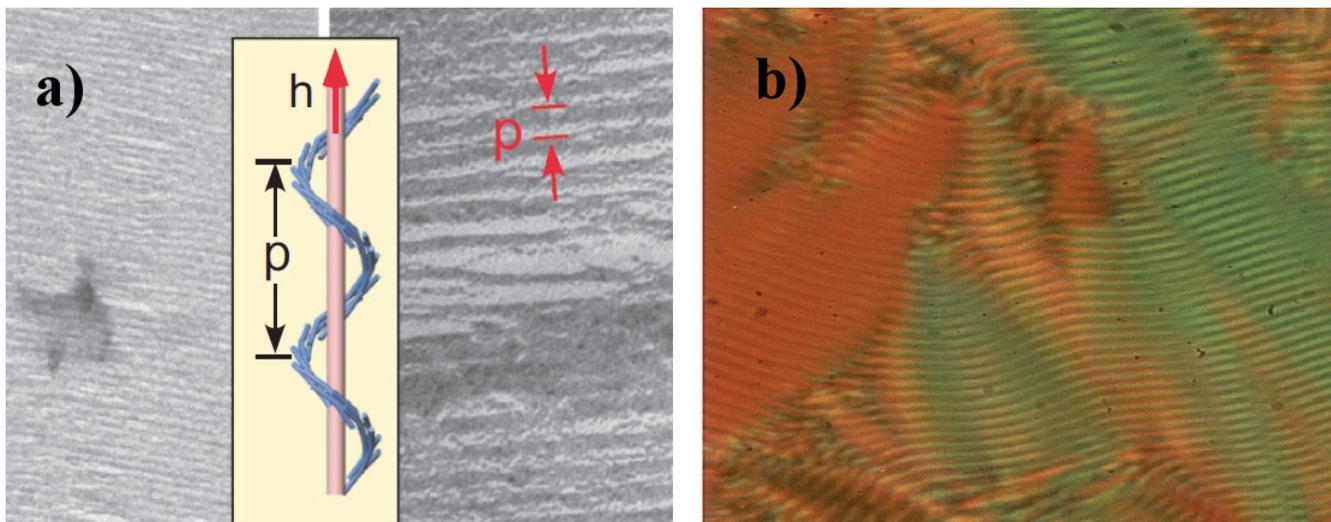


Figura 3.2: Estrutura de camadas². a) Fase nemática *twist-bend* na escala nm. b) Fase esméctica na escala de $25\mu\text{m}$.

estrutura de camadas. Entretanto, foi constatado que a fase N_{TB} possui pseudo-camadas. Como o passo da hélice da fase N_{TB} é nanométrico, houve um atraso em sua caracterização.

A Fig. 3.2 compara as duas fases, que são visivelmente semelhantes. Contudo, na Fig. 3.2 a) a imagem é obtida por microscopia eletrônica em escala nanométrica, já Fig. 3.2 b) é resultado de microscopia de luz polarizada e está em escala micrométrica.

O próximo trabalho de Dozov foi publicado doze anos após o primeiro. Com o estudo do comportamento da amostra, quando submetida a um campo externo[17], foi possível descrever a transição de fase $N_{TB}-N$, no dímero CB7CB, a baixa temperatura. Contudo, o modelo descrito anteriormente, foi desenvolvido por Dozov, com o acréscimo de dois novos parâmetros, q_s e $\text{sen}\theta_s$, em que q_s , o vetor de onda, distingue o sentido de rotação da hélice. No entanto, uma inversão no sinal de $\text{sen}\theta_s$ equivale apenas a uma translação no eixo z . Assim, um passo de hélice muito curto, menor que 10 nm, foi observado.

Por meio da técnica de microscopia de polarização, é possível detectar a dupla atividade óptica degenerada, pois o acoplamento flexoelétrico do diretor local com dipolos moleculares gera uma polarização elétrica macroscópica, chamada *heli-electric* [2]. A falta de resultados experimentais para as moléculas em forma de banana foi justificada pelas alta temperatura de transição, e pela baixa estabilidade química [17]. Contudo, a fase N_{TB} , formada por moléculas desse tipo foi observada recentemente [18] no cristal líquido *bent-core* UD68. A formação da fase N_{TB} foi comprovada nesses materiais devido à tendência das moléculas curvadas, que sob a influência de um campo elétrico perpendicular ao eixo da hélice, composto de dois termos,

²A figura da esquerda foi retirada da Ref. [18], já a figura da direita foi extraída da Ref. [31].

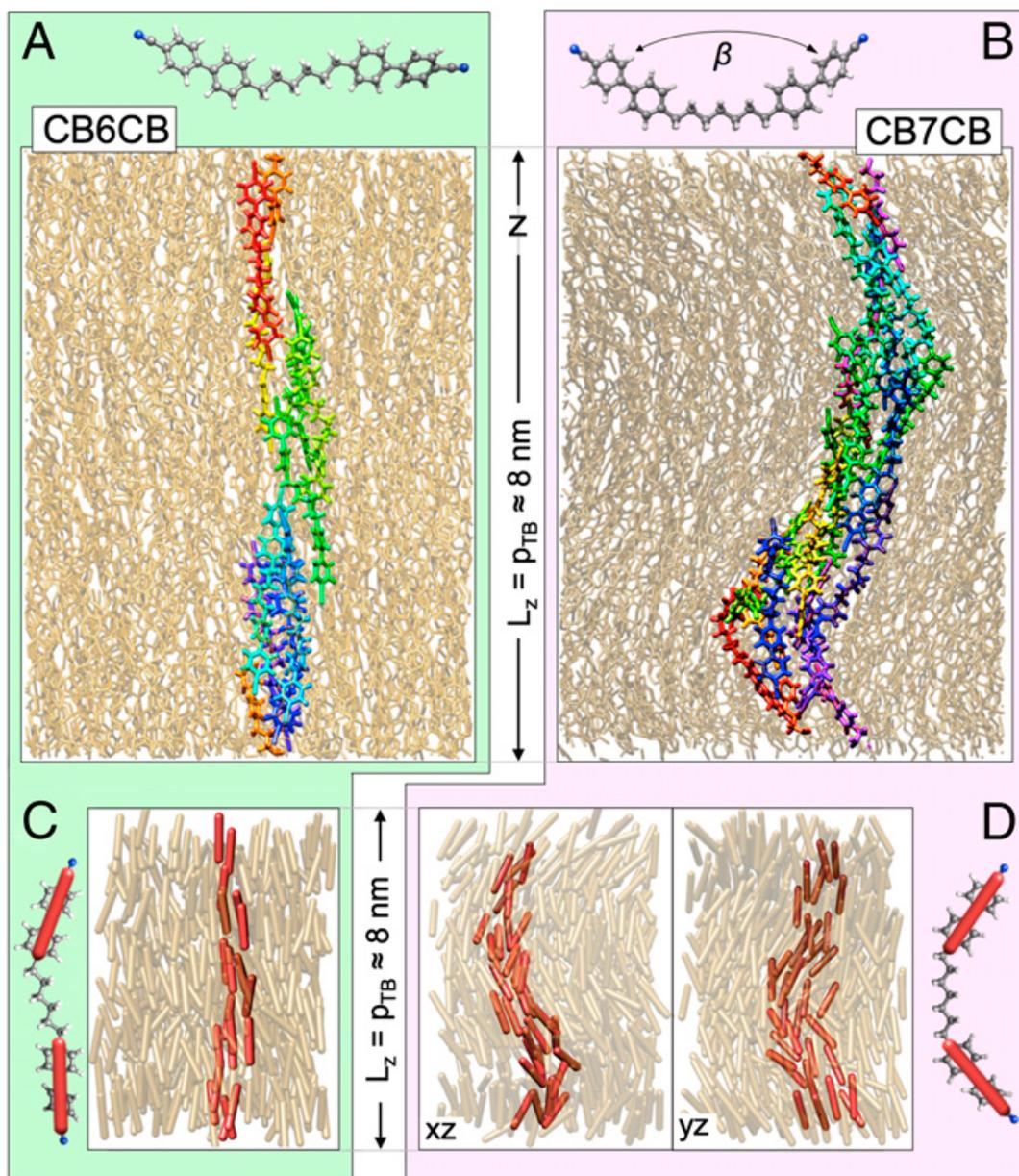


Figura 3.4: Simulações a 370 K das fases nemáticas⁴. (a) Em uma molécula linear (CB6CB-nemático). (b) Em uma molécula dobrada (CB7CB- N_{TB}), com passo 8,1 nm e ângulo de cone de 25°. (c) Orientação nemática convencional (CB6CB). (d) Orientação helicoidal (CB7CB)

auxílio de um modelo teórico simples, discutem os resultados [22].

Como os materiais que possuem uma estrutura encurvada têm despertado o interesse nestes últimos anos, por sua incomum topologia, eles são propensos à fase N_{TB} . E, naturalmente, eles possuem vários defeitos topológicos. Mas podem ser quimicamente produzidos através de uma mistura de dímeros [23]. O acréscimo de dopantes quirais elimina também o problema dos domínios [24].

⁴Figura retirada da Ref. [16].

A formação da fase azul (*blue phase*) também pode ocorrer, em uma estreita faixa de temperatura. E esta fase aparece entre a fase helicoidal e a fase isotrópica, e é formada por moléculas altamente quirais, que giram em torno de um eixo.

A Fig. 3.4 é uma simulação que compara duas moléculas a uma determinada temperatura, e descreve a diferença na estrutura da fase nemática para a fase N_{TB} .

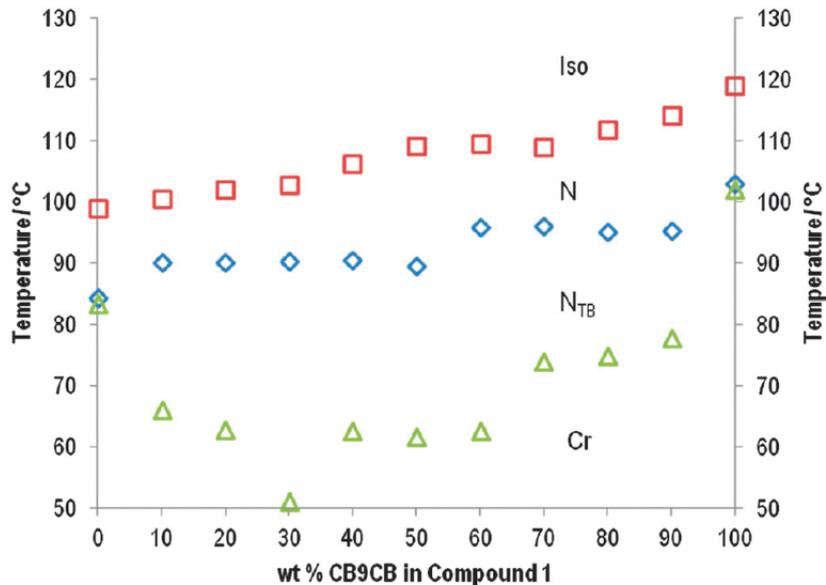


Figura 3.5: Diagrama de fase do CB9CB⁵.

A Fig. 3.5 é um diagrama de fase do dímero CB9CB, que apresenta a temperatura em que esperamos encontrar a fase N_{TB} , e leva em conta a concentração do componente. E embora dímeros assemelhem-se as moléculas *bent-core*⁶ a temperatura de transição é diferente. As observações relatadas em [18] sugerem uma semelhança nas características ópticas delas. Na Fig. 3.6 observamos os resultados obtidos por D. Chen e outros.

O passo da hélice e a existência de domínios na fase, indicaram o método a ser utilizado para determinar as constantes elásticas [26]. Isto é, analisando-se o comportamento da fase quando submetida a um campo magnético, é possível estimar o valor da constante elástica *splay*. O valor encontrado é maior na fase N_{TB} do que o encontrado na fase nemática.

Há pouco tempo, Dozov [27] também divulgou um cálculo para medir as constantes elásticas, que mantém a constante K_{33} negativa. A ideia do parâmetro de ordem esmético foi utilizada [9], para conjecturar um modelo similar ao da energia Landau-de Gennes para a fase esmética C*.

⁵Figura foi retirada da Ref. [24].

⁶Cristais líquidos *bent-core* [25].

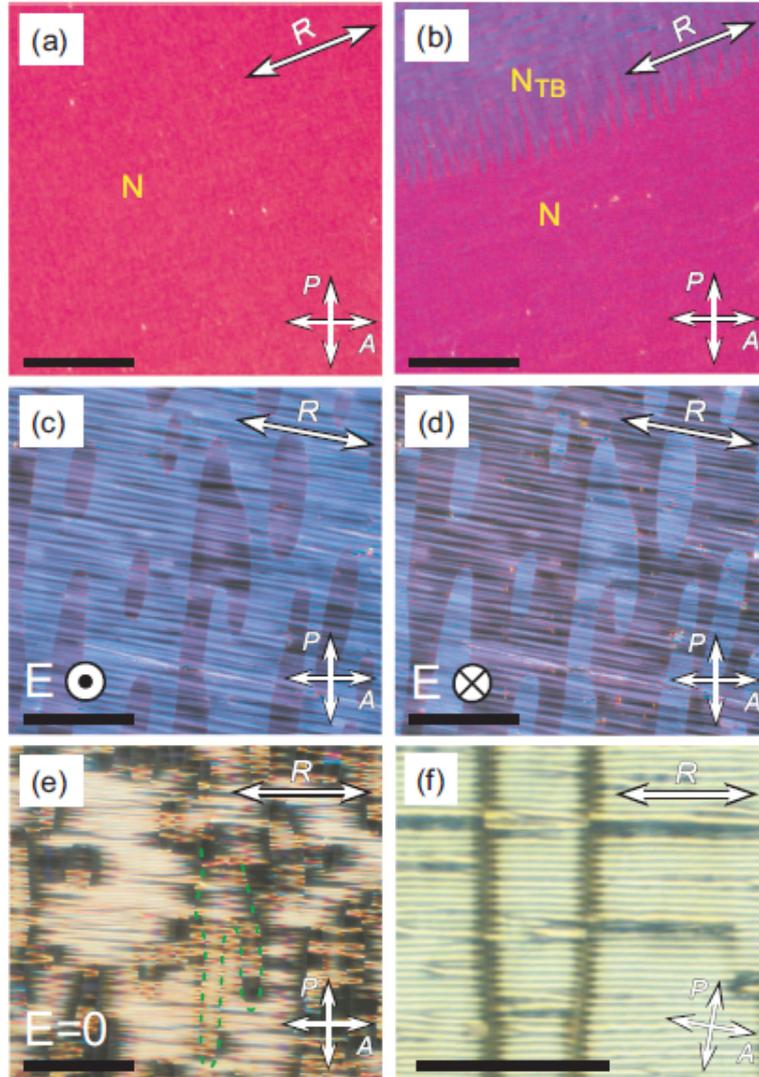


Figura 3.6: Célula nemática *twist-bend*. a) Fase nemática a $T = 170^\circ\text{C}$ com o diretor ao longo de R. b) Listas características da fase N_{TB} que crescem em $T = 167^\circ\text{C}$. c) Aplicando um campo elétrico. d) Agora com o campo elétrico invertido. e) Com a ausência do campo elétrico visualizamos a descontinuidade no limite dos domínios, linha tracejada. f) Os limites do domínio são vistos em uma célula planar com dímeros⁷.

Outro modelo teórico interessante e recente é o modelo de Virga [28], em que ele propõe uma teoria elástica quadrática. Diferentemente de Dozov, ele construiu seu modelo com todas as constantes elásticas positivas. Um detalhe importante é que a fase já havia sido descoberta.

O objetivo deste trabalho [28] foi propor uma teoria com as mesmas constantes elásticas conhecidas, sem que a constante elástica bend seja negativa. E, com base na descrição da fase, foi introduzido um vetor adicional \mathbf{t} , que descreve o eixo da hélice. Quando ele se anula, a teoria retorna à teoria clássica de Frank. Existem ainda dois estados diferentes, que diferem pelo sentidos da hélice (horário ou anti-horário), o que é visto pela diferença de sinal do vetor de onda. A transição de Fredericks também foi considerada, com intuito de medir as constantes elásticas.

3.2 Teoria Elástica do Contínuo para a Fase N_{TB}

O nosso modelo [29] também considera o vetor adicional \mathbf{t} que, como na Ref. [28], é o eixo da hélice. Entretanto, em nosso trabalho, \mathbf{t} representa um campo local. Diferentemente de Virga, que parte da hipótese de a fase N_{TB} já existir, o que faremos a seguir é construir uma teoria desde o começo, utilizando os elementos fundamentais para construir a densidade de energia elástica. A Fig. 3.7 é a representação que utilizamos para representar o arranjo molecular da fase. Caracterizamos a fase com uma nova teoria elástica, construída com base nos elementos de simetria e analisamos a sua estabilidade. E, por construção, garantimos que com o anular-se do vetor adicional retornemos ao caso clássico (Teoria de Frank). Como nos modelos teóricos já citados, utilizamos o diretor \mathbf{n} na forma:

$$\mathbf{n} = (\text{sen}\theta \cos \varphi(z), \text{sen}\theta \text{sen}\varphi(z), \cos \theta), \quad (3.1)$$

em que φ é o ângulo azimutal e θ é o ângulo que o diretor faz com o eixo da hélice.

A densidade de energia elástica pode ser construída de acordo com as regras gerais descritas no capítulo 2. Ou seja,

$$f(\mathbf{n}) = f_0(\mathbf{n}) + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l}, \dots, \quad (3.2)$$

em que $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$. E a convenção do somatório está implícita.

Admitimos que podemos decompor $f_0(\mathbf{n})$ como:

⁷Figura retida da Ref. [18].

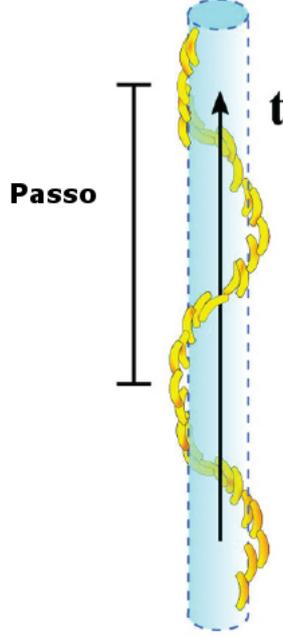


Figura 3.7: Fase nemática helicoidal. O eixo vertical define a direção de \mathbf{t} .

$$f_0(\mathbf{n}) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \dots, \quad (3.3)$$

em que η é um parâmetro que representa o acoplamento intrínseco entre \mathbf{n} e \mathbf{t} . Já f_1 é a parte uniforme da energia elástica da fase nemática.

Podemos decompor o tensor de segunda ordem em termos dos elementos de simetria da fase, como combinações de \mathbf{n} e \mathbf{t} , do tensor identidade e do tensor antisimétrico. O termo linear se torna:

$$L_{ij} = A_1 n_i n_j + A_2 n_i t_j + A_3 t_i n_j + A_4 t_i t_j + A_5 \delta_{ij} + A_6 n_k \varepsilon_{kij} + A_7 \delta_{ij} n_k t_k. \quad (3.4)$$

A condição de

$$f(\mathbf{n}) = f(-\mathbf{n}), \quad (3.5)$$

é imposta. Logo, $A_1 = A_4 = A_5 = 0$. Como \mathbf{n} é um vetor unitário, $|\mathbf{n}| = 1$, ou seja, $n_i n_i = 1$, portanto, $n_i n_{i,j} = 0$, isto é, $A_2 = 0$. Também renomeamos as constantes observadas na Eq. (3.4) como $\kappa_1 = -A_3$, $\kappa_2 = A_6$ e $\kappa_3 = A_7$. Consequentemente,

$$L_{ij} n_{i,j} = -\kappa_1 t_i n_j n_{i,j} + \kappa_2 n_k \varepsilon_{kij} n_{i,j} + \kappa_3 \delta_{ij} n_k t_k. \quad (3.6)$$

Depois de alguns cálculos obtemos

$$\begin{aligned} \delta_{ij} n_k t_k &= (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}), \\ t_i n_j n_{i,j} &= -\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] \quad \text{e} \quad n_k \varepsilon_{kij} n_{i,j} = \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Portanto, o primeiro termo de deformação da densidade de energia elástica pode ser reescrito como

$$L_{ij} n_{i,j} = \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}). \quad (3.8)$$

o termo que acompanha κ_2 é um termo quiral, típico dos cristais líquidos coléstericos.

Ao utilizar a Eq. (3.1) e $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$, com \mathbf{u}_x , \mathbf{u}_y e \mathbf{u}_z vetores unitários ao longo do eixo cartesiano, verificamos facilmente que

$$\begin{aligned} \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] &= 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{n} = 0 \\ \text{e} \quad \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) &= -q \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (3.9)$$

O tensor de quarta ordem K_{ijkl} pode ser decomposto como:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk} + \mu_1 n_l n_j t_i t_k + \nu_1 t_i t_j t_k t_l \\ &+ \frac{1}{2} \nu_2 (t_i t_j \delta_{kl} + t_k t_l \delta_{ij}) + \nu_3 t_i t_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} \nu_4 (t_i t_l \delta_{jk} + t_j t_k \delta_{il}) \\ &+ \nu_5 t_j t_l \delta_{ik} + \nu_6 t_i \varepsilon_{jkl}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Os termos de k_i , com $i = 5, 6, 7$ e 8 , são termos da teoria clássica de Frank, e os demais são novos e foram decompostos de modo habitual. O próximo termo envolvendo μ_1 pode ser reescrito como:

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

O termo de ν_1 é decomposto como:

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

Já o termo de ν_2 :

$$t_i t_j \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = (t_i t_j n_{i,j}) n_{k,k} = [\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})].$$

E o termo de ν_3 é:

$$t_i t_k \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = (t_i n_{i,j})(t_k n_{k,j}) = [\nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2$$

O termo de ν_4 :

$$t_i t_l \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = (t_i n_{i,k})(t_l n_{k,l}) = [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2.$$

O termo de ν_5 :

$$t_j t_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = (t_j n_{k,j})(t_l n_{k,l}) = [\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}].$$

E, finalmente, o último termo ν_6 :

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

A densidade de energia elástica pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} f = f_0 & - \frac{1}{2} \eta (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \\ & + \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ & - (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) \\ & + \mu_1 [\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 + \nu_1 [\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_2 [\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] \\ & + \nu_3 [\nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2 + \nu_5 [\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}] + \nu_6 \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Consideramos agora o diretor dado pela Eq. (3.1). Observamos que os termos conectados a $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5$ e ν_6 não geram nenhuma contribuição, pois $\mathbf{n} \cdot \mathbf{t} = \cos \theta$ e θ não possui dependência e z . Resta somente o termo conectado a ν_4 , pois

$$[(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2 = q^2 \sin^2 \theta.$$

Os termos usuais da teoria de Frank geram:

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \text{e} \quad \nabla \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) = 0,$$

e não se anulam apenas os termos associados a:

$$(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) = q^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad \text{e} \quad (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 = q^2 \sin^4 \theta.$$

Reunindo todos os termos que não desapareceram, reescrevemos a densidade de energia elástica como:

$$f(q, x) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) - \kappa_2 qx + \frac{1}{2}K_{22}q^2x^2 + \frac{1}{2}K_{33}q^2x(1-x) + q_4q^2x, \quad (3.12)$$

em que $x = \sin^2\theta$ é um parâmetro de ordem para a transição de fase.

Na Eq. (3.12), supomos $x = 1$; então $\mathbf{n} \perp \mathbf{t}$ e obtemos a densidade de energia elástica da fase colestérica.

No caso em que $x < 1$ minimizaremos $f(q, x)$ impondo as condições simultâneas

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

Assim, obtemos:

$$x^* = -\frac{K_{33} + 2\nu_4 - \kappa_2\sqrt{(K_{33} + 2\nu_4)/\eta}}{K_{22} - K_{33}} \quad (3.13)$$

para o ângulo do cone de \mathbf{n} com \mathbf{t} , e

$$q^* = \pm\sqrt{\frac{\eta}{K_{33} + \nu_4}}, \quad (3.14)$$

para o vetor de onda. Ambos os sinais de q^* são igualmente prováveis, isto é, para cada sentido de rotação da hélice existe um sinal para o vetor de onda. A partir daqui, apenas para simplificar a exposição, optamos pelo sinal (+) para a quiralidade.

O perfil do diretor associado a x^* e q^* equivale a um mínimo na densidade de energia livre se

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x^*, q^*} \geq 0. \quad (3.15)$$

E o determinante da matriz Hessiana, conhecido como Hessiano, é um determinante funcional que envolve a segunda derivada, definido como

$$H(x^*, q^*) = \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial x} \right\} > 0. \quad (3.16)$$

Neste caso podemos determinar máximos e mínimos de uma função de diversas variáveis.

Por meio das Eqs. (3.15) e (3.16), é possível obtermos

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x^*, q^*} = \eta \frac{K_{22} - K_{33}}{K_{33} + 2\nu_4} \geq 0, \quad (3.17)$$

e

$$H(x^*, q^*) = \kappa_2 \sqrt{\eta(K_{33} + 2\nu_4)} - \eta(K_{33} + 2\nu_4) > 0. \quad (3.18)$$

Assim, essas são as condições para obtermos um estado de equilíbrio.

Ao analisarmos a constante pseudoescalar κ_2 , percebemos que esta quantifica a tendência *twist* das moléculas, e é diferente de zero em duas situações. A primeira é no caso das moléculas na fase colésterica, e a segunda é para moléculas com estrutura helicoidal. Então

$$\kappa_2 > \sqrt{\eta(K_{33} + 2\nu_4)} = \kappa_c,$$

em que κ_c é um valor crítico. Para a fase N_{TB} ser estável é necessário que os valores de κ_2 sejam maiores do que este valor crítico. O caso em que $\kappa_2 = \kappa_c$, retornando à Eq. (3.13), podemos constatar que $x^* = 0$ corresponde a fase nemática com $\mathbf{n} \parallel \mathbf{t}$.

Admitimos que q^* é real, portanto existem duas perspectivas matematicamente possíveis para as Eqs. (3.15) e (3.16). O primeiro caso é quando $\eta < 0$, conseqüentemente $K_{33} + 2\nu_4 < 0$. Logo $\eta(K_{22} - K_{33})/(K_{33} + 2\nu_4) \geq 0$ implicando $K_{22} > K_{33}$. O segundo caso considera $\eta > 0$, e $K_{33} + 2\nu_4 > 0$, implicando novamente que $K_{22} > K_{33}$. Portanto os dois casos são fisicamente possíveis.

Exploramos agora o cenário de uma simples expansão do tipo daquela de Landau, reescrevemos a Eq. (3.13) como

$$f(x) = f_1 - \frac{\eta}{2} + Ax + Bx^2, \quad (3.19)$$

em que $A = -\overline{\kappa_2} + \eta/2 + \overline{K_{33}}/2$ e $B = \Delta/2$ com $\overline{\kappa_2} = \kappa_2 q^*$, $\overline{K_{33}} = (K_{33} + 2\nu_4)(q^*)^2$ e $\Delta = (K_{22} - K_{33})(q^*)^2$.

É possível calcular o mínimo da Eq. (3.19); ele existe e está em $x = -A/(2B)$. Logo, este estado é estável se $B > 0$; conseqüentemente, $\Delta > 0$, ou seja, $K_{22} > K_{33}$. E a fase N_{TB} com $x \neq 0$ é energeticamente favorável somente se $A < 0$, caso contrário estamos tratando de um máximo. A Fig. 3.8 retrata esta situação.

A transição de fase do nemático usual ao nemático *twist-bend*, ou seja, de $x = 0$ para $x < 1$, ocorre para $A = 0$ e $2\kappa_2 q^* = \eta + (K_{33} + 2\nu_4)(q^*)^2$. Usando a Eq. (3.14) para $\eta = \eta_c = \kappa_2^2/(K_{33} + 2\nu_4)$, o módulo do vetor de onda torna-se

$$q_c = |\kappa_2/(K_{33} + 2\nu_4)|.$$

Estamos utilizando $x = \text{sen}^2\theta$ como parâmetro de ordem da fase, e η_c para separar a fase nemática usual da fase N_{TB} . Esse novo parâmetro elástico desempenha um papel análogo ao

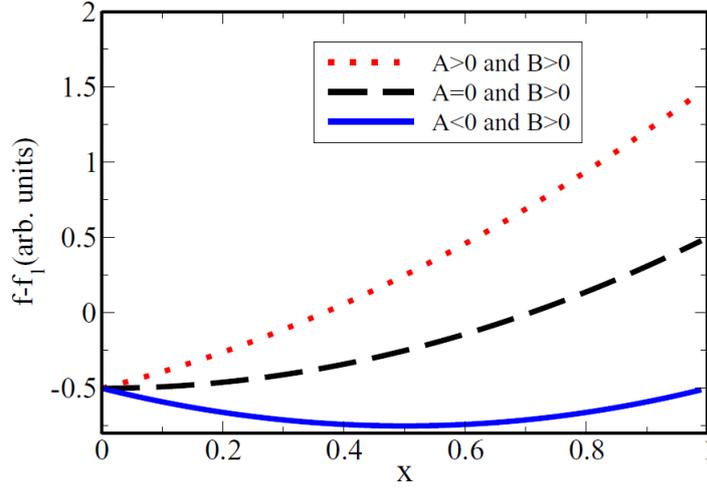


Figura 3.8: Representação da densidade de energia elástica, Eq. (3.19), Supondo $\eta > 0$. A linha pontilhada é para $A > 0$ e $B > 0$, já a linha tracejada representa $A = 0$ e $B > 0$, e finalmente a linha sólida exibe $A < 0$ e $B > 0$.

da temperatura. Logo, a transição de fase de segunda ordem⁸ ocorre para $\eta = \eta_c$. Como $A = \eta - \sqrt{\eta\eta_c}$, utilizaremos A para monitorar a transição. Notamos que se $\eta > \eta_c$, então $A > 0$; se $\eta < \eta_c$, então $A < 0$.

Como esperado da fase N_{TB} tem-se $K_{22} > K_{33}$ sempre, como foi visto experimentalmente. E aqui não excluimos a possibilidade de a constante elástica K_{33} ser negativa; contudo, não é uma condição necessária, e o parâmetro ν_4 garante que isso possa ocorrer pois renormaliza K_{33} .

Um aspecto digno de nota nesta teoria que estamos propondo é a explicação de por que algumas moléculas *bent-core* geram a fase N_{TB} e outras não. Como já dito, este é o papel do parâmetro κ_2 : quando ele é menor que κ_c , a interação molecular não é forte o bastante para formar estruturas *twisted*.

Como foi demonstrado na Ref. [30], para estabilizar a fase N_{TB} , a constante elástica que nos preocupa, K_{33} , passa por um mínimo positivo na transição de fase.

⁸Transição contínua.

Conclusões

Recentemente, a fase nemática twist-bend foi identificada e caracterizada, porém, modelos teóricos já haviam sido idealizados. Há mais de quarenta anos Meyer previu a existência da fase. Em 2001, Dozov retomou o estudo da fase N_{TB} com moléculas *bent-core*. Memmer [3], em 2002, utilizou simulação computacional para estudar o comportamento coletivo destas moléculas.

A análise experimental encontrou a fase N_{TB} primeiro em dímeros, como o CB7CB. Novos trabalhos usando esse composto ainda são comuns [33].

Teoricamente, o modelo para a fase nemática twist-bend que construímos é semelhante à teoria clássica de Frank, com o sistema caracterizado pelos elementos de simetria, o diretor nemático usual \mathbf{n} e um vetor adicional \mathbf{t} , paralelo ao eixo da hélice, que desempenha a função de um campo interno.

Com isto, obtemos uma nova densidade de energia livre, que coexiste com a teoria clássica de Frank. Adicionamos também três constantes e parâmetros novos. Como já visto, η é um deles, o outro é o coeficiente de distorção twist κ_2 , e, por fim, há um parâmetro, ν_4 , que parece ter a função de renormalizar a constante K_{33} ou de descrever uma deformação elástica extra na fase.

Existe ainda um parâmetro de ordem que definimos a pouco, $x = \sin^2\theta$, que permite incluir o ângulo θ na nossa análise.

Assim, a nova teoria elástica aqui proposta poderia ser uma candidata a descrever a orientação molecular de equilíbrio nas fases formadas por esses novos materiais, incluindo, particularmente, a fase *twist-bend* recentemente descoberta.

Referências Bibliográficas

- [1] R.B. Meyer, *Structural Problems in Liquid Crystal Physics*, in Molecular Fluids. Les Houches Lectures, 1973, edited by R. Balian and G. Weill (Gordon and Breach, Les Houches 1976).
- [2] I. Dozov, *On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped*, Europhys. Lett., 56(2), p. 247-253 (2001).
- [3] R. Memmer, *Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: A computer simulation study.*, Liq. Cryst. 29(4):483-496 (2002).
- [4] T. Sluckin, *Fluidos Fora da Lei*, Ed. Press. Southampton, Lisboa, (2007).
- [5] L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Ed. Press. Springer Science, (2001).
- [6] E. B. Priestley, P.J. Wojtowicz, P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, Ed. Plenum Press. Princeton, New Jersey, (1976).
- [7] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, World Scientific Publishing (2001).
- [8] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, CRC Press, (2005).
- [9] P.G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications, (1993).
- [10] W. Maier and A. Saupe, *Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen Kristallin-flüssigen Phase*, Teil I, Z. Naturforschg. 14a 882-889 (1959), Teil II, Z. Naturforschg. 15a 287-292 (1960).

- [11] L.R. Evangelista, *Problemas Variacionais e Elementos da Teoria Elástica dos Cristais Líquidos*, Summer School on Soft Matter Physics (2006).
- [12] F. C. Frank, *On the theory of liquid crystals*, Disc. Faraday Soc. 25, 19-28 (1958).
- [13] Robert B. Meyer, *Effects of electric and magnetic fields on the structure of cholesteric liquid crystals*, App. Phys. Lett. 12, 281 (1968).
- [14] R. R. Ribeiro de Almeida, *Estudo das Propriedades Dielétricas de Fluidos Isotrópicos e Anisotrópicos*, Tese de Doutorado, departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, UEM, Brasil (2015).
- [15] V.P. Panov, M. Nagaraj, J.K. Vij, Y. P. Panarin, A. Kohlmeier, M.G. Tamba, R.A. Lewis and G.H. Mehl, *Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant*, Phys. Rev. Lett. 105, 167801 (2010).
- [16] D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klitnick, Y. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, and N. A. Clark *Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, p. 15931-15936 (2013).
- [17] C. Meyer, G. R. Luckhurst and I. Dozov, *Flexoelectrically Driven Electroclinic Effect in the Twist-Bend Nematic Phase of Achiral Molecules with Bent Shapes*, Phys. Rev. Lett. 111, 067801 (2013).
- [18] D. Chen, M. Nakata, R. Shao, M. R. Tuchband, M. Shuai, U. Baumeister, W. Weissflog, D. M. Walba, m. A. Glaser, J. E. MacLennan and N. A. Clark, *Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen*, Phys. Rev. E89, 022506 (2014).
- [19] V. Borshch, Y.K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jákli, V.P. Panov, J.K. Vij, C.T. Imrie, M.G. Tamba, G.H. Mehl and O.D. Lavrentovich, *Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation*, Nat. Commun. 4:2635, 18 (2013).
- [20] M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M.R. de la Fuente, D. j. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J. Salud, D. A. Timimi and H. Zimmermann, *Phase behavior and properties of the liquid-crystal*

- dimer 1'',7-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E 84, 031704 (2011).
- [21] A. G. Vanakaras and D. J. Photinos, *A Molecular Theory of the Nematic-Nematic Phase Transitions in Mesogenic Dimers*, Accepted manuscript, (2016).
- [22] S. M. Salili, C. Kim, S. Sprunt, J. T. Gleeson, O. Parri and A. Jákli, *Flow properties of a twist-bend nematic liquid crystal*, RSC Adv., 4, 57419 (2014).
- [23] R.R. Ribeiro de Almeida, C. Zhang, O. Parri, S. N. Sprunt and A. Jákli, *Nanostructure and dielectric properties of a twistbend nematic liquid crystal mixture*, Liquid Crystals, 41, 1661 (2014).
- [24] C. T. Archbold, E. J. Davis, R. J. Mandle, S. J. Cowling and j. W. Goodby, *Chiral dopants and the twist-bend nematic phase - induction of novel mesomorphic behaviour in an apolar bimesogen*, Soft Matter, 11(38), 7547-7557 (2015).
- [25] H. Takezoe and Y. Takanishi, *Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World*, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 2A 597-625 (2006).
- [26] P.K. Challa, V. Borshch, O. Parri, C. T. Imrie, S. N. Sprunt, J.T. Gleeson, O. D. Lavrentovich and A. Jákli, *Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields*, Phys. Rev. E 89, 060501 (2014).
- [27] C. Meyer and I. Dozov, *Local distortion energy and coarse-grained elasticity of the twist-bend nematic phase*, Soft Matter 12, 574 (2016).
- [28] E. Virga, *Double-well elastic theory for twist-bend nematic phases*, Phys. Rev. E89, 052502 (2014).
- [29] G. Barbero, L.R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, I. Lelidis, *Elastic continuum theory: Towards understanding of the twist-bend nematic phases*, Phys. Rev. E 92, 030501 (2015).
- [30] C. Yun, M. R. Vengatesan, J. K. Vij and J. Song, *Hierarchical elasticity of bimesogenic liquid crystals with twist-bend nematic phase*, Appl. Phys. Lett. 106, 173102 (2015).
- [31] I. Dierking, M. Mitov and M. A. Osipov, *Smectic layer instabilities in liquid crystals*, Soft Matter 11, 819-837 (2015).

- [32] M. Copic, *Nematic phase of achiral dimers spontaneously bends and twists*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 110, 15855 (2013).
- [33] C. Zhu, M. R. Tuchband, A. Young, M. Shuai, A. Scarbrough, D. M. Walba, J. E. Maclellan, C. Wang, A. Hexemer, N. A. Clark, *Resonant carbon K-edge soft x-ray scattering from lattice-free heliconical molecular ordering: soft dilative elasticity of the twist-bend liquid crystal phase*, arxiv:1512.08340 [cond-mat.soft] (2016).