

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MARCELO COBIANCHI

**UM ESTUDO DA TEORIA ELÁSTICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS – A FASE
NEMÁTICA TWIST-BEND**

MARINGÁ-PR

2017

MARCELO COBIANCHI

**UM ESTUDO DA TEORIA ELÁSTICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS – A FASE
NEMÁTICA TWIST-BEND**

Monografia para a licenciatura em física, apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências para a obtenção do título de Licenciado pleno em física.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Luiz Roberto Evangelista.

MARINGÁ-PR
2017

MARCELO COBIANCHI

**UM ESTUDO DA TEORIA ELÁSTICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS – A FASE
NEMÁTICA TWIST-BEND**

Monografia para a licenciatura em física, apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências para a obtenção do título de Licenciado pleno em física.

Aprovado em ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr^o. Luiz Roberto Evangelista
UEM

Prof^o. Dr^o. Rodolfo Teixeira Souza
UTFPR

Prof^o. Dr^o. Fernando Carlos Messias Freire
UEM

AGRADECIMENTOS

À família;

Aos Professores.

RESUMO

O trabalho consiste em uma abordagem da fase nemática twist-bend N_{TB} . Esta fase recentemente descoberta experimentalmente, vem atraindo interesse de inúmeros pesquisadores que atuam na área de cristais líquidos, este trabalho inicia-se com estudo das propriedades básicas dos cristais líquidos, seguido de um estudo mais aprofundado da teoria elástica com uma investigação acerca da densidade de energia.

Palavras-chave: Cristal líquido. Twist-bend. Teoria elástica. Fase nemática

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Otto Lehmann (1855-1922) e Richard Kornelius Reinitzer Friedrich (1857-1927)	8
Figura 2- Fases Sólida, Líquido Cristalina e Líquida.....	11
Figura 3- Representação das Fases do Cristal Líquido.....	12
Figura4- Arranjo das Moléculas no Cristal Líquido Nemático e sua Textura.....	13
Figura 5- Cristal Líquido Colestérico.....	14
Figura 6- Deformação do Tipo Splay (Esquerda), Deformação do Tipo Bend (Direita).....	23
Figura 7- Deformação do tipo Twist.....	23
Figura 8- Fase Nemática Helicoidal em que o eixo define a direção.....	25

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	7
CAPÍTULO I	9
1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	9
1.1 DESCRIÇÃO GERAL DAS FASES	10
1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	11
1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS	11
1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS	12
1.5 FASE NEMÁTICA	13
1.6 FASE COLESTÉRICA	14
1.7 FASE ESMÉTICA	14
1.8 A ORDEM DE ORIENTAÇÃO NA FASE NEMÁTICA	15
1.9 PARÂMETRO DE ORDEM ESCALAR	15
1.10 PARÂMETRO DE ORDEM MACROSCÓPICO	16
CAPÍTULO II	18
2 TEORIA ELÁSTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS	18
2.1 TEORIA ELÁSTICAS DE FRANK	19
CAPÍTULO III	24
3 TEORIA ELÁSTICAS DA FASE NEMÁTICA TWIST-BEND	24
3.1 INTRODUÇÃO	24
3.2 TEORIA ELÁSTICAS DO CONTÍNUO PARA A FASE N_{TB}	24
CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
REFERÊNCIAS	30

INTRODUÇÃO

Conforme Kelker (1973, p.1-48), em 1877 o físico alemão Lehmann, figura 1 à esquerda, desenvolveu um microscópio de luz polarizada equipado com um sistema de aquecimento para investigar as transições de fase de várias substâncias. Ele observou que algumas substâncias (principalmente as orgânicas) mudavam seu aspecto de líquido claro para nebuloso antes da cristalização. Lehmann verificou que na fase em que o líquido era turvo a substância era um líquido homogêneo, mas que o seu comportamento na presença de uma luz polarizada era igual ao comportamento de um cristal. No entanto, não imaginava que o líquido nebuloso era, na verdade, um novo estado da matéria.

A despeito desses resultados a descoberta dos cristais líquidos é atribuída ao químico austríaco Friedrich Reinitzer, figura 1 à direita. Em 1888 ele notou que o benzoato de colesterila a $145,5^{\circ}\text{C}$ não apresentava um ponto nítido de fusão, mas tornava-se fluido turvo, passando para um fluido transparente apenas a $178,5^{\circ}\text{C}$, ele chamou essa fase intermediária de mesofase. Ele estava ciente dos trabalhos de Lehmann e reconhecendo algumas conexões com seu trabalho, enviou-lhe algumas amostras e pediu que fizesse maiores investigações. Segundo Dias (2006), Lehmann convenceu-se de que o líquido nebuloso tinha um tipo original de ordem e eventualmente ele pensou que fosse um novo estado da matéria o qual ele chamou de cristal.

Figura 1: Otto Lehmann (1855-1922) e Richard Kornelius Reinitzer Friedrich (1857-1927)



Fonte: Dias (2006)

O objetivo principal desta Monografia está centrado no estudo das fases nemática *twist-bend* e *splay-bend*. A fase nemática *twist-bend* foi predita pela primeira vez por Meyer (1973). Dozov (2001, p.247-253) também predisse a existência da fase nemática *twist-bend* com principais observações focadas em moléculas com o centro dobrado, também conhecidas como moléculas bananas rígidas. Memmer (2002, p.483-496), 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 (o diretor faz um ângulo de 20° com o eixo da hélice).

Barbero *et al* (2015) enfatizam que há pouco tempo uma teoria elástica completa foi proposta para as duas fases. O objetivo deste trabalho é estudar as diversas configurações preditas por essa nova teoria elástica e explorar a sua aplicabilidade, sobretudo, à fase nemática *twist-bend*.

CAPÍTULO I

1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Serão apresentadas as características fundamentais para um estudo de cristais líquidos destacando os cristais líquidos na fase nemática.

1.1 DESCRIÇÃO GERAL DAS FASES

Primeiramente, antes de iniciar a apresentação do conteúdo, veremos os estados físicos da matéria: sólido, líquido e gasoso.

Na fase sólida, as moléculas estão organizadas de forma mais rígida, com os átomos muito próximos uns dos outros. Os sólidos são anisotrópicos, ou seja, possuem a propriedade de não mudar conforme a direção em que são medidos. Nos cristais, na forma sólida idealizada, os átomos estão dispostos de forma regular, o que possibilita a anisotropia, é nesse empilhamento regular dos átomos que as moléculas dispostas nessa condição não possuem energia térmica suficiente para transpor as forças de atração existentes no elemento. Em função dessa ocorrência os sólidos possuem uma característica intrínseca que dificulta a sua deformação.

Quando se aumenta a temperatura, temos um ganho de energia cinética, fazendo as moléculas transporem as forças de atração, de intensidade alta presentes no seu interior, o que provoca um translado das moléculas pelo sistema. Desta forma, obtém-se a fase líquida. Graças à facilidade de translado, as moléculas nos líquidos facilmente são deformáveis e assumem as formas inerentes ao recipiente em que estão alocadas, devido a essa mobilidade as forças das quais necessitam são menores para ocasionar a deformação, mas apresentam uma densidade equivalente a dos sólidos.

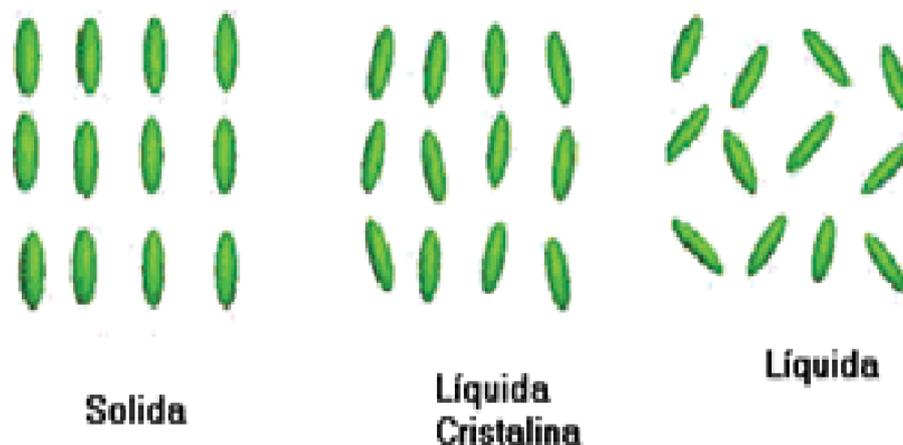
Já na fase gasosa, as moléculas são distribuídas a ponto de ocuparem o volume nas quais foram confinadas. Com relação aos outros estados, o gás possui uma distância grande entre as moléculas e sua distribuição, pois é feita de forma desordenada, sua densidade também é considerada muito baixa em relação aos outros estados.

Atualmente, existe uma distribuição mais sistemática e rigorosa que classifica os estados da matéria, na qual o líquido é tratado de forma que não

possui ordem molecular, e o cristal por sua vez é tido como um sistema em três dimensões, disposto periodicamente.

Alguns Materiais orgânicos possuem características intrínsecas as quais não transmitem de uma fase para outra diretamente, mas sim em transições que envolvem fases intermediárias, denominados cristais líquidos. Essas substâncias possuem características anisotrópicas, apresentando tanto um comportamento de líquido quanto de sólido. O termo cristal líquido significa um estado entre o sólido cristalino e o líquido amorfo; na figura 2 temos uma representação das mudanças de fases, segundo Dias (2006).

Figura 2: Fases, sólida, líquido cristalina e líquida



Fonte: Santos (2006)

1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais são dispostos em dois grupos, os liotrópicos e os termotrópicos. Mostraremos a seguir a sequência de transição da fase de cada grupo e suas principais características.

1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS, LIOTRÓPICOS

Nessa fase, a maneira pela qual se constata a transição é através da variação de temperatura ou pela variação da concentração dos compostos. Esta classe de cristais líquidos é composta por mais de um componente,

geralmente uma mistura de derivados do petróleo, solvente, por exemplo, juntamente com moléculas que possuem afinidade elétrica com solventes, também conhecidas como moléculas anfifílicas. De acordo com Dias (2006), estas últimas possuem na sua extremidade (cabeça) (hidrofílica; atração por H_2O), uma cadeia hidrofóbica (repulsão por H_2O), e são muito usadas na fabricação de produtos detergentes como sabão em pó e produtos de limpeza.

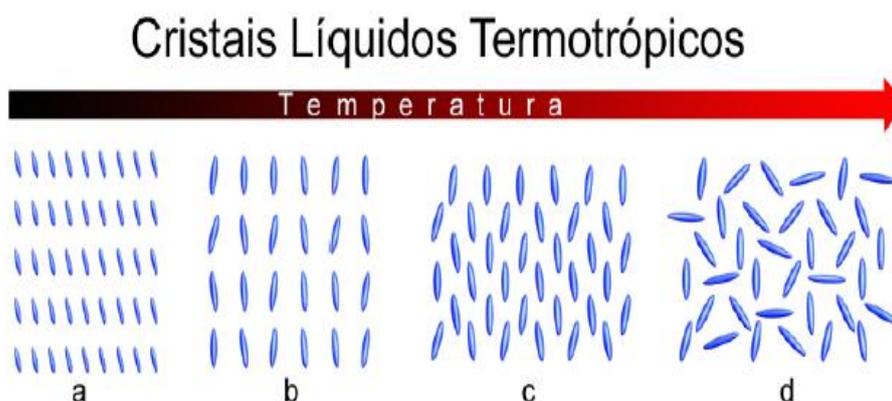
2.4 CRISTAIS LÍQUIDOS, TERMOTRÓPICOS

Cristais líquidos termotrópicos são constituídos por moléculas orgânicas com geometria alongada. Para o estudo de transições de fase, é necessária uma variação de temperatura ou de pressão. Observa-se na figura 3 a mudança no arranjo das moléculas em função da temperatura nas diferentes fases exibidas por essas substâncias.

Estes cristais líquidos por sua vez possuem três fases principais, que são as fases nemática, colestérica e esméctica.

Os cristais líquidos termotrópicos são usados na fabricação de diversos produtos como sensores de pressão e temperatura, mostradores digitais electro-ópticos, maiores detalhes serão apresentados na sequência, conforme Dias (2006).

Figura 3: Representação das fases do cristal líquido

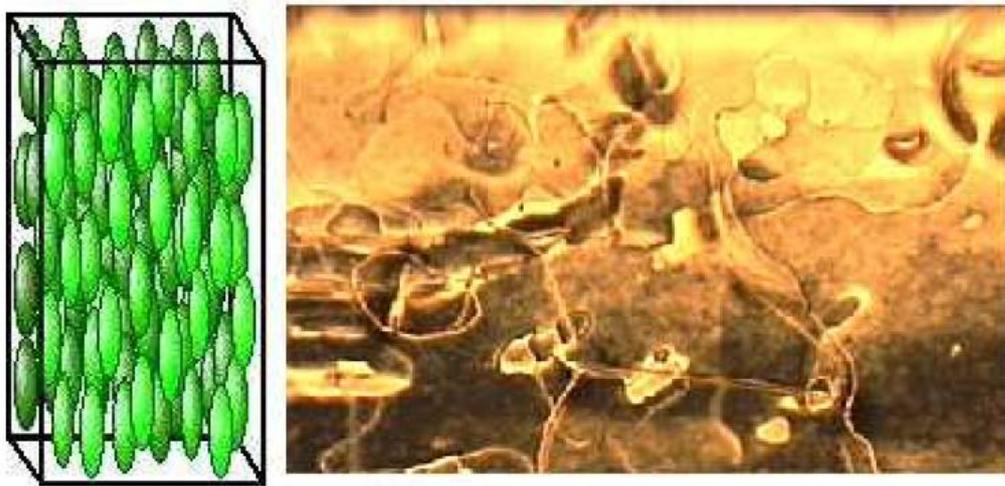


Fonte: Santos (2006)

1.5 FASE NEMÁTICA

As moléculas são livremente dispostas em diversas direções em que não existe ordem de posição. Em função destas características, o fluido é classificado como isotrópico. Os aspectos mais relevantes observados nesta fase são a não correlação entre os centros de massa das moléculas, por isso esta fase é caracterizada como fluida. Outra característica importante é a orientação molecular de longo alcance, resultando num alinhamento paralelo entre as moléculas.

Figura 4: Arranjo das moléculas (esquerda) no cristal líquido nemático e sua textura



Fonte: Santos (2006)

Nessa fase, as moléculas estão descritas e paralelas a um eixo paralelo, no qual a direção deste alinhamento é conduzida por um vetor diretor de fase $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, que indica a direção preferencial das moléculas. Outro detalhe importante é que o estado representado por \mathbf{n} é equivalente ao estado representado por $-\mathbf{n}$, ou seja, a fase não é polar.

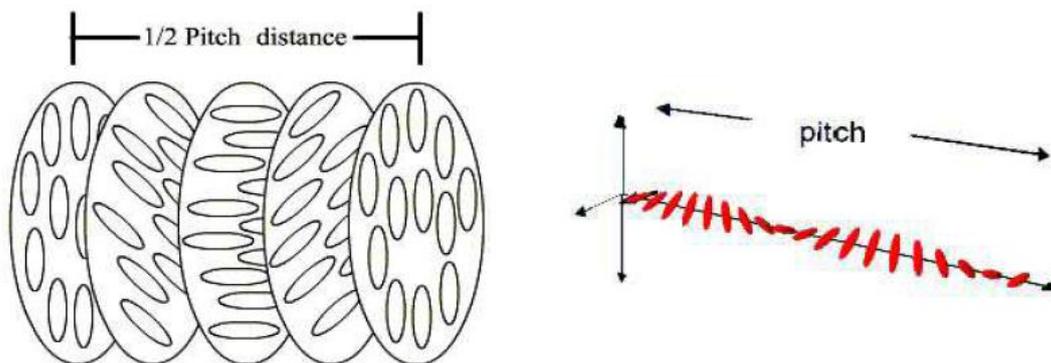
Segundo Dias (2006), na figura 4 vemos uma representação do cristal líquido nemático (à esquerda), com o auxílio de um microscópio de luz polarizada; observa-se um padrão intrínseco na sua orientação molecular seguindo o diretor, e sua textura numa camada líquido-cristalina fina (figura à direita).

1.6 FASE COLESTÉRICA

O cristal líquido colestérico não forma um cristal líquido, porém alguns dos seus derivados químicos o fazem e recebem essa denominação. As moléculas estão dispostas em camadas e ordenadas em direções ligeiramente diferentes. Este tipo de cristal líquido apresenta cores fortes que podem ser alteradas sob ação de temperatura, pressão, campo elétrico e magnético.

Dias (2006) ressalta que nessa fase, a energia de torção é pequena quando comparada com a energia de alinhamento das moléculas temos um exemplo de um cristal líquido colestérico na figura 5.

Figura 5: Cristal Líquido Colestérico



Fonte: Santos (2007)

Cristal líquido colestérico na forma de disco, observa-se um comportamento do vetor diretor n seguindo uma hélice, observa-se um comportamento do vetor diretor n seguindo uma hélice (esquerda) e sua estrutura helicoidal (direita).

1.7 FASE ESMÉTICA

Na fase esmética as moléculas são arranjadas em camadas e com direção preferencial perpendicular ao plano da camada. Os esméticos podem ser considerados como ondas de densidade unidimensionais. Os movimentos possíveis nessa fase são os de translação interna, mas não entre as camadas, e o de rotação em torno de um eixo longo. Moléculas nessa fase apresentam

um grau de ordem translacional que não está presente na fase nemática. No estado esmétrico, as moléculas mantêm a ordem geral dos nemáticos, mas tendem a alinhar-se nas camadas dos planos. O movimento é restrito a estes planos; o aumento da ordem significa que o estado esmétrico é mais como um sólido do que nemático, conforme Santos (2006).

1.8 A ORDEM DE ORIENTAÇÃO NA FASE NEMÁTICOS

De acordo com Dozov (2001, p.247-253), para apresentarmos a orientação na fase nemática é necessário definir um modelo de simetria e comportamento das moléculas que em um cristal tem a forma de um bastão ou bananas rígidas como alguns autores sugerem. Essas moléculas possuem uma simetria cilíndrica, seus centros de massa estão dispostos aleatoriamente, possuindo um grau considerável de alinhamento. Nesta seção serão apresentados os parâmetros de ordem necessários para descrever o grau de ordenamento na fase nemática, desde uma perspectiva microscópica e também macroscópica, como enfatiza Dias (2006).

1.9 PARÂMETROS DE ORDEM ESCALAR

Para esse estudo usaremos simetria cilíndrica, e o diretor \mathbf{n} coincidindo com eixo z no sistema cartesiano, conforme Yednak (2005).

Definimos a função $f = f(\theta)$ como uma função de distribuição, de modo que obtemos a probabilidade de localizar as moléculas em direções (θ, ϕ) , em função dos ângulos. Enfatizando a equivalência das fases descritas por $\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$, teremos:

$$f(\theta) = f(\pi - \theta). \quad (1.1)$$

Define-se também um parâmetro de ordem que leva em conta as características quadrupolares do meio, e também considera que $-\cos(\theta) = \cos(\pi - \theta)$, de modo que na fase nemática a quantidade escalar é usada na abordagem microscópica de problemas de ordenamento molecular; o símbolo $\langle \dots \rangle$ é usado para representar a média estatística.

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (1.2)$$

Analisando a ordem de orientação nos meios nemáticos, temos para o caso de ordem perfeita $\theta = 0$, ou seja, só será provável uma única direção, $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 1$, e usando a equação Eq. (1.2), obtém-se o parâmetro de ordem $S = 1$, o que representa uma fase completamente ordenada.

No caso das fases isotrópicas, o resultado é bem diferente, pois as moléculas podem ser orientadas em qualquer direção. Então

$$\langle \cos^2(\theta) \rangle = \int \cos^2 \theta \frac{d\Omega}{4\pi},$$

Onde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ Que representa o ângulo sólido, ou seja,

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

Através desse resultado, segundo Dias (2006), obtemos da Eq. (1.2), $S = 0$, que representa a desordem completa na orientação, o que caracteriza a fase isotrópica.

1.10 PARÂMETRO DE ORDEM MACROSCÓPICO

Os cristais líquidos são substâncias anisotrópicas e, por isso, é conveniente o uso de tensores que representam grandezas físicas para um estudo mais analítico. Vamos, primeiramente, relacionar o parâmetro que se anule na fase isotrópica para contextualizar o grau de ordem na orientação molecular. Temos assim o tensor

$$Q_{mn} = \chi_{mn} - \frac{1}{3} \delta_{mn} \sum_j \chi_{jj}, \quad (1.3)$$

onde o tensor da susceptibilidade magnética χ_{mn} é definido por

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Em (1.4) χ_{\perp} refere-se à direção perpendicular e χ_{\parallel} à direção paralela ao diretor, e a delta de Kronecker, conforme Santos (2006), δ_{mn} foi introduzida. Como

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

Podemos obter imediatamente os termos Q . por exemplo

$$Q_{11} = \chi_{\perp} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\parallel} + \chi_{\perp}) = -\frac{1}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}), \quad (1.5)$$

Pois introduzimos $\delta_{\chi} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, de modo análogo ao que se faz com a anisotropia da permissividade elétrica. Podemos aplicar aos outros termos de Q o mesmo procedimento. Teremos, então:

$$Q_{11} = -\frac{1}{3}\delta_{\chi}, Q_{22} = -\frac{1}{3}\delta_{\chi} \text{ e } Q_{33} = -\frac{2}{3}\delta_{\chi}$$

Obtemos, assim, uma nova representação da Eq. (1.3), que, assim, pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\delta_{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\delta_{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}\delta_{\chi} \end{pmatrix} = \frac{2}{3}\delta_{\chi} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

na qual o tensor anula-se na fase isotrópica, pois $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$, e a matriz é de traço zero. O termo $(2/3)\delta_{\chi}$ é o módulo do tensor Q .

Para prosseguir, definimos um parâmetro de ordem para podermos alcançar o valor máximo, de modo que escrevemos Q como

$$Q = \frac{\delta_{\chi}}{\delta_{\chi(\text{máximo})}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \bar{Q} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\delta_{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta_{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{\chi} \end{pmatrix}, \quad (1.7)$$

Onde \bar{Q} é uma constante de normalização, também chamada de inverso do valor máximo da anisotropia. Desta forma, o tensor pode ser representado como

$$Q = \bar{Q}(\chi_{mn} - \frac{1}{3}\delta_{mn}\sum_j \chi_{jj}). \quad (1.8)$$

Portanto, chegamos no tensor que possui todas as características desejadas, anula-se na fase isotrópica e atinge o valor máximo igual a um, em fases menos simétricas (como é o caso da fase nemática).

Relacionando o parâmetro de ordem microscópico escalar com o macroscópico tensorial, temos a expressão (alternativa à Eq. (1.8)):

$$Q_{mn} = \frac{3}{2}S(n_m n_n - \frac{1}{3}\delta_{mn}), \quad (1.9)$$

Onde n_m é a m-ésima componente do diretor. Tudo isso pode ser estabelecido devido à possibilidade de relacionar a susceptibilidade magnética macroscópica com a susceptibilidade magnética molecular em função de aproximações apropriadas, segundo ressalta Dias (2006).

A partir de agora com essas definições podemos seguir com uma investigação sobre as propriedades elásticas dos cristais líquidos.

CAPÍTULO II

2 TEORIA ELÁSTICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Será apresentada uma introdução sobre a teoria dos cristais líquidos nemáticos de ordem tensorial escalar, usando a teoria elástica aplicada a cristais líquidos para se chegar à densidade de energia elástica de Frank.

A característica da fase nemática é a tendência que as moléculas possuem em alinhar-se a um vetor diretor, o que contrasta com a fase líquida na qual as moléculas não possuem tais características; já na fase sólida as moléculas são regularmente organizadas e possuem pouco campo translacional. Essas características sólidas e líquidas são deformações morfológicas inerentes à estrutura dos cristais.

Desta forma, algumas vezes é difícil determinar o estado de um cristal em primeiro momento, pois algumas substâncias possuem características que predizem a formação da estrutura cristalina e cristal líquida, em vez de diretamente passar para o estado sólido, de acordo com os autores Vertogen (1988), Evangelista (2006), Barbero e Evangelista (2001).

2.1 TEORIA ELÁSTICA DE FRANK

Conforme Evangelista e Barbero (2006; 2001), inicialmente, admitiremos que o parâmetro de ordem escalar é espacialmente uniforme, o que permite obter uma expressão de energia elástica para um cristal líquido nemático, em função da primeira derivada espacial do diretor, definida na forma:

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

Quando o diretor não depende da posição, o meio não será distorcido e, assim, teremos uma energia elástica mínima que chamaremos de f_0 . Porém, se o meio for distorcido, a energia será representada por f , devido à sua classe vetorial que possui o diretor $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ não constante. Admitiremos, também, que a primeira derivada de $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ seja o bastante para descrever o estado distorcido. Assim, teremos

$$f = f(n_{i,j}), \quad (2.1)$$

Desta forma, como as distorções são pequenas, f pode ser desenvolvido em série de potência:

$$f = f(n_{i,j}) = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}}\right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}}\right)_0 \partial n_{i,j} \partial n_{k,l} + \dots \quad (2.2)$$

No desenvolvimento acima, será aplicada a convenção de soma de Einstein sobre índices repetidos onde f_0 é a densidade de energia no estado não deformando, usando os seguintes tensores:

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0, \quad (2.3a)$$

$$K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0, \quad (2.3b)$$

Os objetos acima são também conhecidos como tensores elásticos; o índice "0" se refere às derivadas calculadas em relação ao estado não-distorcido. Reagrupando os tensores na equação (2.2) tem-se:

$$\begin{aligned} f(n_{i,j}) &= f_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} \\ &= f_0 + f_1 + f_2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Agora, decompondo-se os tensores K_{ijkl} e L_{ij} , em componentes de \mathbf{n} do delta de Kronecker δ_{ij} e o tensor antissimétrico de Levi-Civita ε_{ijk} . Definindo inicialmente para L_{ij} , tem-se;

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \varepsilon_{ijk}, \quad (2.5)$$

Onde L_1 , L_2 e L_3 são constantes cujos valores são indeterminados. Por se tratar da fase nemática, f permanece invariante diante de tal imposição de troca de sinais (\mathbf{n} e $-\mathbf{n}$); enfim, da Eq. (2.5) tem-se $L_1 = L_2 = 0$ e, portanto,

$$L_{ij} = L_3 n_k \varepsilon_{ijk} \quad (2.6)$$

Sabendo-se que $\nabla \times \mathbf{A} = \varepsilon_{ijk} \hat{e}_j A_k$, chega-se a

$$L_3 n_k \varepsilon_{ijk} \nabla_j n_i = -L_3 n_k (\nabla \times \mathbf{n})_k = -L_3 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}), \quad (2.7)$$

Na fase colestérica o coeficiente L_3 é não nulo, devido a uma deformação inerente à fase em seu estado fundamental.

Analisando f e decompondo o tensor K_{ijkl} nos mesmos moldes do tensor de segunda ordem considerado anteriormente, escrevemos:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) \\ &\quad + K_3 n_i n_k \delta_{j,l} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \end{aligned}$$

$$+K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} \quad (2.8)$$

onde K_1, \dots, K_8 são constantes. Assim, da Eq. (2.2), f_2 será feita como abaixo:

$$\begin{aligned} f_2 = \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} &= \frac{1}{2} n_{i,j} n_{k,l} \{ K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{kl} + \\ &+ n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_i n_k \delta_{il}) + \\ &+ K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} \}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Como \mathbf{n} é um vetor unitário, $n_i n_i = 1$, assim;

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{2} n_i n_i \right) = \frac{1}{2} \left(n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} + n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \right) = 0$$

$$n_i n_i = 0$$

Os termos K_1, K_2, K_3 e K_4 não contribuem para f . Tem-se:

$$f_2 = \frac{1}{2} (K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l}) \quad (2.10)$$

Escrevendo os termos em notação vetorial, vem:

$$K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{k,l} \delta_{ik} = K_5 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2$$

$$K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = K_6 (\nabla \times \mathbf{n})^2$$

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

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

Então, tem-se

$$\begin{aligned} f_2 = \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} &= \frac{1}{2} K_5 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_6 (\nabla \times \mathbf{n})^2 + \\ &+ \frac{1}{2} K_7 n_{k,j} n_{k,j} + \frac{1}{2} K_8 n_{i,j} n_{j,l}. \end{aligned}$$

Usando as identidades temos:

$$n_{k,j} n_{k,j} = n_{k,j} n_{j,k} + [\mathbf{n}(\nabla \times \mathbf{n})]^2 + [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2$$

e

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

Por fim, chegamos a;

$$\begin{aligned} f_2 = & \frac{1}{2}K_5[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_6(\nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_7\{(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - \\ & -\nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \\ & +[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2\} + \frac{1}{2}K_8\{(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - \nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]\} \end{aligned}$$

Pode-se escrever a expressão acima em forma reduzida como segue:

$$\begin{aligned} f_2 = & \frac{1}{2}(K_6 + K_7 + K_8)(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_7[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ & + \frac{1}{2}(K_5 + K_7)[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ & - (K_7 + K_8)\nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Temos:

$$K_{11} = (K_6 + K_8 + K_7),$$

$$K_{22} = K_7,$$

$$K_{33} = (K_5 + K_7) \text{ e}$$

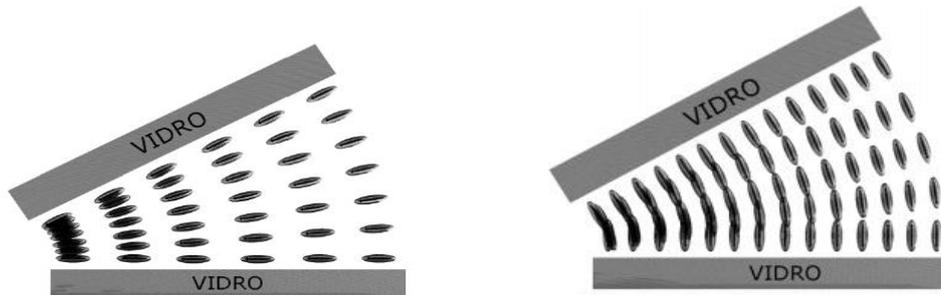
$$K_{24} = K_8$$

Com esses valores, substituindo em (2.12), vem:

$$\begin{aligned} f_F = & \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \\ & + \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 - \\ & - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

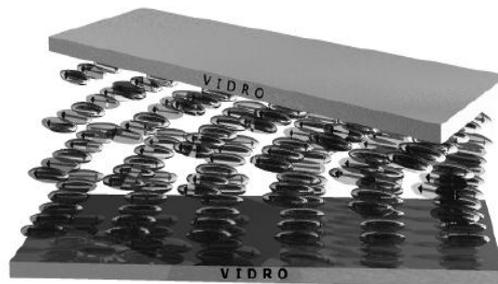
onde f_F é a expressão proposta por Frank em 1958, da densidade de energia elástica para a fase nemática, onde K_{11} , K_{22} , K_{33} e K_{24} são, respectivamente, conhecidas constantes elástica de *Splay*, *Twist*, *Bend* e *Saddle-Splay*, segundo Dias (2006).

Figura 6: Deformação do tipo Splay (esquerda). Deformação do tipo Bend (direita)



Fonte: Freire (2004)

Figura 7: Deformação do tipo Twist



Fonte: Freire (2004)

Splay (figura 6 à esquerda) significa divergência, que resulta de um *ancoramento* planar de duas superfícies formando entre si um ângulo α ; já a deformação *twist* (torção) figura 7, trata-se de um *ancoramento* de duas superfícies em paralelo que formam um ângulo \emptyset entre si; por fim, a deformação de *bend* (flexão) figura 6 direita, é o resultado de *ancoramento* homeotrópico com duas superfícies formando uma angulação α .

Essas constantes são positivas e são dimensionadas com unidade de energia por unidade de comprimento. Como a constante elástica na *Lei de Hooke*, elas também são dependentes da temperatura, pois os meios elásticos sofrem deformações no seu arranjo molecular em função da variação térmica.

Assim, tem-se que a densidade de energia é proporcional ao quadrado da derivada do diretor, e depende das constantes elásticas. Seguindo esta especificação, de acordo com Dias (2006), chega-se a:

$$f = f_0 - L(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})) + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]. \quad (2.14)$$

CAPÍTULO III

3 TEORIA ELÁSTICA DA FASE NEMÁTICA TWIST- BEND

3.1 INTRODUÇÃO

Dozov (2001) predisse a existência da fase nemática Twist Bend (N_{TB}), considerando moléculas que possuíam centros dobrados ou banana rígidas, como assim são chamadas. Na sua abordagem, a densidade de energia elástica foi descrita por três principais torções do diretor, como feito no capítulo anterior, mas sem levar em conta restrições com relação às constantes elásticas de Frank serem negativas, ou mesmo de se anularem. Assim, a possibilidade de a constante elástica $K_{33} < 0$ foi investigada pelo modelo de Dozov, como hipótese principal, conforme ressalta Rosseto (2016).

3.2 TEORIA ELÁSTICA DO CONTÍNUO PARA A FASE N_{TB}

Consideraremos que \mathbf{t} representa um campo local, de acordo com Rosseto (2016). A figura 8 representa o arranjo molecular da fase, que a caracteriza como uma fase contendo uma modulação periódica. A descrição dessa nova fase requer, também, uma nova teoria elástica, construída com base nos elementos de simetria que agora incorporam \mathbf{t} e analisando sua estabilidade. Com a construção garantimos que ao se anular o vetor adicional, voltamos para a teoria de Frank. Usaremos, para isso, o diretor \mathbf{n} que caracteriza a fase twist-bend:

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

Onde φ representa o ângulo azimutal e θ é o ângulo entre o diretor e o eixo da hélice.

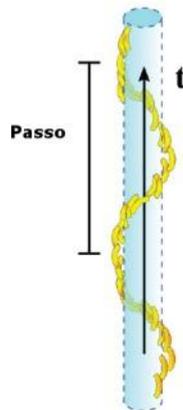
A densidade de energia para a fase nemática usual foi construída no capítulo 2, ou seja:

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

Admitiremos, agora, que pode-se decompor f em termos dos elementos de simetria, \mathbf{n} e \mathbf{t} ; os cálculos mostrados no capítulo anterior serão refeitos. Começamos por definir $f_0(\mathbf{n})$ como:

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

Figura 8: Fase nemática helicoidal em que o eixo define a direção \mathbf{t}



Fonte: Rosseto (2016)

Em que η é um parâmetro representando o acoplamento entre \mathbf{n} e \mathbf{t} , e f_1 é a parte uniforme da energia elástica da fase nemática, que aqui será considerada constante.

Os novos termos serão obtidos decompondo-se o tensor de segunda ordem em termos dos elementos de simetria da fase, como combinações de n e t , do tensor identidade e do tensor antissimétrico. O novo 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

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

foi imposta. Assim: $A_1 = A_4 = A_5 = 0$. Como \mathbf{n} é um vetor unitário, temos

$$n_i n_i = 1, \text{ portanto, } n_i n_{i,j} = 0, \text{ então, } A_2 = 0.$$

Renomeando as constantes da Eq. (3.4) para $\kappa_1 = -A_3$, $\kappa_2 = -A_6$ e $\kappa_3 = -A_7$.

Temos:

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

Após alguns cálculos chegamos à expressão:

$$\delta_{ij} n_k t_k = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}),$$

$$t_i n_j n_{i,j} = -\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] \text{ e } n_k \varepsilon_{kij} n_{i,j} = \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) \quad (3.7)$$

Então, o primeiro termo da deformação de energia elástica pode ser reescrito da seguinte forma

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

O termo quiral que acompanha κ_2 é encontrado nos cristais líquidos coléstericos.

Utilizando a Eq. (3.1) e $t = u_z$, com u_x , u_y e u_z vetores unitários nos eixos cartesianos, verifica-se que;

$$\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{n} = 0$$

$$\text{E } \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) = -q \sin^2 \theta. \quad (3.9)$$

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

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

Onde os termos 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 forma habitual. Segundo Rosseto (2016), o termo μ_1 pode ser reescrito como:

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

O termo ν_1 é decomposto como:

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

Enquanto o termo ν_2 :

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

E o termo ν_3 é:

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

E o termo ν_4 é:

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

E o termo ν_5 é:

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

E por fim ν_6 :

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

A densidade de energia então pode ser escrita:

$$\begin{aligned}
f = & f_0 - \frac{1}{2} \eta (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \\
& + \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) \\
& + \mu_1[\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 + \nu_1[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_2[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] \\
& + \nu_3[\nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 + \nu_5[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}] + \nu_6\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}). \quad (3.11)
\end{aligned}$$

No limite onde $\mathbf{t} \rightarrow \mathbf{0}$ a equação (3.11) se reduz a equação (2.14) como esperado. Essa densidade de energia é uma ferramenta teórica usada para descrever pelo menos quatro fases que serão mencionadas abaixo.

Para colocar a equação (3.11) de modo mais sintético e fisicamente mais representativo, consideramos alguns cenários possíveis a serem apresentados através de escolhas de parâmetros elásticos. Seja, por exemplo, um novo parâmetro.

$$\nu_4 = \nu_3 = \frac{-\nu_5}{2} = \nu$$

Neste caso, é simples mostrar que os três termos da Eq. (3.11) envolvendo esses parâmetros podem ser compactados como:

$$\begin{aligned}
& \nu_3[\nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 + \nu_5[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}] \\
& = \nu\{[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + [(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 - 2[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]\} \\
& = \nu[\mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2
\end{aligned}$$

De forma análoga, admitindo que $\nu_1 = \nu_2^2/2K_{11}$ podemos escrever os termos de *play* da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \nu_1[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_2[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] \\
& = \frac{1}{2}K_{11}\{[\nabla \cdot \mathbf{n} - s_0[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]]\}^2
\end{aligned}$$

onde $s_0 =$. Para o que diz respeito aos termos de *Twist*, também é muito comum escrever $q_0 = \kappa_2/K_{22}$ de tal maneira que:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2}K_{22}[n(\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 = \frac{1}{2}K_{22}[n(\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 \\
& + \kappa_2[n \cdot (\nabla \times \mathbf{n})] + \frac{1}{2}K_{22}q_0^2
\end{aligned}$$

Os termos relacionados com o *Splay* espontâneo podem ser rearranjados introduzindo $d_0 = \kappa_1/2\mu_1$:

$$\mu_1[t \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + d_0]^2 = \mu_1[t \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 + \kappa_1[t \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})] + \mu_1 d_0^2. \quad (3.12)$$

Por meio de identidades vetoriais simples o termo de curvatura espontâneo pode ser mostrado como tendo também uma parte superficial e outra contribuição semelhante à que surge do *Splay* espontâneo, elaborado acima, na forma:

$$\kappa_3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) = \kappa_3 \nabla \cdot [(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})\mathbf{n}] + \kappa_3 \mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}),$$

Agora se introduzirmos $b_0 = -\kappa_3/K_{33}$ nós podemos escrever:

$$\frac{1}{2}K_{33}[n \times \nabla \times n - b_0 t]^2 = \frac{1}{2}K_{33}[n \times \nabla \times n]^2 + \kappa_3 t \cdot (n \times \nabla \times n) + \frac{1}{2}K_{33}b_0^2.$$

Finalmente é fácil mostrar que o termo v_6 é um termo superficial puro, porque;

$$v_6(\nabla \times \mathbf{n}) \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) = v_6 \nabla \cdot [\mathbf{n} \times \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]. \quad (3.13)$$

Após a coleta de todos esses termos a densidade de energia livre assume a forma;

$$\begin{aligned} f = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}K_{11}[S - S_0]^2 + \frac{1}{2}K_{22}[T - T_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{B} - \mathbf{B}_0]^2 \\ + \nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_1[t \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + d_0]^2 + \nu[t \times \nabla \times \mathbf{n}]^2, \end{aligned} \quad (3.14)$$

na qual $f_1 = f_0 - (1/2)K_{22}q_0^2 - (1/2)K_{33}b_0^2 - \mu_1 d_0^2$. As outras quantidades são:

$$S_0 = s_0[t \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})], \quad T_0 = -q_0, \quad \mathbf{B}_0 = b_0 \mathbf{t} \quad \text{e}$$

$$\mathbf{A} = -(K_{22} + K_{24})(\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3[(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})\mathbf{n}] + v_6[\mathbf{n} \times \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]. \quad (3.15)$$

Desta forma, notamos que a densidade de energia elástica proposta para a fase *Twist-Bend* e, eventualmente, também para a fase *Splay-Bend*, pode ser interpretada como uma extensão da densidade de energia elástica de Frank, na qual em uma organização das moléculas estáveis podemos ter

$S = S_0$, ou $T = T_0$ ou $B = B_0$, juntamente com o termo de superfície renormalizado, representada por A . Os termos adicionais mostram o acoplamento entre o eixo t e algumas distorções específicas do diretor. Como sublinhado acima, trata-se de uma densidade de energia livre usando o eixo t como um tipo de diretor extra, e portando, o adicionando aos elementos da fase simétrica, segundo assevera Rosseto (2016).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Recentemente, a fase nemática *twist-bend* foi identificada e caracterizada, porém modelos teóricos já haviam sido idealizados.

Dozov (2001, p.247-253) retomou o estudo da fase N_{TB} com modelos *bent-core*. Memmer (2002, p.483-496) utilizou simulação computacional para estudar o comportamento coletivo destas moléculas, utilizando para isto o modelo nemático *twist-bend* semelhante à teoria clássica de Frank, conforme Rosseto (2016), a qual os termos adicionais mostram um acoplamento entre o eixo t e algumas distorções específicas do diretor, tratando-se de uma densidade de energia livre usando o eixo t como diretor extra, portanto adicionando aos elementos da fase simétrica.

De acordo com Rosseto *et al* (2016), com isto obtemos uma densidade de energia que coexiste com a teoria clássica usando para isso o método apresentado. Assim, podendo ser interpretado como uma extensão da densidade de energia elástica.

REFERÊNCIAS

BARBERO, G.; EVANGELISTA L. R.; ROSSETO, M. P.; ZOLA, R. S.; LELIDIS, I. *Phys. Rev.* **92**, 030501 (2015).

BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. **Adsorption Phenomena an Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals**, Taylor-Francis, (2006).

BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. **An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Cristal**, World Scientific, (2001).

DIAS, J.C. **Cálculo das Constantes Elásticas e Efeitos de Reorientação Molecular em Cristais Líquidos** (tese de doutorado, DFI UEM, 2006).

DOZOV, I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped, **Europhys. Lett.**, 56(2), p. 247-253 (2001).

EVANGELISTA, L.R. **Notas de aula do Summer School**, (2006).

FREIRE, F.C.M. **Cálculo das constantes Elásticas de Um Cristal Líquido Nemático: Interação Quadrupolar** (tese de Mestrado, DFI UEM, 2004).

KELKER, H. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 21, p.1-48 (1973).

MEMMER, R. **Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: A computer simulation study.**, *Liq. Cryst.* 29(4):483-496 (2002).

MEYER, R. B. *Molecular Fluids*, edited by R. Balian and G. Weill, Vol. XXV-1973 of Les Houches Summer School. *In: Theoretical Physics* (Gordon and Breach, New York, 1976), p. 273-373.

ROSSETO, M. P.; ALMEIDA, R. R. R. ; ZOLA, R. S.; BARBERO, G.; LELIDIS, I.; EVANGELISTA, L. R. *In: A Static elastic theory for usual, chiral, splay-bend and twist-bend nematic liquid crystals orderings* (2016).

ROSSETO, M.P. **Estudos Introdutórios da Fase Nemática Twist-Bend** (Trabalho de Conclusão de Curso, DFI UEM, 2016).

SANTOS, N. S. **Análise da Estabilidade das Distorções Periódicas em Cristais líquidos Nemáticos na Presença de Campos Externos e Termos Elásticos de Superfície** (Tese de Mestrado UEM, 2006).

VERTOGEN, G.; DE JEU, W. H. **Fundamentos de Cristais Líquidos Termotrópicos**, Springer-Verlang, (1988).

YEDNAK, C. W. **Configurações de equilíbrio do diretor na presença de deformações planares em cristais líquidos nemáticos.** (Tese de mestrado, UEM, 2005).