

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

Michely Patrícia Rosseto

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÁSTICAS
DA FASE NEMÁTICA *TWIST-BEND***

Maringá
2017

Michely Patrícia Rosseto

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÁSTICAS
DA FASE NEMÁTICA *TWIST-BEND***

Dissertação apresentada à Universidade
Estadual de Maringá, como requisito par-
cial para a obtenção do título de mestre.
Orientador: Luiz Roberto Evangelista
Coorientadora: Roberta Rarumy Ribeiro
de Almeida

Maringá
2017

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

R829e Rosseto, Michely Patrícia
Estudo das propriedades elásticas da fase nemática
Twist - Bend / Michely Patrícia Rosseto. - - Maringá, 2017.
92 f. : il., figs., gráficos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.
Coorientadora: Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida.
Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Cristal líquido (Física). 2. Cristal líquido nemático. 3. Fase nemática Twist - Bend. I. Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Almeida, Roberta Rarumy Ribeiro de, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título

CDD 22.ed.530.429

MGC-002023

Michely Patrícia Rosseto

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÁSTICAS DA
FASE NEMÁTICA *TWIST-BEND***

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

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida - Coorientadora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Rafael Soares Zola
Universidade Estadual de Maringá

Profa. Dra. Hercília Alves Pereira
Universidade Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, que iluminou o meu caminho durante esta jornada, e a Nossa Senhora, pela sua poderosa interseção.

Agradeço aos meus pais, pelo amor e pelo apoio incondicional; sem eles, nada disso seria possível.

Agradeço também ao meu irmão, pelo companheirismo e pelo carinho ao longo dos dias.

Agradeço, em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista, que, ao longo dos anos, foi fonte de incentivo diante das dificuldades; a minha formação, inclusive pessoal, não teria sido a mesma sem sua paciência e exemplo.

Agradeço a minha coorientadora, Profa. Dra. Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida, por seus ensinamentos, pela enorme paciência e pela confiança ao longo desta caminhada.

Agradeço também a todos os professores, que foram muito importantes na minha vida acadêmica.

Agraço aos amigos que me apoiaram em mais esta etapa.

Agradeço à CAPES, pelo apoio financeiro, e a todo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá.

Enfim, agradeço, de um modo geral, a todos que, direta ou indiretamente, auxiliaram na construção deste trabalho.

*“It is wonderful how much may be
done if we are always doing.”*

Thomas Jefferson

RESUMO

A fase nemática *twist-bend*, recentemente descoberta, é investigada neste trabalho. Descrita como uma precessão do diretor nemático \mathbf{n} sobre o eixo da hélice \mathbf{t} , o arranjo molecular é caracterizado por uma estrutura helicoidal. Desse modo, a densidade de energia elástica usual dos cristais líquidos nemáticos é estendida para incluir a fase nemática *twist-bend*. Em outras palavras, para investigar a estabilidade da fase, uma extensão da densidade de energia elástica de Frank é proposta; ela inclui o elemento de simetria da hélice, o eixo adicional \mathbf{t} . O estudo é complementado com a investigação da influência de campos externos na fase nemática *twist-bend* com o campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo da hélice. Quando o campo magnético \mathbf{H} é paralelo ao eixo da hélice, o parâmetro de acoplamento η é renormalizado. Dessa forma, o campo aplicado desloca o ponto de transição de fase. Se o campo magnético \mathbf{H} é perpendicular a \mathbf{t} , surge um campo crítico que desenrola a hélice. Para concluir, este trabalho apresenta, brevemente, algumas perspectivas futuras para o estudo de diferentes estruturas moduladas.

PALAVRAS-CHAVE: cristal líquido, teoria elástica do contínuo, fase nemática *twist-bend*.

ABSTRACT

The newly discovered twist-bend nematic phase is investigated in this work. This phase is described by a precession of the nematic director \mathbf{n} in a helix axis \mathbf{t} , such as the molecular arrangement is characterized by a helical structure. In this case, the usual energy density for nematic liquid crystals is extended to include the twist-bend nematic phase. In other words, to investigate the stability of the phase, an extension of the Frank elastic energy density is proposed, it includes the element of symmetry of the helix, the additional axis \mathbf{t} . This study is complemented with the investigation of the influence of external fields on the twist-bend nematic phase as the external magnetic field applied parallel and perpendicularly to the helical axis. When the magnetic field \mathbf{H} is parallel to the helical axis, there is a renormalization of the coupling parameter η . Thus, the field shifts the phase transition point. If the magnetic field \mathbf{H} is perpendicular to \mathbf{t} , there is a critical field that arises and unwinds the helix. To conclude, this work briefly presents some future perspectives of different modulated structures.

KEYWORDS: liquid crystals, elastic continuum theory, twist-bend nematic phase.

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de materiais que apresentam a fase líquido-cristalina quando há variações na temperatura.	14
1.2	Representação esquemática da fase nemática.	15
1.3	Esboço da fase colestérica.	16
1.4	Ilustração da fase esmética: (a) esmética A; (b) esmética C; (c) esmética C*	17
1.5	Representação esquemática da molécula bastão, com diretor nemático \mathbf{n} , no sistema de coordenadas esféricas.	19
1.6	Representações das deformações do tipo <i>splay</i> , <i>twist</i> e <i>bend</i> em amostras confinadas entre duas superfícies paralelas.	24
2.1	Representação esquemática da molécula de centro dobrado, com diretor nemático \mathbf{n} , no sistema de coordenadas esféricas.	29
2.2	Esboço da fase nemática <i>twist-bend</i> formada por moléculas com centro dobrado.	30
2.3	Representação esquemática da fase nemática <i>twist-bend</i> , em que o diretor gira em torno do eixo da hélice \mathbf{t}	32
2.4	Densidade de energia elástica $F = f - f_1$ (unidades arbitrárias), dado pela Eq. (2.23), como uma função de x em três situações: (1) para $A > 0$ e $B > 0$ (linha pontilhada), (2) $A = 0$ e $B > 0$ (linha tracejada), e (3) $A < 0$ e $B > 0$ (linha sólida). Por propósitos ilustrativos $\eta > 0$ é adotado. Reprodução autorizada de [20].	41
3.1	Representação esquemática do acoplamento do campo magnético com o diretor local.	49
3.2	Representação esquemática da fase nemática quiral sob a influência de um campo magnético \mathbf{H}	51
3.3	Gráfico do campo magnético reduzido (H/H_c) em função da constante de integração. Note que k é plotado no intervalo de 0 a 1, e em $k = 1$ como esperado, ocorre a transição de fase.	58

3.4	Representação esquemática da fase nemática <i>twist-bend</i> considerando a polarização.	63
3.5	Representação esquemática da fase nemática <i>twist-bend</i> na presença de um campo magnético aplicado paralelo ao eixo da hélice.	64
3.6	Comportamento de A versus η , para diferentes valores de campo magnético \mathbf{H} . Por simplicidade, é adotado $K_{22} = K_{33} = q_0 = 1$, $\Delta\chi = 2$ e $b_0 = 0.5$. Reprodução autorizada de [8].	66
3.7	Representação esquemática da fase nemática <i>twist-bend</i> na presença de um campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice.	67
3.8	Gráfico da componente do diretor $n_y^2(\phi)$ versus z/λ_B , para vários valores de H/H_c . Enquanto a curva sólida corresponde a $H/H_c = 0.00$. A curva pontilhada representa $H/H_c = 0.40$. Já a curva com pontos intercalados de traços expõe $H/H_c = 0.70$. E a curva tracejada se refere a $H/H_c = 0.99$	72
3.9	Gráfico do comprimento de onda reduzido λ/λ_B da fase nemática <i>twist-bend</i> versus o campo magnético reduzido H/H_c . .	73
3.10	Configuração do diretor para diferentes valores de H/H_c . a) $H/H_c = 0.40$, b) $H/H_c = 0.80$, c) $H/H_c = 0.90$ e d) $H/H_c = 0.99$. O campo é perpendicular ao eixo da hélice, para uma amostra infinita.	74
4.1	Representação da fase nemática <i>splay-bend</i>	83

Índice

1 Estruturas Típicas de Moléculas Usuais	13
1.1 Introdução	14
1.1.1 Fase Nemática	15
1.1.2 Fase Nemática Quiral	16
1.1.3 Fase Esmética	17
1.2 Teoria Elástica do Contínuo Clássica	18
1.2.1 Teoria Elástica do Contínuo para Nemáticos Usuais	18
1.2.2 Teoria Elástica do Contínuo para os Nemáticos Quirais	25
Referências Bibliográficas	25
2 Estrutura Nemática <i>Twist-Bend</i> com Moléculas de Centro Dobrado	28
2.1 Fase Nemática <i>Twist-Bend</i>	29
2.2 Teoria Elástica do Contínuo para Nemáticos <i>Twist-Bend</i> . . .	31
2.2.1 Análise da Estabilidade	36
2.2.2 Fenomenologia de Landau	39
Referências Bibliográficas	40
3 Efeitos de Campo Externo em Ordens Nemáticas	45
3.1 Campo Externo Aplicado aos Nemáticos Usuais	46
3.1.1 A Influência do Campo Elétrico nos Nemáticos Usuais	46
3.1.2 A Influência do Campo Magnético nos Nemáticos Usuais	49
3.2 Campo Externo Aplicado Perpendicular ao Eixo da Hélice nos Nemáticos Quirais	51
3.3 Campo Externo Aplicado a Fase Nemática <i>Twist-Bend</i>	59

3.3.1	A Influência do Campo Elétrico na Fase Nemática <i>Twist-Bend</i>	60
3.3.2	Campo Magnético Paralelo ao Eixo da Hélice	63
3.3.3	Campo Magnético Perpendicular ao Eixo da Hélice	67
	Referências Bibliográficas	74
4	Perspectivas Futuras em Estruturas Moduladas	77
4.1	Análise da Densidade de Energia Livre Estendida	77
4.2	Fase Nemática <i>Splay-Bend</i>	82
	Referências Bibliográficas	85
	Conclusões	86
	Apêndice	88
A	Informações Adicionais	89
A.1	Definições Gerais	89
	Referências Bibliográficas	92

Capítulo 1

Estruturas Típicas de Moléculas Usuais

Os três estados da matéria mais conhecidos são o sólido, o líquido e o gasoso. Entretanto o limite entre esses estados não é simples de ser definido, pois depende da natureza de cada material. Por isso, a existência de fases intermediárias não é surpreendente. Por exemplo, os cristais líquidos são fases intermediárias que ocorrem entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, as chamadas mesofases [1].

O nome cristal líquido pode parecer confuso. Ainda que sugira uma mistura entre materiais sólidos e líquidos, é apenas um estado com características de ambos. Em outras palavras, possui a ordem orientacional atribuída aos sólidos cristalinos e a fluidez comum aos líquidos isotrópicos. Assim, é possível definir os cristais líquidos como fluidos com uma ordem média de longo alcance em seu arranjo molecular [2].

A existência de transições entre diferentes mesofases não é incomum, tais situações podem ocorrer e ocorrem por meio da variação da temperatura, da pressão ou dos componentes do material [3].

Nessa perspectiva, é possível classificar os cristais líquidos em liotrópicos e termotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos são de grande interesse biológico, suas propriedades são governadas pela variação na concentração de algum tipo de solvente. Os cristais líquidos termotrópicos são instáveis quando ocorrem alterações na temperatura. Isto é, o termo “termotrópico” advém do fato de as mudanças na temperatura serem responsáveis pelas transições de fase [2]. Veja a Fig. 1.1.

O grande atrativo dos materiais termotrópicos é a sua utilização em larga escala em mostradores óticos. Por isso, os cristais líquidos termotrópicos são o alvo deste estudo.

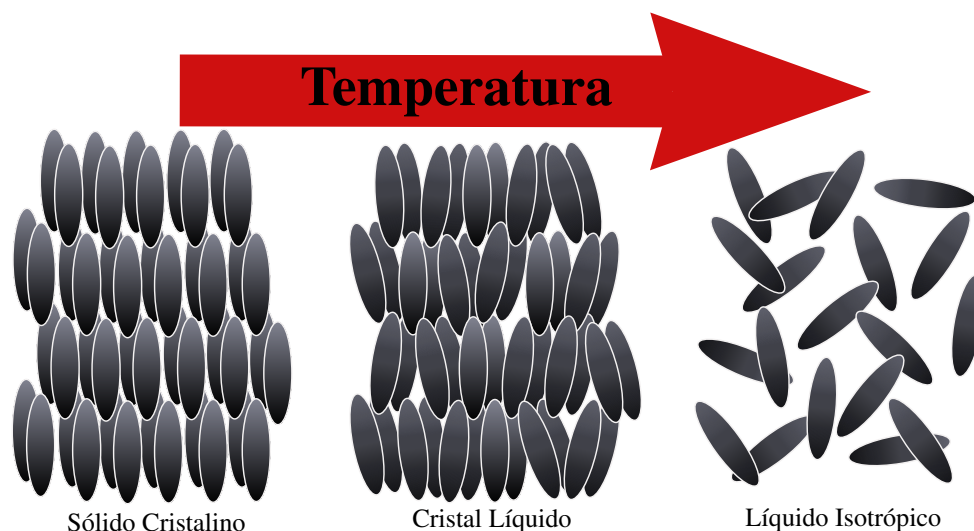


Figura 1.1: Representação esquemática de materiais que apresentam a fase líquido-cristalina quando há variações na temperatura.

1.1 Introdução

É de conhecimento na comunidade científica que os créditos da descoberta dos cristais líquidos foram atribuídos a Friedrich Reinitzer [1857-1927], botânico austríaco, que, em 1888, reportou evidências desses materiais com transições de fases bem peculiares. Suas observações resultaram na descoberta de um novo estado da matéria, o líquido-cristalino, identificado entre a fase líquida e a fase sólida [4].

Uma grande variedade de moléculas orgânicas podem formar fases líquido-cristalinas, as chamadas moléculas mesogênicas [3], embora as investigações sejam frequentemente construídas para moléculas alongadas.

A classificação dos cristais líquidos ocorreu de acordo com o ordenamento molecular que eles apresentaram. A primeira observação foi feita por Friedel, em 1922, que distinguiu três classes de arranjos moleculares, os quais foram nomeados como cristal líquido nemático, esmétrico e colestérico; o que representa apenas uma fração das mesofases observadas nos cristais líquidos [4].

Nas últimas décadas, mais mesofases foram identificadas. Um exemplo bastante recente é a fase nemática *twist-bend*, encontrada experimentalmente em 2011, em moléculas com centro dobrado [5], mas esse é um assunto para uma próxima seção. A seguir, são discutidas brevemente algumas das mais conhecidas mesofases líquido-cristalinas em moléculas na forma de bastões.

1.1.1 Fase Nemática

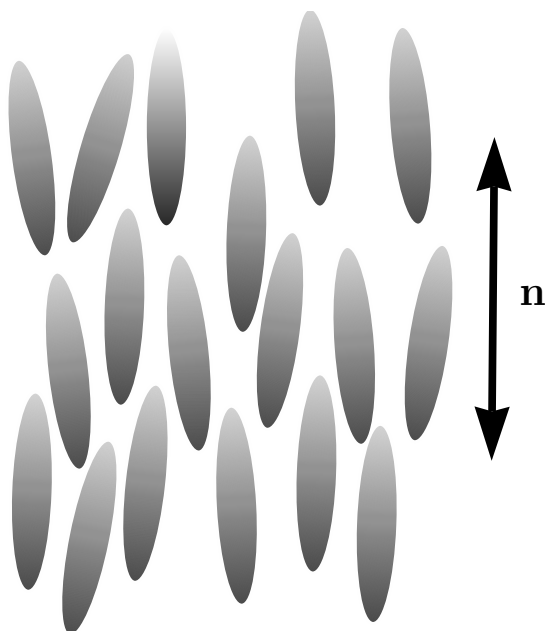


Figura 1.2: Representação esquemática da fase nemática.

A fase nemática é a mais simples das fases líquido-cristalinas [6]. É formada por moléculas alongadas, que estão orientadas em média na direção definida por \mathbf{n} , que é conhecido como diretor nemático¹ [7].

A simetria apresentada pelas moléculas é extremamente relevante e diz que a fase descrita por \mathbf{n} é equivalente à fase descrita por $-\mathbf{n}$ [2]. Assim, a fase nemática é caracterizada pela equivalência do diretor, não sendo possível distinguir uma configuração do diretor da outra. A Fig. 1.2 é um esboço da estrutura observada na fase nemática.

As principais características da fase nemática são: (i) a ordem orientacional de longo alcance, ou melhor, o fato de as moléculas tenderem a se alinhar paralelamente umas às outras; (ii) a fase nemática apresenta certo grau de fluidez, não existem interações de longo alcance entre os centros de massa das moléculas [7].

Ao adicionar o fator quiralidade, a estrutura da fase nemática sofre alterações que conduzem a uma estrutura helicoidal. Esta estrutura é conhecida como fase nemática quiral ou fase colestérica, que será descrita na sequência.

¹Para promover uma fluidez na leitura, o diretor nemático por vezes será referido apenas como diretor.

1.1.2 Fase Nemática Quiral

O nome colestérico é devido ao primeiro material líquido-cristalino a apresentar uma estrutura helicoidal, o benzoato de colesterila.

Uma análise em escala local (um dos planos ilustrativos que formam a fase colestérica na Fig. 1.3) torna evidente a semelhança entre a fase nemática e a fase colestérica. Contudo, em larga escala, o diretor do colestérico forma uma estrutura helicoidal. Por isso, os cristais líquidos colestéricos também são conhecidos como nemáticos quirais. No entanto, a dimensão do passo da hélice é muito maior do que as dimensões moleculares. Assim, apenas localmente o colestérico possui estrutura nemática [3].

Suas moléculas rotacionam em torno de um eixo que forma um ângulo de 90° com o diretor; assim, o diretor da fase está perpendicular ao eixo da hélice [8]. A Fig. 1.3 retrata esse fato. O diretor dessa fase geralmente é definido como:

$$\mathbf{n} = \cos(q_0 z + \varphi) \mathbf{u}_x + \sin(q_0 z + \varphi) \mathbf{u}_y,$$

no qual q_0 é definido como o vetor de onda da fase e o sinal associado a esse termo determina o sentido de rotação da hélice. O período ou passo do colestérico, uma importante característica desses materiais, é definido como a distância que o diretor percorre para completar uma volta na hélice, na qual $\lambda_c = \pi/q_0$ [2]. Então, a fase nemática seria uma fase colestérica com passo infinito, isto é, quando $q_0 = 0$.

A anisotropia de sua resposta elétrica é crucial em aplicações como as de mostradores óticos. Mais especificamente, a estrutura da fase nemática quiral pode exibir reflexões de Bragg que correspondem aos comprimentos de onda na região do visível, pois essa banda de reflexão depende diretamente do índice de refração do material e do passo da hélice [9]. Dessa forma, em determinadas condições, o material exibe um reflexão seletiva da luz que pode ser controlada por meio de variações no passo da hélice com campos

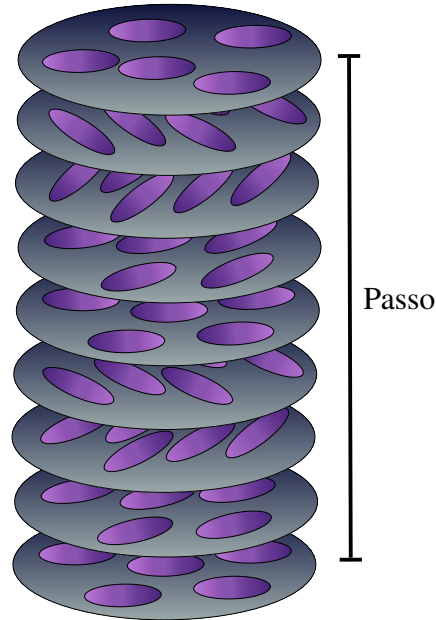


Figura 1.3: Esboço da fase colestérica.

elétricos aplicados [8]; diversos estudos teóricos foram feitos para tratar esse efeito [10, 11, 12]. Estudaremos, em detalhes, a influência do campo externo no passo da hélice na seção 3.2.

1.1.3 Fase Esmética

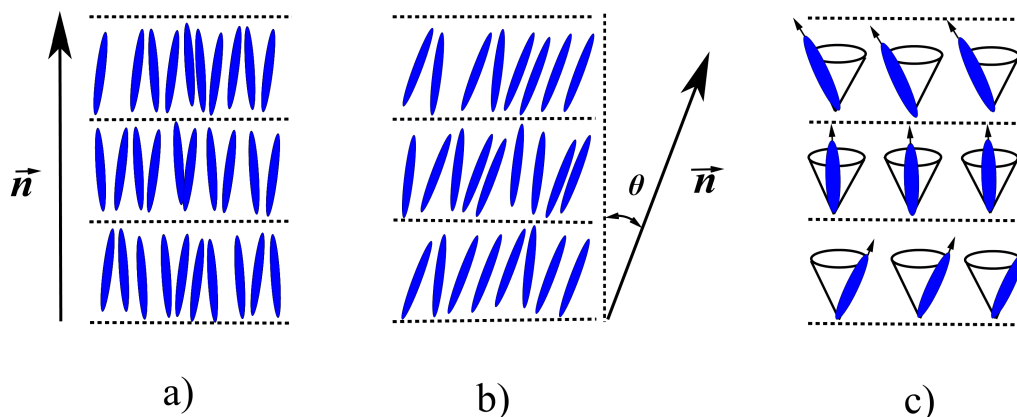


Figura 1.4: Ilustração da fase esmética: (a) esmética A; (b) esmética C; (c) esmética C*

A fase esmética não é muito diferente das demais fases apresentadas até aqui. Ela também é caracterizada pela equivalência do diretor \mathbf{n} com o diretor $-\mathbf{n}$, porém sua estrutura é organizada em forma de camadas [1], como se observa na Fig. 1.4. Embora existam outras fases esméticas, apenas algumas delas serão brevemente discutidas aqui, são elas: as fase esméticas A e A* e as fase esméticas C e C* [8].

A fase esmética A pode ser obtida ao se resfriar a fase nemática [3], por exemplo. Uma característica dessa fase é que as moléculas se organizam em camadas e estão alinhadas em média paralelamente à normal, isto é, existe periodicidade ao longo do diretor [8]. A fase esmética A* é a versão quiral da fase esmética A.

Na fase esmética C, as moléculas estão inclinadas. Ou seja, existe um ângulo entre a molécula e a normal da superfície. Foram as evidências experimentais obtidas por meio da difração de Raios X que demonstraram que a espessura das camadas era menor do que o comprimento da molécula; em outras palavras, as moléculas nessa fase preferem uma configuração inclinada [8]. Analogamente à fase esmética A*, a fase esmética C* é a versão quiral da fase esmética C.

1.2 Teoria Elástica do Contínuo Clássica

O conceito da ordem do diretor, que descreve as mesofases líquido-cristalinas, foi introduzido na teoria elástica do contínuo em 1933 por Oseen. A teoria foi desenvolvida para um meio nemático no qual a expressão da densidade de energia livre é escrita em termos das variações espaciais do diretor, conhecidas como deformações elásticas, análogas à teoria elástica dos sólidos. Nessa perspectiva, foi desenvolvida uma teoria para moléculas de cristais líquidos com simetria uniaxial, com uma densidade de energia livre que é quadrática em suas distorções, equivalente à conhecida lei de Hooke [3].

O presente capítulo é dividido em duas seções. Na primeira seção, apresenta-se, em detalhes, a energia de *Frank-Oseen* para os cristais líquidos nemáticos. Na segunda seção, expõe-se brevemente o caso particular da densidade de energia elástica dos nemáticos quirais.

1.2.1 Teoria Elástica do Contínuo para Nemáticos Usuais

As moléculas bastões são utilizadas na construção da teoria elástica do contínuo. O resultado é a descrição do sistema em função do eixo da molécula, o diretor \mathbf{n} . Essa análise é feita em uma região pré-definida, com um grande número de moléculas, o bastante para caracterizar um diretor local, que aponta a direção média de \mathbf{n} [16].

Convém ressaltar a simetria do sistema, que é crucial nesta investigação. Diante disso, a Fig. 1.5 demonstra a caracterização da molécula por meio do diretor e identifica a equivalência entre \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$.

A teoria elástica do contínuo é baseada no estado de equilíbrio da fase nemática, isto é, a distribuição uniforme do diretor \mathbf{n} no sistema. Quando o diretor local é, em média, paralelo ao eixo de simetria da fase, o sistema encontra-se em equilíbrio [2]. Se o diretor local variar espacialmente, surgirão as chamadas deformações elásticas. Assim, em um estado deformado, o diretor variável é da forma $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$, com as componentes n_i , $i = 1, 2, 3$. A densidade total de energia livre do sistema, na ausência de campo externo, é definida como:

$$f = f_0 + f_d,$$

em que f_d é a densidade de energia do estado distorcido e f_0 é a densidade de energia da fase uniforme [2]. Como as distorções são as variações espaciais do diretor local, então

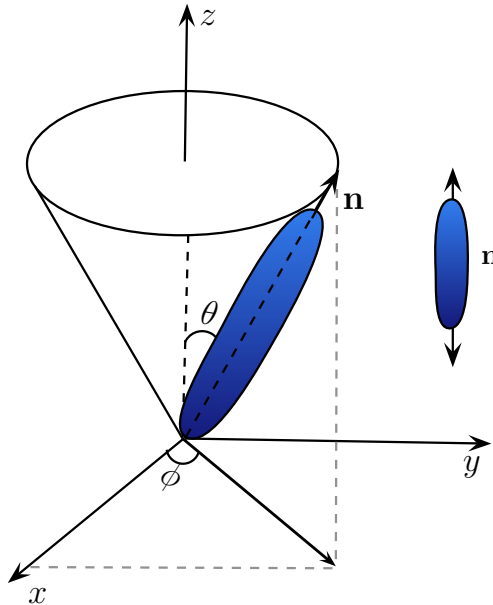


Figura 1.5: Representação esquemática da molécula bastão, com diretor nemático \mathbf{n} , no sistema de coordenadas esféricas.

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

são as componentes do tensor de deformação. Quando não existem deformações no sistema, $n_{i,j} = 0$, o estado uniforme é estabelecido. Contudo, se $n_{i,j} \neq 0$, distorções são esperadas.

Ao se compararem as deformações com as dimensões moleculares, digamos a , pode-se supor que

$$a|n_{i,j}| \ll 1,$$

ou seja, as variações de \mathbf{n} em escala molecular são muito suaves. A quantidade $f_d = 0$ quando $n_{i,j} = 0$. Isso permite desenvolver a energia livre (ou densidade de energia livre) em série de potências em $n_{i,j}$. Aqui se invoca a convenção de soma de Einstein²; assim, para pequenas deformações, a densidade de energia livre é escrita:

²Mais informações sobre a soma de Einstein podem ser encontradas no apêndice.

$$f = f_0 + \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} n_{i,j} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} n_{i,j} n_{k,l} + \dots,$$

até a segunda ordem, ou, em notação mais compacta,

$$f = f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}, \quad (1.1)$$

em que L_{ij} é um tensor de segunda ordem e K_{ijkl} é um tensor de quarta ordem. As derivadas são calculadas em relação ao estado de equilíbrio:

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

em que o subscrito indica o estado não distorcido [16].

Ambos os tensores são desconhecidos, por isso a decomposição é feita em termos dos elementos de simetria que caracterizam a fase nemática[7]. São eles, o diretor \mathbf{n} , a delta de Kronecker δ_{ij} e o tensor de Levi-Civita ϵ_{ijk} ³. Consequentemente, o tensor de segunda ordem pode ser decomposto como:

$$L_{ij} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} n_i n_j \\ \delta_{ij} \\ n_k \epsilon_{kji} \end{pmatrix}.$$

Estas são as combinações dos elementos de simetria permitidas para o tensor de segunda ordem, pois resultam em dois índices. Desse modo, na densidade de energia livre

$$L_{ij} n_{i,j} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} n_i n_j n_{i,j} \\ \delta_{ij} n_{i,j} \\ n_k \epsilon_{kji} n_{i,j} \end{pmatrix}.$$

Note que o primeiro e o segundo termo violam o princípio da indistinguibilidade entre \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ e devem ser descartados. Por isso, esta análise se resume a investigar o último termo, o único que resta. Note, contudo, que

$$n_{i,j} \epsilon_{kji} = -\nabla \times \mathbf{n},$$

então,

$$n_k n_{i,j} \epsilon_{kji} = -\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}, \quad (1.2)$$

³As informações sobre a delta de Kronecker e o tensor de Levi-Civita podem ser encontradas no Apêndice.

este resultado⁴ é linear na distorção espacial. Assim, a contribuição do termo linear para a densidade de energia livre é

$$L_{ij}n_{i,j} = \kappa_2 \mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}. \quad (1.3)$$

O termo de κ_2 é associado à quiralidade na energia livre, e é parte do estado fundamental se a fase nemática quiral for a fase descrita.

O tensor de quarta ordem, K_{ijkl} , é

$$K_{ijkl} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} n_i n_j n_k n_l \\ n_i n_j \delta_{kl} \\ n_i n_k \delta_{jl} \\ n_i n_l \delta_{jk} \\ n_j n_k \delta_{il} \\ n_j n_l \delta_{ik} \\ n_k n_l \delta_{ij} \\ \delta_{ij} \delta_{kl} \\ \delta_{ik} \delta_{jl} \\ \delta_{jk} \delta_{il} \end{pmatrix}.$$

Como $K_{ijkl} = K_{klij}$, alguns termos contribuem da mesma maneira. Ou seja, eles podem ser agrupados da seguinte forma

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

Como $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = n_i n_i = 1$, e

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

ou seja, $n_i n_{i,j} = 0$, então, os seguintes termos do tensor de quarta ordem

⁴Mais detalhes podem ser encontrados no apêndice.

anulam-se

$$\left. \begin{aligned} k_1 n_i n_j n_k n_l n_{i,j} n_{k,l} \\ \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) n_{i,j} n_{k,l} \\ \frac{1}{2} k_3 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) n_{i,j} n_{k,l} \\ k_4 n_i n_k \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} \end{aligned} \right\} = 0.$$

Com estas considerações e utilizando as propriedades da delta de Kronecker, o tensor de quarta ordem é resumido à seguinte forma

$$K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = k_5 n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} + k_6 n_{i,i} n_{k,k} + k_7 n_{i,j} n_{i,j} + k_8 n_{i,j} n_{j,i}. \quad (1.4)$$

Note ainda que o termo de k_6 pode ser reescrito⁵ como

$$n_{i,i} n_{k,k} = (n_{i,i})^2 = [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2. \quad (1.5)$$

Visto que os índices são mudos, o termo que acompanha k_5 pode ser reformulado, isto é

$$(n_j n_{i,j})(n_l n_{i,j}) = (n_j n_{i,j})^2, \quad (1.6)$$

em que $n_j n_{i,j} = n_l n_{i,l}$.

Como $\mathbf{A} \times \mathbf{B} = A_j B_k \epsilon_{ijk}$, e como $\nabla \times \mathbf{n} = \epsilon_{kij} n_{i,j}$, então

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} &= \epsilon_{mlk} n_l \epsilon_{kji} n_{i,j} \\ &= n_l n_{i,j} (\delta_{mj} \delta_{il} - \delta_{mi} \delta_{jl}) \\ &= n_i n_{i,j} - n_j n_{i,j}, \end{aligned} \quad (1.7)$$

em que $\epsilon_{mlk} \epsilon_{kji} = \delta_{mj} \delta_{il} - \delta_{mi} \delta_{jl}$ é uma propriedade conhecida do tensor de Levi-Civita. Como $n_i n_{i,j} = 0$, é identificado que

$$\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} = -n_j n_{i,j},$$

e a Eq. (1.6) pode ser reescrita como

$$n_l n_j n_{i,j} n_{i,l} = [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2.$$

De forma semelhante,

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} = -\epsilon_{ijk} n_{k,j} n_i,$$

⁵É possível encontrar mais detalhes no apêndice.

e, conforme as propriedades do tensor antissimétrico,

$$\begin{aligned} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 &= \epsilon_{mlk} \epsilon_{ijk} n_{k,j} n_{k,l} n_i n_m \\ &= n_{k,j} n_{k,l} (\delta_{im} \delta_{jl} - \delta_{mj} \delta_{li}) \\ &= n_{k,j} n_{k,j} - n_{i,j} n_{j,i}, \end{aligned}$$

ou seja, o termo que acompanha k_7 é

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

Com estas considerações, a Eq. (1.4) torna-se

$$\begin{aligned} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} &= (k_5 + k_7) [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 + k_6 [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 \\ &+ k_7 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + (k_8 + k_7) n_{i,j} n_{j,i}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Note ainda que o divergente de $\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} = n_j n_{i,i}$ e $\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} = -n_j n_{i,j}$, é

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

este é o termo que faltava na Eq. (1.8),

$$n_{j,i} n_{i,j} = n_{i,i} n_{j,j} - \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}), \quad (1.9)$$

Ao substituir a Eq. (1.9) e a Eq. (1.5) na Eq. (1.8), o resultado é

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

É possível redefinir as constantes:

$$K_{11} = k_6 + k_7 + k_8, \quad K_{22} = k_7, \quad K_{33} = k_5 + k_7, \quad \text{e} \quad K_{24} = k_8,$$

que são as chamadas constantes elásticas, apresentadas desde 1958 na seguinte expressão

$$\begin{aligned} f_{frank} &= f_0 + \frac{1}{2} K_{11} [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 \\ &- (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}), \end{aligned} \quad (1.10)$$

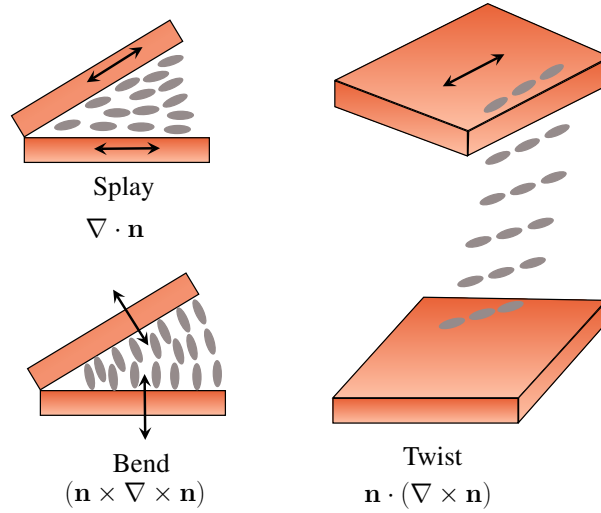


Figura 1.6: Representações das deformações do tipo *splay*, *twist* e *bend* em amostras confinadas entre duas superfícies paralelas.

em que f_{frank} é a densidade de energia frequentemente nomeada de energia de *Frank-Oseen*. As constantes elásticas associadas aos termos acima são chamadas constantes elásticas de Frank, por causa de seu trabalho precursor na teoria elástica do contínuo para cristais líquidos [15].

A Eq. (1.10) é mais bem compreendida com a análise separada dos termos, e é associada às distorções elementares de um meio nemático [3]. Desse modo, o termo K_{11} é chamado de constante elástica de *splay*, o K_{22} é conhecido como constante elástica de *twist* e finalmente K_{33} é a constante elástica de *bend*. Estas deformações estão representadas esquematicamente na Fig. 1.6.

O último termo da Eq.(1.10) é o divergente de um vetor que, de acordo com o teorema de Gauss⁶

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{A} d\tau = \oint_s \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s},$$

descreve apenas contribuições de superfície; logo, é um termo de superfície. A constante elástica associada a esse termo é chamada de *saddle-splay*.

A teoria elástica é utilizada para descrever a estrutura da fase nemática usual. Assim também ocorre com a fase nemática quirral, ou fase colestérica simplesmente.

⁶O teorema de Gauss demonstra que a integral de uma derivada sobre um volume é igual a função na superfície.

1.2.2 Teoria Elástica do Contínuo para os Nemáticos Quirais

A densidade de energia que descreve os nemáticos quirais é muito parecida com a dos nemáticos usuais. Basicamente a diferença é a formação espontânea da estrutura helicoidal. Esse fato é retratado quando o estado de equilíbrio é construído. Em outras palavras, é acrescentada a contribuição de *twist* espontânea à parte estável da fase. Isto é, o termo de κ_2 , um termo quiral, descreve a tendência natural de *twist* do sistema [16]. Consequentemente, não é omitido da energia livre do sistema. Assim, a expressão que descreve a fase colestérica é

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

Note que é possível agrupar o novo termo, pois

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

em que $q_0 = \kappa_2 / K_{22}$ é o vetor de onda da fase. Assim

$$\begin{aligned} f &= f_1 + \frac{1}{2} K_{11} [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 \\ &- (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}), \end{aligned} \quad (1.11)$$

no qual $f_1 = f_0 - (1/2)K_{22}q_0$ é constante. Ao utilizar a relação, $p = 2\pi/q_0$, com a quiralidade, o passo da estrutura helicoidal, natural dos colestéricos, é caracterizado.

No estado fundamental, a configuração de equilíbrio da fase colestérica exige o termo κ_2 . Ele representa a alteração que ocorre no equilíbrio, a formação da hélice, que garante o mínimo da energia para o favorecimento da fase colestérica.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Yang and S. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, John Wiley Sons Ltd, West Sussex (2006).
- [2] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and Ping Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press, New York and London (1979).
- [3] L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Ed. Press. Springer Science (2001).
- [4] T. Sluckin, *Fluidos Fora da Lei*, Ed. Press. Southampton, Lisboa (2007).
- [5] 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, B. 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).
- [6] R. J. Mandle, *The dependency of twist-bend nematic liquid crystals on molecular structure: a progression from dimers to trimers, oligomers and polymers*, Soft Matter **12** , 7883-7901 (2016).
- [7] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London (2006).
- [8] A. Jákli and A. Saupe, *One- and two- dimensional fluids: Properties of smectic, lamellar and columnar liquid crystals*, Taylor & Francis (2006).
- [9] G. Meier, E. Sackmann and J. G. Grabmaier, *Applications of Liquid Crystals*, Springer-Verlag, New York (1975).
- [10] D. W. Berreman and T. J. Scheffer, *An experiment that measures directly the local order in a cholesteric liquid crystal has been done*, Phys. Rev. **A5**, 1397 (1972).

- [11] C. W. Oseen, *The theory of liquid crystals*, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 (1933).
- [12] R. Dreher, G. Meier and A. Saupe, *Selective Reflection by Cholesteric Liquid Crystals*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **13**, 17 (1971).
- [13] C. W. Oseen, *The theory of liquid crystals*, Trans. Faraday Soc., **29**, 883-899 (1933).
- [14] G. Friedel, *Les états mésomorphes de la matière*, Ann. Phys. (Paris) **18**, 273-474 (1922).
- [15] F. C. Frank, *On the theory of liquid crystals*, Discuss. Faraday Soc. **25**, 19-28 (1958).
- [16] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, World Scientific, Singapore (2002).

Capítulo 2

Estrutura Nemática *Twist-Bend* com Moléculas de Centro Dobrado

Os cristais líquidos calamíticos são compostos por moléculas com formato de “bastão”; enquanto os cristais líquidos discóticos possuem moléculas com formato de “disco”. Existem, entretanto, outras formas moleculares menos convencionais, como é o caso do formato molecular “*bent-core*”, também chamado de “centro dobrado”, representado na Fig. 2.1.

As moléculas de centro dobrado começaram a ser estudadas amplamente em 1991, com os trabalhos de Matsunaga [1, 2, 3, 4]. Em pouco tempo, a linha de investigação das moléculas no formato centro dobrado começou a se difundir e atingiu o seu ápice quando a formação de fases polares foi descoberta [5, 6, 7]. Aos poucos, foram encontrados novos fenômenos físicos nunca antes observados em cristais líquidos convencionais, como a formação de fases quirais com moléculas aquirais [5, 8, 9]. A caracterização da estrutura helicoidal observada na fase esmética C polar de moléculas *bent-core* aquirais repercutiu, assim como a estrutura helicoidal da fase nemática quiral, nas mais diversas aplicações da indústria de mostradores óticos.

Na busca por novos materiais no campo da matéria condensada, no qual quiralidade e cristais líquidos produzem resultados fascinantes [5], a estrutura helicoidal oblíqua, predita teoricamente há anos [10, 11, 12] e nominada de fase nemática *twist-bend*, teve recentemente sua confirmação experimental em dímeros com formato molecular dobrado [13, 14, 15]. As investigações revelaram que a nova ordem nemática era favorecida em cristais líquidos com formato molecular curvado (*bent-core*) e apresentava uma estrutura modulada estável, na qual o diretor fazia um ângulo oblíquo constante com o eixo da hélice e experimentava deformações do tipo *twist* e *bend* [16].

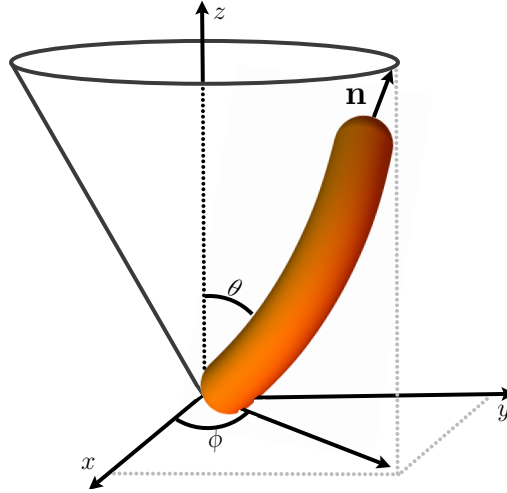


Figura 2.1: Representação esquemática da molécula de centro dobrado, com diretor nemático \mathbf{n} , no sistema de coordenadas esféricas.

2.1 Fase Nemática *Twist-Bend*

A modulação nemática *twist-bend* foi predita por Meyer [10] e reafirmada por Dozov [11], em uma análise teórica das propriedades elásticas com razões de constantes elásticas não usuais. Esse estudo pioneiro mostrou que razões de constantes elásticas, quando $K_{33} < K_{22}$, favorecem um estado de equilíbrio que corresponde a uma estrutura nemática com distorções do tipo *twist* e *bend*. Em outras palavras, a constante elástica K_{33} torna-se muito pequena quando a transição para a fase modulada se aproxima.

O modelo proposto por Dozov considera, portanto, o caso de $K_{33} < 0$ [11]. Embora a ideia de constante elástica negativa não tenha sido bem aceita na comunidade científica, a hipótese não apresentou problema algum do ponto de vista teórico.

Segundo Dozov (2001), são necessárias correções no estado fundamental, pois a estabilidade da fase é garantida por meio de termos que compensariam a redução da constante de deformação *bend*. Por isso, a sugestão dada foi reduzir as aproximações da análise da teoria elástica do contínuo; ou seja, bastaria acrescentar termos elásticos de ordem superior, outrora desprezados [11]. O resultado se resume em dois possíveis estados estáveis, as chamadas modulações nemáticas.

Um fator decisivo é sua estrutura. A fase possui estrutura helicoidal oblíqua com um passo de ordem nanométrico; por isso, os experimentos haviam retratado apenas aspectos semelhantes aos da fase esmética. Em outras pa-



Figura 2.2: Esboço da fase nemática *twist-bend* formada por moléculas com centro dobrado.

lavras, as texturas dessa nova fase podem ter sido confundidas, em alguns casos, com as características de uma ordem esmética, pois a fase é associada ao aparecimento de pseudocamadas no sistema [17]. A percepção de que a textura¹ observada na fase nemática *twist-bend* não era relativa à fase esmética deu-se por meio de medidas de SAXS (small angle X-ray scattering) [22]. Os dados experimentais apresentaram resultados condizentes com ordens nemáticas.

Uma outra propriedade verificada nessa estrutura está associada ao sentido de rotação da hélice, que pode assumir duas direções; logo, a coexistência de domínios é esperada [20].

A confirmação experimental de que o período da fase é nanométrico foi obtida por meio de FFTEM (*freeze-fracture transmission electron microscopy*)[13, 21]. Uma outra técnica muito recente é o RSoXS (resonant soft X-ray scattering), que também tem confirmado que a fase nemática *twist-bend* exibe um diretor oblíquo helicoidal com um passo nanométrico [22]. Como pode ser observado na Fig. 2.2, o ângulo formado entre a molécula e o eixo da hélice é menor que 90° , ou seja, menor que o ângulo da fase colestérica. O resultado experimental revelou que o ângulo do cone é de aproximadamente 15° [17]. Esse fator pode ter sido o principal incentivo para considerar a fase nemática *twist-bend* como uma fase intermediária de ordens nemáticas, uma ligação entre a fase nemática uniforme e a fase nemática quiral.

No que tange às propriedades elásticas dessa fase, é importante destacar

¹A técnica utilizada para observar as texturas é a POM (*polarized optical microscopy*).

que os dados experimentais das constantes elásticas são extrapolados próximos à região de transição de fase. Nesse caso, como os modelos teóricos para esse tipo de estrutura ainda não foram bem estabelecidos, a teoria elástica do contínuo é utilizada com a adição do efeito de campos externos para estudar os valores extrapolados das constantes elásticas. Dessa forma, os valores das constantes elásticas ainda não foram extraídos efetivamente na fase nemática *twist-bend*. A partir dessas extrapolações, as observações experimentais das constantes elásticas indicam uma inconsistência na descrição teórica de Dozov, a constante de *bend* é pequena, mas não negativa [25]. A seguir, a seção 2.2 trata do modelo central deste trabalho, que é proposto aqui como uma nova teoria elástica do contínuo que permite estudar propriedades elásticas diretamente na fase nemática *twist-bend*.

A identificação experimental da fase nemática *twist-bend* é uma descoberta importante; até o momento, apenas quatro ordens nemáticas haviam sido encontradas²; apenas as moléculas com o centro dobrado têm formado a estrutura helicoidal da fase nemática *twist-bend* (veja a Fig. 2.2) [17]. A estrutura modulada foi observada nos dímeros, nas moléculas com centro dobrado e, mais recentemente, em materiais híbridos³ [18, 19]. Por isso, não houve a identificação da fase nemática *twist-bend* em moléculas bastões. Mas existem alguns estudos que têm buscado ampliar os tipos de conformações moleculares que estabilizam a estrutura [17].

2.2 Teoria Elástica do Contínuo para Nemáticos *Twist-Bend*

Muito se tem discutido, recentemente, acerca da nova fase nemática *twist-bend* [17, 26, 27, 28]. Nesta vertente, iniciou-se um estudo pioneiro [20], que consiste em uma extensão da teoria elástica de Frank, capaz de prever um estado estável, que caracteriza uma transição de ordem na fase nemática.

Ao analisar os aspectos observados, a fase nemática *twist-bend* é caracterizada por intermédio de uma estrutura helicoidal. Com efeito, para configurar a estrutura da fase, são empregados o diretor \mathbf{n} e um diretor extra, aqui nomeado de \mathbf{t} , eixo em torno do qual o diretor \mathbf{n} realiza a precessão. A Fig. 2.3 retrata a configuração preferencial das moléculas na fase nemática *twist-bend*.

²As fases nemáticas reconhecidas são a fase uniaxial, a fase biaxial, a fase colestérica e as *blue phases*.

³A fase nemática *twist-bend* foi relatada em um material híbrido na Ref. [18], que consiste de um trímero com um núcleo *bent-core* ligado a bastões por espaçadores flexíveis de metileno.

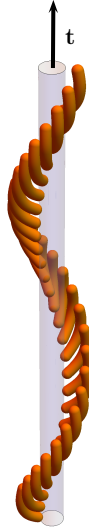


Figura 2.3: Representação esquemática da fase nemática *twist-bend*, em que o diretor gira em torno do eixo da hélice \mathbf{t} .

É oportuno lembrar que a energia livre é construída em termos dos elementos de simetria da fase; um novo elemento de simetria é acrescentado, o eixo da hélice \mathbf{t} , aqui tratado como um campo interno acoplado ao diretor \mathbf{n} . Pode-se concluir, então, que a parte uniforme da energia f_0 possui uma nova contribuição, originária do acoplamento entre \mathbf{n} e \mathbf{t} .

Especula-se ainda que o estado fundamental é uma estrutura intermediária entre a fase nemática usual e a nemática quirál. Então, as características da fase colestérica reduzem a nova densidade de energia da fase *twist-bend*, isto é, recai na teoria clássica de Frank para nemáticos, que é quando o diretor extra \mathbf{t} anula-se.

O ponto de partida agora é caracterizar a estrutura quirál da fase, que é feita por meio do diretor nemático usual \mathbf{n} e o eixo da hélice \mathbf{t} . Como já visto na seção 1.2.1, a dependência do diretor com a organização da amostra é fundamental na construção da energia elástica. Então, de acordo com as regras gerais,

$$f(\mathbf{n}) = f_0(\mathbf{n}) + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \dots, \quad (2.1)$$

em que as reticências correspondem aos termos de ordem superior em $n_{i,j}$, e a quantidade $f_0(\mathbf{n})$ é independente das deformações espaciais, como visto anteriormente. É possível, então, decompor os termos de mais baixa ordem novamente, agora incorporando o elemento de simetria adicional, de modo

que a parte uniforme da densidade de energia livre se torne:

$$f_0(\mathbf{n}) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \dots, \quad (2.2)$$

na qual f_1 é a parte uniforme da energia na fase nemática usual. É perceptível que se \mathbf{t} , como foi proposto anteriormente, é o análogo de um campo, o parâmetro η representa o acoplamento intrínseco entre \mathbf{n} e \mathbf{t} . Para $\eta > 0$, há o favorecimento de um alinhamento paralelo entre \mathbf{n} e \mathbf{t} .

Já foi visto que o tensor de segunda ordem é decomposto em termos dos elementos de simetria; entretanto, na fase nemática *twist-bend*, é necessário acrescentar a simetria proporcionada por \mathbf{t} , então

$$L_{ij} = A_1 n_i n_j + A_2 n_i t_j + A_3 t_i n_j + A_4 t_i t_j + A_5 \delta_{ij} + A_6 n_k \varepsilon_{kij} + A_7 \delta_{ij} n_k t_k. \quad (2.3)$$

Dessa forma, surgem, com o acréscimo, quatro termos, que são combinações entre os elementos de simetria.

Na primeira seção deste capítulo algumas relações que tornaram o problema mais simples são encontradas (veja a seção 1.2.1). Primeiramente, é possível relembrar o requisito global, $f(\mathbf{n}) = f(-\mathbf{n})$, imposto pela própria molécula, que implica $A_1 = A_4 = A_5 = 0$. Além dele, é conhecido que $|\mathbf{n}| = 1$; logo $n_i n_{i,j} = 0$ e, conseqüentemente, o termo conectado a A_2 anula-se.

Assim, todos esses argumentos para podem ser usados novamente na densidade de energia elástica. O termo linear na deformação é formado por três contribuições, na forma:

$$L_{ij} n_{ij} = -\kappa_1 t_i n_j n_{i,j} + \kappa_2 n_k \varepsilon_{kij} n_{i,j} + \kappa_3 \delta_{ij} n_k t_k n_{i,j}, \quad (2.4)$$

em que as constantes foram renomeadas:

$$\kappa_1 = -A_3, \quad \kappa_2 = A_6 \quad \text{e} \quad \kappa_3 = A_7.$$

Para simplificar, outra relação conhecida é

$$n_k \varepsilon_{kij} n_{i,j} = \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}),$$

que é o termo quiral presente no estado de equilíbrio da fase colestérica.

Por outro lado, já havia sido visto que $n_j n_{i,j} = -\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}$ que, ao ser acoplado a t_i , gerará

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

Por fim, foi observado que $n_i n_i = \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}$, logo, $n_k t_k = \mathbf{n} \cdot \mathbf{t}$. Ao considerar,

$n_{i,i} = \nabla \cdot \mathbf{n}$, o último termo da Eq. (2.4) se torna

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

Como esperado, os dois novos termos são contribuições peculiares do parâmetro \mathbf{t} . Com isto, os termos lineares na deformação da densidade de energia elástica podem ser reescritos como

$$L_{ij} n_{i,j} = \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \quad (2.5)$$

e representam as contribuições espontâneas de *splay*, *twist* e *bend*, caracterizadas, respectivamente pelas constantes κ_1 , κ_2 e κ_3 .

Finalmente, no que se refere ao tensor de quarta ordem, K_{ijkl} , a energia elástica, Eq. (2.1), pode ser decomposta na forma:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk} + \mu_1 n_l n_j t_i t_k \\ &+ \nu_1 t_i t_j t_k t_l + \frac{1}{2} \nu_2 (t_i t_j \delta_{kl} + t_k t_l \delta_{ij}) + \nu_3 t_i t_k \delta_{jl} + \nu_4 t_j t_l \delta_{ik} \\ &+ \frac{1}{2} \nu_5 (t_i t_l \delta_{jk} + t_j t_k \delta_{il}) + \nu_6 t_i \varepsilon_{jkl}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dentre estes termos, alguns já foram reescritos na seção 1.2.1 na notação vetorial; são eles os termos envolvendo k_i , com $i = 5, 6, 7, 8$, contribuições usuais da densidade de energia de Frank; os demais termos são novos. Em relação ao termo associado a μ_1 , teremos:

$$n_l n_j t_i t_k n_{i,j} n_{k,l} = (t_i n_j n_{i,j})(t_k n_l n_{k,l}).$$

Note ainda que $t_i n_j n_{i,j} = -\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]$. Assim,

$$n_l n_j t_i t_k n_{i,j} n_{k,l} = [-\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2, \quad (2.7)$$

que utiliza o fato de os índices serem mudos. Do mesmo modo, o termo de ν_1 é

$$t_i t_j t_k t_l n_{i,j} n_{k,l} = (t_i t_j n_{i,j})(t_k t_l n_{k,l}),$$

no qual $t_i n_{i,j} = \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})$. Então, constata-se que $t_i t_j n_{i,j} = \mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})$, gerando

$$t_i t_j t_k t_l n_{i,j} n_{k,l} = [\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2. \quad (2.8)$$

Ainda restam diversos termos; o termo associado a ν_2 é

$$t_i t_j \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = (t_i t_j n_{i,j}) n_{k,k}.$$

Como $(t_i t_j n_{i,j}) = \mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})$ e como também $n_{k,k} = \nabla \cdot \mathbf{n}$, podemos obter:

$$t_i t_j \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = [\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})]. \quad (2.9)$$

O termo de ν_3 , que é

$$t_i t_k \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = (t_i n_{i,j})(t_k n_{k,j}),$$

pode ser reescrito na forma

$$t_i t_k \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = [\nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2, \quad (2.10)$$

pois $(t_i n_{i,j}) = \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})$. O outro termo envolve ν_4 , e é

$$t_j t_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = (t_j n_{k,j})(t_l n_{k,l}).$$

Nesse caso, como $t_j n_{k,j} = (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}$, vem

$$t_j t_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2. \quad (2.11)$$

Já com o termo de ν_5 , percebe-se que

$$t_i t_l \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = (t_i n_{i,k})(t_l n_{k,l}).$$

Como $t_i n_{i,k} = \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})$ e $t_l n_{k,l} = (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}$, podemos obter

$$t_i t_l \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = [\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]. \quad (2.12)$$

Finalmente, o último termo, ν_6 , pode ser escrito como

$$t_i \varepsilon_{jkl} n_{i,j} n_{k,l} = (t_i n_{i,j})(\varepsilon_{jkl} n_{k,l}),$$

pois, como já visto, $\varepsilon_{jkl} n_{k,l} = \nabla \times \mathbf{n}$ e $t_i n_{i,j} = \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})$. Assim, o termo relacionado a ν_6 será

$$t_i \varepsilon_{jkl} n_{i,j} n_{k,l} = \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}). \quad (2.13)$$

Por fim, a densidade total de energia livre para a fase nemática *twist-bend* pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}
f &= f_0 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \\
&+ \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
&- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \mu_1[\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
&+ \nu_1[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_2[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] + \nu_3[\nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 \\
&+ \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 + \nu_5[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}] + \nu_6\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}). \tag{2.14}
\end{aligned}$$

A densidade de energia livre (2.14) contém diversos novos termos gerados pelo novo elemento de simetria da fase. Quando $\mathbf{t} = 0$, ela reduz-se à expressão clássica de Frank, Eq. (1.11).

Ao analisar com detalhes os novos termos da Eq. (2.14), é possível identificar que ν_6 é uma contribuição de superfície. Enquanto, ν_4 é um termo que renormaliza a constante de *bend*. Além disso, a configuração da fase *twist-bend* não apresentou os termos de ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_5 , pois estes são termos que descrevem outros tipos de modulações em ordens nemáticas; por exemplo, os termos de ν_1 e ν_2 podem ser acoplados a constante K_{11} , isto é, se espera contribuições do tipo *splay* destas constantes. Mais detalhes sobre a análise destas constantes elásticas podem ser encontradas no Capítulo 4.

Para certificar que esta é a direção certa, a análise da teoria elástica da fase nemática *twist-bend*, encontrada nesta seção, deve descrever um estado estável, isto é, um estado fundamental em que o sistema corresponda a um mínimo da energia, construído utilizando os elementos de simetria presentes na fase. Isto será feito nas próximas duas subseções. Na primeira subseção, a análise de estabilidade é feita ao adotar ferramentas bastante conhecidas do cálculo em geral. Na segunda subseção, a resposta fornecida pela fenomenologia de Landau será discutida. Finalmente, o capítulo é completado com um apanhado geral das descobertas feitas por meio da extensão da teoria elástica de Frank até aqui [20].

2.2.1 Análise da Estabilidade

É possível analisar a estabilidade da fase nemática *twist-bend* por meio da Eq. (2.14). Para isto o problema é particularizado utilizando as características que definem a estrutura da fase.

O eixo z é definido como paralelo ao diretor extra \mathbf{t} , com o diretor da fase, \mathbf{n} , formando um ângulo θ com ele. No sistema de coordenadas esféricas, temos $0 \leq \theta \leq \pi/2$ e o ângulo azimutal $0 \leq \phi \leq 2\pi$. O diretor \mathbf{n} é definido como

$$\mathbf{n} = \sin\theta(z) \cos\phi(z)\mathbf{u}_x + \sin\theta(z) \sin\phi(z)\mathbf{u}_y + \cos\theta(z)\mathbf{u}_z, \quad (2.15)$$

em que \mathbf{u}_x , \mathbf{u}_y e \mathbf{u}_z são os vetores unitários cartesianos.

Note que a Eq.2.15 descreve a configuração da estrutura helicoidal correspondente a precessão do diretor \mathbf{n} em torno de eixo z , para a fase nemática *twist-bend*. Portanto, a fase é caracterizada por $\theta(z) = \theta_0$ e $\phi(z) = qz$, com q descrevendo o vetor de onda da modulação. A Fig. 2.1 é uma representação da molécula no sistema de coordenadas estudado.

Ao escolher a direção do eixo \mathbf{t} de modo que $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$, os termos lineares na deformação se tornarão:

$$\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \text{e} \quad \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) = -q \sin^2\theta_0$$

que são obviamente quantidades constantes.

Para o estado físico representado pelo diretor \mathbf{n} , Eq. (2.15), os termos usuais de Frank que não se anulam são

$$(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 = q^2 \sin^2\theta_0 \cos^2\theta_0 \quad \text{e} \quad (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 = q^2 \sin^4\theta_0,$$

já os termos conectados com ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 e ν_6 não contribuem, como pode ser constatado, porque $\mathbf{n} \cdot \mathbf{t} = \cos\theta_0$, visto que, em tais situações o operador ∇ manifesta-se; assim, tais termos se anulam nesta configuração, pois θ_0 é constante, logo independe da variável z .

Com isso, o único termo novo do tensor de quarta ordem que não se anula é o termo conectado a ν_4 :

$$[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 = q^2 \sin^2\theta_0.$$

Depois de coletar todos os termos não-nulos, a densidade de energia elástica é expressa da seguinte forma:

$$\begin{aligned} f(q, x) &= f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) - \kappa_2 qx + \frac{1}{2}K_{22}q^2x^2 \\ &+ \frac{1}{2}K_{33}q^2x(1-x) + \nu_4q^2x, \end{aligned} \quad (2.16)$$

em que $x = \sin^2\theta_0$ é um ‘parâmetro de ordem’ de transição. Se $x = 1$, $\mathbf{t} \perp \mathbf{n}$ e a Eq. (2.16) é reduzida à densidade de energia da fase colestérica com um termo adicional ligado a ν_4 .

Por outro lado, para $x < 1$ o procedimento para análise é minimizar

$f(q, x)$ em relação a x e q , tratadas como variáveis independentes. A minimização de $f(q, x)$ requer que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{q=q^*} = 0 \quad e \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x^*} = 0. \quad (2.17)$$

Um simples cálculo fornece

$$x^* = -\frac{K_{33} + 2\nu_4 \mp \kappa_2 \sqrt{(K_{33} + 2\nu_4)/\eta}}{K_{22} - K_{33}}, \quad (2.18)$$

para o ângulo do cone de \mathbf{n} com \mathbf{t} , já que θ_0 está implícito em x^* , e

$$q^* = \pm \sqrt{\frac{\eta}{K_{33} + 2\nu_4}}, \quad (2.19)$$

para o vetor de onda.

Note que, ao manipular a Eq. (2.18) com a Eq. (2.19), é possível obter o mesmo x^* , independente do sinal de q^* . Então, ambos os sinais de q^* são prováveis, o que indica a possibilidade de que a hélice rotacione para a direita ou para a esquerda. Esse resultado condiz com as observações experimentais de que ambas as quiralidades estão presentes na amostra na forma de domínios. Para a análise subsequente, sem perder a generalidade, o sinal (+) é escolhido arbitrariamente para a quiralidade.

É oportuno lembrar que o perfil do diretor associado com x^* e q^* corresponde a um mínimo na densidade de energia livre de uma amostra ilimitada na fase nemática somente se a condição para a existência de mínimos for satisfeita, ou seja

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

Para funções de mais variáveis,

$$H(x^*, q^*) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial x} & \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} \end{vmatrix},$$

é o determinante Hessiano⁴ que deve ser positivo, ou seja

$$H(x^*, q^*) = \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial x} \right\} > 0. \quad (2.20)$$

Um simples cálculo demonstra que

⁴Mais informações sobre o Hessiano podem ser encontradas no apêndice.

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x^*, q^*} = \eta \frac{K_{22} - K_{33}}{K_{33} + 2\nu_4} \geq 0 \quad (2.21)$$

e

$$H(x^*, q^*) = \kappa_2 \sqrt{\eta(K_{33} + 2\nu_4)} - \eta(K_{33} + 2\nu_4) > 0. \quad (2.22)$$

Por meio destas relações é possível investigar quais as condições são necessárias para garantir a estabilidade da fase.

A análise agora é sobre os requisitos exigidos para o estado de equilíbrio ser favorável. Note aqui que o pseudoescalar κ_2 é uma constante elástica fenomenológica, com a função de quantificar a tendência de *twist* das moléculas. Entretanto, κ_2 é diferente de zero em duas situações, como já visto na seção 1.2.2, para moléculas quirais na fase colestérica, e para moléculas aquirais que formam uma estrutura helicoidal, como o caso das moléculas *banana-shaped*, dímeros e trímeros.

Ao analisar a resposta obtida pelo determinante hessiano, nota-se a existência de um mínimo em $\kappa_2 > \sqrt{\eta(K_{33} + 2\nu_4)} = \kappa_c$. Portanto, quando os valores de κ_2 são maiores do que um valor crítico κ_c , um ponto de mínimo, a fase nemática *twist-bend* é estável. Caso contrário, $\kappa_2 < \kappa_c$, a fase nemática *twist-bend* não pode ser estabilizada. Isso significa simplesmente que aqueles materiais com $\kappa_2 < \kappa_c$ não exibem a fase *twist-bend*.

Resta ainda, o caso em que $\kappa_2 = \kappa_c$, na Eq. (2.18), e como retratado pela Fig. 1.5, $x^* = 0$, isto é, $\theta_0 = 0$, que é a fase nemática, portanto $\mathbf{t} \parallel \mathbf{n}$.

É possível constatar que dois termos desta análise se agrupam com frequência, na forma, $K_{33} + 2\nu_4$, correspondendo à nomeada constante elástica efetiva de *bend*, que como predito teoricamente e encontrado experimentalmente, é muito pequena.

Através das Eqs. (2.21) e (2.22), algumas conclusões são extraídas. A partir de q^* real, o estado fundamental estável existe se $\eta < 0$ e $K_{33} + 2\nu_4 < 0$. Neste caso, $\eta(K_{22} - K_{33})/(K_{33} + 2\nu_4) \geq 0$ quando $K_{22} > K_{33}$. O outro cenário que é plausível para a estabilidade da fase acontece se $\eta > 0$ e $K_{33} + 2\nu_4 > 0$. Novamente, $\eta(K_{22} - K_{33})/(K_{33} + 2\nu_4) \geq 0$ quando $K_{22} > K_{33}$. Assim, ambas as situações são possíveis, que implica na constante elástica de *twist* tal que $K_{22} > K_{33}$, como observado experimentalmente e confirmado por este modelo.

2.2.2 Fenomenologia de Landau

Agora, a análise pode ser voltada para um simples caso, uma expansão do tipo da expansão de Landau. É possível reescrever a densidade de energia

de forma ainda mais compacta, em outras palavras, a Eq. (2.16) torna-se

$$f(x) = f_1 - \frac{\eta}{2} + Ax + Bx^2, \quad (2.23)$$

na qual

$$A = -\bar{\kappa}_2 + \frac{\eta}{2} + \frac{\overline{K_{33}}}{2} \quad \text{e} \quad B = \frac{\Delta}{2},$$

em que a notação foi compactada, para o qual

$$\bar{\kappa}_2 = \kappa_2 q^*, \quad \overline{K_{33}} = (K_{33} + 2\nu_4)(q^*)^2 \quad \text{e} \quad \Delta = (K_{22} - K_{33})(q^*)^2.$$

Ao minimizar a Eq. (2.23), a condição de mínimo estabelece que $x = -A/(2B)$, como apresentado pela Eq. (2.18). Com isso, o estado estável corresponde a $B > 0$, isto é, $\Delta > 0$ ou $K_{22} > K_{33}$, como confirmado experimentalmente.

A fase nemática *twist-bend*, que equivale a $x \neq 0$, é energeticamente favorável somente se $A < 0$ (veja a Fig. 2.4). Assim, existe uma transição de fase entre nemática usual ($x = 0$) e uma fase nemática *twist-bend*, $x \neq 0$, em $A = 0$, isto é, quando

$$2\kappa_2 q = \eta + (K_{33} + 2\nu_4)(q^*)^2,$$

a Eq. (2.19), torna-se

$$\eta = \eta_c = \frac{\kappa_2^2}{(K_{33} + 2\nu_4)}. \quad (2.24)$$

Para esse valor crítico, o módulo do vetor de onda da fase assume o valor

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

A quantidade $A = \eta - \sqrt{\eta\eta_c}$ pode ser usado para monitorar a transição de ordem, de acordo com os valores de η . Porém, é possível concluir que uma transição de fase de segunda ordem ocorre quando $\eta = \eta_c$, se $x = \sin^2\theta_0$ é usado como parâmetro de ordem para a fase nemática *twist-bend*. O valor crítico de η separa a fase nemática usual da nemática *twist-bend*. Desta maneira, também o parâmetro η pode desempenhar um papel semelhante ao da temperatura tal que $A > 0$, para $\eta > \eta_c$, e $A < 0$, para $\eta < \eta_c$.

Enfim, a possibilidade de a constante elástica K_{33} ser negativa não é excluída, mas também não é obrigatória; em sintonia com os recentes resultados experimentais [14].

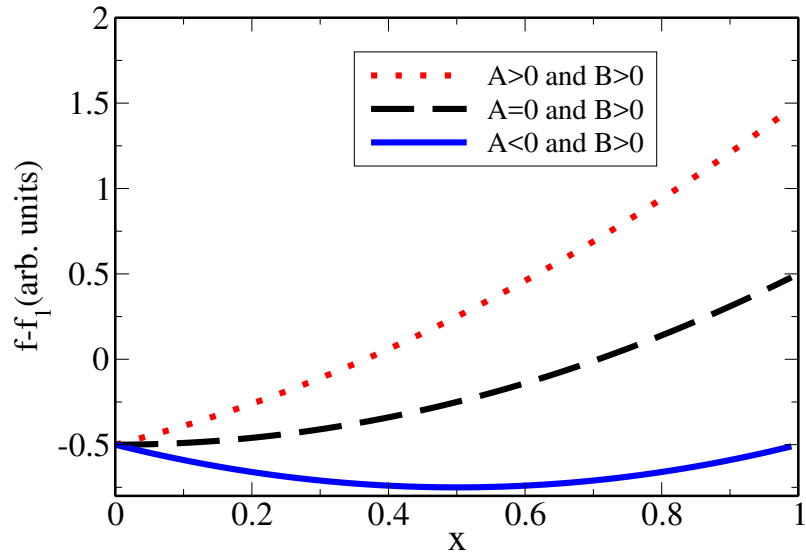


Figura 2.4: Densidade de energia elástica $F = f - f_1$ (unidades arbitrárias), dado pela Eq. (2.23), como uma função de x em três situações: (1) para $A > 0$ e $B > 0$ (linha pontilhada), (2) $A = 0$ e $B > 0$ (linha tracejada), e (3) $A < 0$ e $B > 0$ (linha sólida). Por propósitos ilustrativos $\eta > 0$ é adotado. Reprodução autorizada de [20].

Referências Bibliográficas

- [1] M. Kuboshita, Y. Matsunaga and H. Matsuzaki, *Mesomorphic Behavior of 1,2-Phenylene Bis[4-(4-alkoxybenzylidamino)benzoates*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **199**, 319 (1991).
- [2] T. Matsuda and Y. Matsunaga, *Mesomorphic Properties of 4-[3,4-Bis(4-alkoxybenzoyloxy)benzylidamino]azobenzenes and Related Compounds*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 2192 (1991).
- [3] H. Matsuzaki and Y. Matsunaga, *New mesogenic compounds with unconventional molecular structures 1,2-Phenylene and 2,3-naphthylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds*, Liq. Cryst. **14**, 105 (1993).
- [4] T. Akutagawa, Y. Matsunaga and K. Yasuhara, *Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds*, Liq. Cryst. **17**, 659 (1994).
- [5] A. Jáklí and A. Saupe, *One- and two- dimensional fluids: Properties of smectic, lamellar and columnar liquid crystals*, Taylor & Francis (2006).
- [6] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules*, J. Mater. Chem. **6**, 1231 (1996).
- [7] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe: Abstr. 16th Int. Liquid Crystal Conf., Kent, p. 126 (1996).
- [8] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Körblova and D. M. Walba, *Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules*, Science **278**, 1924-1927 (1997).
- [9] G. Pelzl, *Preliminary communication Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules*, Liq. Cryst. **26**, 135-139 (1999).

- [10] R. B. Meyer, *Les Houches Lectures (1973)*, edited by R. Balian and G. Weill (Gordon and Breach, Les Houches 1976).
- [11] I. Dozov, *On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules*, *Europhys. Lett.* **56**, 247 (2001).
- [12] R. Memmer, *Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: a computer simulation study*, *Liq. Cryst.* **29**, 483 (2002).
- [13] V. Borshch, Y. K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jakli, 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**, 1–8 (2013).
- [14] K. Adlem, M. Čopič, G. R. Luckhurst, A. Mertelj, O. Parri, R. M. Richardson, B. D. Snow, B. A. Timimi, R. P. Tuffin and D. Wilkes, *Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants*, *Phys Rev E* **88**, 022503 (2013).
- [15] D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klittnick, Y. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. Maclennan and N. A. Clark, *Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers*, *Proc Natl Acad Sci USA* **110**, 15931 (2013).
- [16] R. R. Ribeiro de Almeida, *Propriedades dielétricas em misturas de cristais líquidos com formato molecular centro-dobrado*, UTFPR AP (2017).
- [17] R. J. Mandle, *The dependency of twist-bend nematic liquid crystals on molecular structure: a progression from dimers to trimers, oligomers and polymers*, *Soft Matter* **12**, 7883-7901 (2016).
- [18] Y. Wang, G. Singh, D. M. Agra-Kooijman, M. Gao, H. K. Bisoyi, C. Xue, M. R. Fisch, S. Kumar and Q. Li, *Room temperature heliconical twist-bend nematic liquid crystals*, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, 2778 (2015).
- [19] A. Zep, S. Aya, K. Aihara, K. Ema, D. Pocięcha, K. Madrak, P. Bernatowicz, H. Takezoe, and E. Gorecka, *Multiple nematic phases observed in chiral mesogenic dimers*, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 46 (2013).
- [20] G. Barbero, L. R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, and I. Lelidis, *Elastic continuum theory: Towards understanding of the twist-bend nematic phases*, *Phys. Rev. E*, **92**, 030501 (2015).

- [21] D. Chen, M. Nakata, R. F. Shao, M. R. Tuchband, M. Shuai, U. Baumeister, W. Weissflog, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. Maclennan and N. A. Clark, *Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen*, Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., **89**, 022506 (2014).
- [22] C. Zhu, M. R. Tuchband, A. Young, M. Shuai, A. Scarbrough, D. M. Walba, J. E. Maclennan, C. Wang, A. Hexemer and N. A. Clark, *Resonant Carbon K -Edge Soft X-Ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase*, Phys. Rev. Lett, **116**, 147803 (2016).
- [23] C. Meyer, *Nematic twist-bend phase under external constraints*, Liq. Cryst., **43**, 2144-2162 (2016).
- [24] S. M. Salili, R. R. Ribeiro de Almeida, P. K. Challa, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson and A. Jakli, *Spontaneously modulated chiral nematic structures of flexible bent-core liquid crystal dimers*, Liq. Cryst., 1-8 (2016).
- [25] C. J. Yun, M. R. Vengatesan, J. K. Vij and J. K. Song, *Hierarchical elasticity of bimesogenic liquid crystals with twist-bend nematic phase*, Appl. Phys. Lett., **106**, 173102 (2015).
- [26] E. Virga, *Double-well elastic theory for twist-bend nematic phases*, Phys. Rev. E, **89**, 052502 (2014).
- [27] V. Borshch, Y. K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jakli, 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**, 1–8 (2013).
- [28] P. K. Challa, V. Borshch, O. Parri, C. T. Imrie, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich, and A. Jakli, *Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields*, Phys. Rev. E, **89**, 060501 (2014).

Capítulo 3

Efeitos de Campo Externo em Ordens Nemáticas

Cristais líquidos são o principal suporte dos dispositivos eletrópticos, pois exibem efeitos orientacionais quando submetidos a um campo externo. Por isso, estudar a influência do campo elétrico na orientação molecular é imprescindível em qualquer sistema líquido-cristalino.

Como o campo externo busca orientar o meio, não é surpreendente que a resposta orientacional das moléculas dependa da magnitude do campo externo. De fato, um campo aplicado suficientemente grande pode induzir uma transição de fase no sistema [1].

Dessa forma, podem surgir deformações durante o processo de alinhamento das moléculas. A explicação deriva da competição entre a força de ancoramento e a elasticidade do meio. Surgem então domínios, texturas, e as transições de fase [2].

Neste capítulo, a influência de um campo externo na amostra é investigada, seja ele um campo elétrico ou magnético. Cada seção apresenta o estudo de distintas fases nemáticas.

Na primeira seção, é feita a análise dos nemáticos usuais, o caso mais simples. Os resultados são os acréscimos, na densidade de energia, feitos de acordo com a influência do campo externo. Esta investigação é dividida aqui em duas subseções, uma para estudar a influência do campo elétrico e o efeito de polarização, e a outra para investigar os efeitos dos campos magnéticos aplicados.

Na segunda seção, um estudo realizado por Ping Sheng [3] é reproduzido, no qual uma transição de ordem é induzida no sistema por um campo externo, dos nemáticos quirais para os nemáticos usuais, um exemplo bem consolidado de aplicação da teoria elástica do contínuo aos nemáticos quirais.

A terceira seção é dedicada ao estudo da fase nemática *twist-bend*, na qual,

é construído o vetor de polarização flexoelétrica. Diferentemente do vetor polarização da fase nemática, a fase nemática *twist-bend* exige o acréscimo do elemento de simetria \mathbf{t} . Em seguida, a interação do campo magnético com a estrutura da fase *twist-bend* é explorada em duas situações. Na primeira, o campo é aplicado paralelamente ao eixo da hélice, \mathbf{t} , enquanto que na segunda o campo é aplicado perpendicularmente a \mathbf{t} .

3.1 Campo Externo Aplicado aos Nemáticos Usuais

Como os *displays* de cristal líquido (LCD) são construídos com base no ordenamento molecular da fase, é de crucial importância analisar como essa configuração molecular é organizada. Entender esse mecanismo é a chave para construir dispositivos de cristal líquido [4]. Por isso, é preciso compreender como a fase nemática reage a um campo externo, qual o limite em que o alinhamento torna-se transição de ordem.

Por meio destas considerações, surgiu uma expressão para a densidade de energia, agora considerando outras contribuições além da elástica, isto é, as componentes do campo elétrico \mathbf{E} , que abrange o efeito flexoelétrico, e a contribuição magnética [5], ou seja

$$f_{total} = f_{elástica} + f_{elétrica} + f_{flexoelétrica} + f_{magnética}. \quad (3.1)$$

Note que, campos externos geram contribuições na densidade de energia livre e a Eq. (3.1) retrata essas possíveis adições.

As subseções a seguir são divididas com base no tipo de campo externo aplicado à fase nemática uniforme. Primeiro, é caracterizada a contribuição elétrica, conseqüentemente surge a polarização. Em seguida, a influência do campo magnético no meio é investigada.

3.1.1 A Influência do Campo Elétrico nos Nemáticos Usuais

Ao se aplicar um campo elétrico a uma amostra nemática, surgem as contribuições das componentes do campo, $f = f(n_{i,j}, E_i)$ [1]. É possível caracterizar uma pequena região da amostra por meio de um diretor local, \mathbf{n} . Conseqüentemente, uma expansão em série de potência na densidade de energia, semelhante ao apresentado no capítulo 1, deve ser na forma:

$$f = f_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} - \frac{1}{2}\epsilon_{ij}E_iE_j - e_{ijk}n_{i,j}E_k, \quad (3.2)$$

em que alguns desse termos já são conhecidos do capítulo anterior, a parte elástica da densidade de energia. Contudo, dois novos termos, envolvendo as componentes do campo elétrico aparecem na densidade de energia total.

A contribuição elétrica na Eq. (3.2) já pode ser analisada: o quarto termo da direita é a energia dielétrica usual e o último termo desempenha o papel da polarização induzida pela distorção, isto é, a contribuição devida ao efeito flexoelétrico.

Neste ponto a decomposição é necessária. O resultado é a decomposição de um tensor simétrico com dois índices,

$$\epsilon_{ij} = \alpha n_i n_j + \beta \delta_{ij}, \quad (3.3)$$

no qual α e β são constantes a serem determinadas [1]. O traço do tensor é dado por:

$$\epsilon_{ii} = \alpha + 3\beta, \quad (3.4)$$

e

$$n_i n_j \epsilon_{ij} = \alpha + \beta. \quad (3.5)$$

E quando os materiais são uniaxiais, como é o caso dos cristais líquidos nemáticos, é admissível que o diretor, \mathbf{n} , esteja na direção do eixo cartesiano z . Já que $n_i n_j n_i n_j = 1$, $n_i n_j \delta_{i,j} = n_i n_i = 1$, e que ϵ_{ii} é o traço de ϵ_{ij} , então o tensor pode ser escrito na forma diagonal:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

Nesse caso $\epsilon_{ii} = 2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}$ e $n_i n_j \epsilon_{ij} = \epsilon_{\parallel}$, podem ser substituídos na Eq. (3.4) e na Eq. (3.5), logo

$$\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad \text{e} \quad \beta = \epsilon_{\perp},$$

em que $\epsilon_a = \alpha$, e é a chamada anisotropia dielétrica, que representa a subtração das componentes das constantes dielétricas na direção paralela, ϵ_{\parallel} , e perpendicular, ϵ_{\perp} , ao diretor local [1], respectivamente, que muitas vezes é encontrada na forma $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. Esta será a notação adotada neste trabalho. De modo que a Eq. (3.3) será

$$\epsilon_{ij} = \Delta\epsilon n_i n_j + \epsilon_{\perp} \delta_{ij},$$

que soluciona o problema das constantes α e β .

Pode-se afirmar, portanto, que a energia dielétrica é

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\epsilon_{ij}E_iE_j &= \frac{1}{2}\Delta\epsilon n_in_jE_iE_j + \frac{1}{2}\epsilon_{\perp}\delta_{ij}E_iE_j \\ &= \frac{1}{2}\Delta\epsilon(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})^2 + \frac{1}{2}\epsilon_{\perp}E^2,\end{aligned}$$

na qual as contribuições independentes da orientação do diretor serão ignoradas doravante [1].

No último termo da Eq. (3.2), é razoável definir que $P_k = e_{ijk}n_{i,j}$, em que P_k assume o papel da polarização induzida pela deformação. A decomposição de e_{ijk} em termos dos elementos de simetria, fornece:

$$e_{ijk} = e_1n_in_jn_k + e_2n_i\delta_{jk} + e_3n_j\delta_{ik} + e_4n_k\delta_{ij},$$

que são as componentes desse tensor. Assim,

$$P_k = (e_1n_in_jn_k + e_2n_i\delta_{jk} + e_3n_j\delta_{ik} + e_4n_k\delta_{ij})n_{i,j},$$

com $n_in_{i,j} = 0$, e verifica-se que

$$P_k = e_3n_j\delta_{ik}n_{i,j} + e_4n_k\delta_{ij}n_{i,j},$$

no qual $n_k\delta_{ij}n_{i,j} = \mathbf{n}\nabla\cdot\mathbf{n}$ e $n_j\delta_{ij}n_{i,j} = -\mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n}$, como identificado na seção 1.2.1, na densidade de energia livre dos nemáticos usuais. É possível obter

$$\mathbf{P} = e_4\mathbf{n}\nabla\cdot\mathbf{n} - e_3\mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n},$$

em que e_3 e e_4 são os chamados coeficientes flexoelétricos e \mathbf{P} é a polarização flexoelétrica.

Como $P_kE_k = \mathbf{P}\cdot\mathbf{E}$, então, a densidade de energia livre quando o material é submetido a um campo elétrico \mathbf{E} se torna

$$\begin{aligned}f &= f_0 + \kappa_2[\mathbf{n}\cdot(\nabla\times\mathbf{n})] + \frac{1}{2}K_{11}[\nabla\cdot\mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n}\cdot(\nabla\times\mathbf{n})]^2 \\ &+ \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n}]^2 - (K_{22} + K_{24})\nabla\cdot(\mathbf{n}\nabla\cdot\mathbf{n} + \mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n}) \\ &- \frac{1}{2}\Delta\epsilon(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})^2 - \mathbf{P}\cdot\mathbf{E}.\end{aligned}\tag{3.6}$$

O próximo passo é considerar a relação entre o material e o campo magnético

H. Na subsecção seguinte, a contribuição magnética na densidade de energia é investigada.

3.1.2 A Influência do Campo Magnético nos Nemáticos Usuais

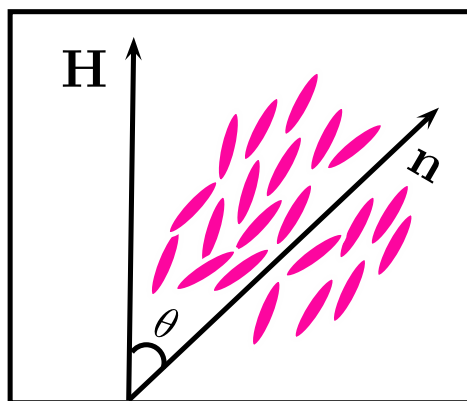


Figura 3.1: Representação esquemática do acoplamento do campo magnético com o diretor local.

Diferentemente da seção 3.1.1, a análise a seguir será mais física que matemática. O resultado é o mesmo em ambas as situações, ou seja, a contribuição resultante é a mesma se o tensor for decomposto utilizando elementos de simetria.

Assim, para a análise física do problema um fato é essencial, o ângulo entre o eixo da molécula e o campo \mathbf{H} , visto na Fig. 3.1, claramente exprime uma dependência entre campo e a estrutura da fase [2].

Note que a resposta do material em relação ao campo magnético aplicado é similar ao observado no caso do campo elétrico, só que sem a contribuição da polarização; isto decorre da interação magnética fraca entre as moléculas.

A presença de um campo magnético pode induzir dipolos em amostras de materiais diamagnéticos. Esse estado é caracterizado pelo momento de dipolo magnético \mathbf{M} . Por isso, a magnetização é proporcional ao campo magnético, isto é

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H},$$

na qual χ é a chamada susceptibilidade magnética [6].

A Fig. 3.1 retrata a interação entre o campo magnético e o diretor \mathbf{n} , por intermédio dela é possível expressar a susceptibilidade em termos de χ_{\parallel} , susceptibilidade paralela ao diretor, e χ_{\perp} , susceptibilidade perpendicular ao diretor [6]. De modo que a magnetização é do tipo

$$\begin{aligned} M_{\parallel} &= H\chi_{\parallel} \cos \theta \\ M_{\perp} &= H\chi_{\perp} \sin \theta. \end{aligned}$$

Quando a influência da densidade de energia livre para todos os dipolos induzidos é considerada:

$$\begin{aligned} f_{magnética} &= - \int_0^H H' dM = - \int_0^H H' \chi dH' \\ &= \int_0^H (-M_{\perp} \sin \theta - M_{\parallel} \cos \theta) dH' \\ &= - \int_0^H H' (\chi_{\perp} \sin^2 \theta + \chi_{\parallel} \cos^2 \theta) dH', \end{aligned}$$

em que H' é uma variável muda¹.

Se a medida da anisotropia² local é $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, então

$$f_{magnética} = - \frac{H^2}{2} (\chi_{\perp} + \Delta\chi \cos^2 \theta),$$

em que $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, isto é, a anisotropia magnética é positiva ($\Delta\chi > 0$).

O segundo termo representa a orientação do diretor no campo magnético; o primeiro termo é descartado porque não varia espacialmente [3], isto é, não depende do diretor. Assim, a contribuição do campo na densidade de energia livre é

$$f_{magnética} = - \frac{\Delta\chi}{2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2.$$

Desta forma, a densidade de energia elástica para os nemáticos usuais com a interação entre o material e o campo magnético, é

¹ A variável muda H' foi utilizada para distinguir o integrando do extremo de integração.

² A anisotropia magnética também é definida como $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$.

$$\begin{aligned}
 f &= f_0 + \kappa_2[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})] + \frac{1}{2}K_{11}[\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
 &+ \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) \\
 &- \frac{1}{2}\Delta\chi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Nas seções seguintes serão abordadas algumas aplicações em mesofases com estruturas helicoidais.

3.2 Campo Externo Aplicado Perpendicular ao Eixo da Hélice nos Nemáticos Quirais

Uma aplicação importante é o efeito do campo externo em cristais líquidos colestéricos. Por isso, esta seção é dedicada à análise feita em [3]. Em que uma amostra ilimitada, na fase colestérica, é sujeita a um campo magnético que ordena o sistema e, portanto, conduz a amostra à fase nemática uniforme. Isto é, a transição é aqui induzida por um campo magnético.

Antes de mais nada, o sistema é composto de moléculas bastões, caracterizadas pelo diretor \mathbf{n} , organizado de modo a formar uma estrutura helicoidal, que é característico da fase colestérica. Se o eixo da hélice está posicionado na direção do eixo z , é possível utilizar a Fig. 1.5 como referência ao posicionamento da molécula.

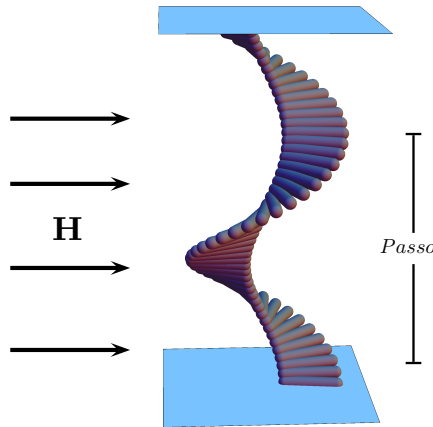


Figura 3.2: Representação esquemática da fase nemática quiral sob a influência de um campo magnético \mathbf{H} .

Para minimizar as contribuições na energia livre, um campo magnético \mathbf{H} é aplicado, ao invés de um campo elétrico³. Conforme observado anteriormente, a Eq. (3.7) contará com apenas duas contribuições, isto é

$$f_{total} = f_{elástica} + f_{magnética}.$$

Inicialmente, a amostra está estabilizada na fase nemática quirál. Quando sujeito à influência de um campo magnético \mathbf{H} , com direção perpendicular à direção do eixo da hélice, o meio passa por um processo de ordenamento. Note ainda que, neste sistema de coordenadas, a posição da molécula varia apenas na direção do eixo cartesiano z . A Fig. 3.2 retrata este fato.

A análise envolve um nemático quirál, a densidade de energia livre que descreve a amostra é a mesma vista na seção 1.2.2, assim

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \frac{1}{2}K_{11} [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2}K_{22} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 \\ &+ \frac{1}{2}K_{33} [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 - \frac{1}{2}\Delta\chi [\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}]^2. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Esta análise ignora os efeitos de superfície, a amostra é ilimitada, então anular a constante de *saddle-splay* é oportuno. Além disso, o objetivo é observar o limite a partir do qual o campo magnético induz uma transição de fase. Assim, o efeito flexoelétrico proveniente da influência de um campo elétrico não será considerado, apenas os efeitos relacionados ao campo magnético.

Como observado por meio da Fig. 1.5, θ é o ângulo que a molécula faz com o eixo uniforme z . E já que a molécula varia posicionalmente ao longo da direção do eixo z , é esperado que θ seja função de z , ou seja, $\theta = \theta(z)$. Por isso, um possível diretor deste nemático quirál é do tipo

$$\mathbf{n} = [\cos \theta(z), \text{sen}\theta(z), 0],$$

assim, com esta configuração do diretor a, Eq. (3.8) se torna

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{22} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 - \frac{\Delta\chi}{K_{22}} H^2 \text{sen}^2\theta. \quad (3.9)$$

Como a energia livre total do sistema é definida na forma

$$F = \int f d^3r,$$

³Ao considerar o efeito de um campo elétrico é preciso acrescentar a contribuição proveniente da polarização, utilizar o campo magnético é mais simples.

a energia livre do sistema sobre um período da hélice, λ , com amostra de área A no plano xy^4 , pode também ser escrita como:

$$\frac{F(\lambda)}{A} = \frac{K_{22}}{2} \int_0^\lambda dz \left[\left(|\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})| - \frac{\pi}{\lambda_0} \right)^2 - \frac{\Delta\chi}{K_{22}} H^2 \sin^2\theta \right], \quad (3.10)$$

em que $q_0 = \pi/\lambda_0$ é a quiralidade, e λ_0 é o passo da hélice do colestérico na ausência do campo. Existe ainda, na expressão acima, um módulo envolvendo o termo de *twist*, que garante o valor absoluto do pseudoescalar, isto é, não é preciso se preocupar com o sinal. Nesta situação é admissível reescrever que

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} = \frac{d\theta(z)}{dz},$$

pois, $\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} = [\cos^2\theta + \sin^2\theta]d\theta/dz$ é facilmente identificado. Se esta notação é utilizada na Eq. (3.10), então ela se torna

$$\frac{F(\lambda)}{A} = \frac{K_{22}}{2} \int_0^\lambda dz \left[\left(\frac{d\theta}{dz} - \frac{\pi}{\lambda_0} \right)^2 - \frac{\Delta\chi H^2 \sin^2\theta}{K_{22}} \right]. \quad (3.11)$$

Agora, é oportuno minimizar a Eq. (3.11), isto é, encontrar os valores para os quais a energia do sistema é mínima, ou seja, o ponto em que o estado é estável. Por isso, a Equação de Euler-Lagrange que é definida como:

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0, \quad (3.12)$$

é a ferramenta mais viável, ela conduz a condição necessária para a estabilidade da fase. Alguns cálculos simples utilizando a densidade de energia livre conduzem à expressão:

$$\frac{K_{22}}{\Delta\chi H^2} \frac{d^2\theta}{dz^2} + \sin\theta \cos\theta = 0.$$

Note que, $K_{22}/(\Delta\chi H^2)$ tem dimensão de comprimento ao quadrado; por isto, é possível definir que

$$\xi_M = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}},$$

em que ξ_M é o comprimento de coerência magnético mede o alcance da influência do campo magnético. Assim, a Eq. (3.12) gera

⁴O posicionamento da hélice define um plano cartesiano constante.

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} = -\frac{1}{\xi_M^2} \sin\theta \cos\theta, \quad (3.13)$$

note que esta é uma derivada total, ou seja, a dependência está unicamente em z , por isso

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \quad \text{e} \quad \sin\theta \cos\theta = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} (\sin^2\theta),$$

de tal forma que é possível reescrever a Eq. (3.13) como

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \frac{1}{\xi_M^2} \frac{d}{dz} (\sin^2\theta) = 0,$$

isto é,

$$\frac{d}{dz} \left[\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \frac{1}{\xi_M^2} \sin^2\theta \right] = 0. \quad (3.14)$$

A primeira integral da Eq. (3.14) é

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = -\frac{1}{\xi_M^2} \sin^2\theta + \text{const.} \quad (3.15)$$

Por simplicidade, a Eq.(3.15) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \frac{1}{\xi_M^2} \left(\frac{1}{k^2} - \sin^2\theta \right),$$

em que k é uma constante de integração. Com isto, obtemos

$$\frac{d\theta}{dz} = \pm \frac{1}{k \xi_M} \sqrt{1 - k^2 \sin^2\theta}. \quad (3.16)$$

A ambiguidade de sinais apresentada na Eq.(3.16) indica a possibilidade da hélice rotacionar em dois sentidos diferentes na fase colestérica. E como ambos os sinais são equivalentes, escolher $+$ ou $-$ é indiferente, por este motivo, daqui em diante será utilizado o sinal $+$.

O período da hélice pode ser definido como

$$\lambda = \int_0^\lambda dz. \quad (3.17)$$

A expressão $d\theta/dz$ mostra o comportamento da molécula, quando sujeita à influência de um campo magnético ao longo da hélice. Assim, que o período

pode ser reescrito como:

$$\lambda = \int_0^\lambda dz \frac{d\theta}{dz} \frac{dz}{d\theta} = \int_0^\pi d\theta \frac{dz}{d\theta}.$$

Usando a Eq. (3.16), que representa a condição de estabilidade, oriunda da Equação de Euler-Lagrange, permite escrever

$$\lambda = 2k\xi_M \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \text{sen}^2\theta}}, \quad (3.18)$$

ou, ainda,

$$\lambda = 2k\xi_M E_1(k), \quad (3.19)$$

com

$$E_1(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \text{sen}^2\theta}},$$

que é uma integral elíptica de primeira espécie.

O próximo passo é encontrar o comportamento de k^2 . Primeiro, é interessante definir

$$g = \frac{2F(\lambda)}{q_0^2 K_{22} A \lambda} \quad (3.20)$$

tem dimensão de densidade de energia livre.

A Eq. (3.11) pode ser substituída em g , que pode ser reescrita na forma

$$\begin{aligned} g &= \frac{1}{\lambda q_0^2} \int_0^\lambda dz \left[\left(\frac{d\theta}{dz} - q_0 \right)^2 - \frac{1}{\xi_M^2} \text{sen}^2\theta \right] \\ &= \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda dz \left[\frac{1}{q_0^2} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + 1 - \frac{2}{q_0} \frac{d\theta}{dz} - \frac{1}{q_0^2 \xi_M^2} \text{sen}^2\theta \right], \end{aligned}$$

que torna possível inserir a Eq. (3.16). Por isso

$$g = 1 - \frac{2\pi}{q_0 \lambda} + \frac{1}{q_0^2 \lambda k \xi_M} \int_0^\pi \sqrt{1 - k^2 \text{sen}^2\theta} d\theta - \frac{1}{\lambda q_0^2 \xi_M^2} \int_0^\lambda \text{sen}^2\theta dz,$$

note que a variável de integração do segundo e do terceiro termo da direita foi modificada, por simplicidade. Resta o último termo de g , que é

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\lambda q_0^2 \xi_M^2} \int_0^\lambda \sin^2 \theta dz &= -\frac{1}{\lambda q_0^2 \xi_M^2} \int_0^\lambda \left[\frac{1}{k^2} - \xi_M \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right] dz \\ &= -\frac{1}{k^2 q_0^2 \xi_M^2} + \frac{1}{q_0^2 \lambda k \xi_M} \int_0^\pi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta, \end{aligned}$$

em que usamos $\sin^2 \theta = (1/k^2) - \xi_M^2 (d\theta/dz)^2$, expressão obtida por meio da Eq. (3.16). Então, g pode ser reescrita finalmente como

$$g = 1 - \frac{2\pi}{\lambda q_0} - \frac{1}{k^2 q_0^2 \xi_M^2} + \frac{2}{k \lambda \xi_M q_0^2} \int_0^\pi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta. \quad (3.21)$$

Por intermédio da Eq. (3.21), é possível encontrar a constante de integração k em função de H . Para isto, minimiza-se g em relação a k^2 , isto é, calcula-se $dg/dk^2 = 0$. Teremos:

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dk^2} &= \frac{dg}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dk^2} \\ &= \frac{d\lambda}{dk^2} \left[\frac{2\pi}{q_0 \lambda^2} - \frac{2}{k \lambda^2 \xi_M q_0^2} \int_0^\pi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta \right] = 0. \end{aligned}$$

Já que $d\lambda/dk^2 \neq 0$, então deve valer a expressão

$$\pi - \frac{1}{k \xi_M q_0} \int_0^\pi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta = 0$$

que pode ser escrita na forma

$$\xi_M q_0 = \frac{\pi}{H \lambda_0} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta \chi}} = \frac{2}{k \pi} \int_0^\pi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta,$$

no qual foram utilizadas as definições do comprimento de coerência magnético e do passo natural do colestérico. Com esse intervalo de integração⁵ é possível obter

$$\xi_M q_0 = \frac{2}{k \pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta,$$

⁵Uma propriedade de integração é utilizada, mais informações podem ser encontradas no apêndice.

que pode ser reescrito como

$$\xi_M q_0 = \frac{2}{k\pi} E_2(k), \quad (3.22)$$

em que

$$E_2(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \theta} d\theta,$$

é a integral elíptica de segunda espécie.

A Eq. (3.19) pode ser escrita como $\xi_M = \lambda/(2kE_1(k))$. De modo que a Eq. (3.22) se tornará

$$\frac{\lambda\pi}{2kE_1(k)\lambda_0} = \frac{2E_2(k)}{k\pi}.$$

Usando $q_0 = \pi/\lambda_0$, vem

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi^2} E_1(k) E_2(k).$$

Como $E_1(k)$ é uma integral elíptica conhecida, é trivial perceber que em $k = 1$ ela diverge. Assim, na Eq. (3.22), o ponto divergente gerará,

$$\frac{\xi_M \pi}{\lambda_0} = \frac{2}{\pi} E_2(1),$$

no qual⁶ $E_2(1) = 1$ e $\xi_M = \sqrt{K_{22}}/(H\sqrt{\Delta\chi})$. Portanto,

$$\frac{1}{H} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} = \frac{2\lambda_0}{\pi^2},$$

que pode definir um campo crítico, pois esse resultado é obtido no limite em que a fase colestérica atinge o limiar da transição. Como $E_1(1)$ diverge neste intervalo de integração, a Eq. (3.19) apresenta um período infinito, ou seja, o passo do colestérico tornar-se-ia infinito. Um passo infinito caracteriza a fase nemática. Então, foi encontrado um campo magnético a partir do qual a fase colestérica transita para a fase nemática, quer dizer

$$H_c = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}}. \quad (3.23)$$

Note ainda que, ao substituir o campo magnético por um campo elétrico [3],

⁶Detalhes no apêndice.

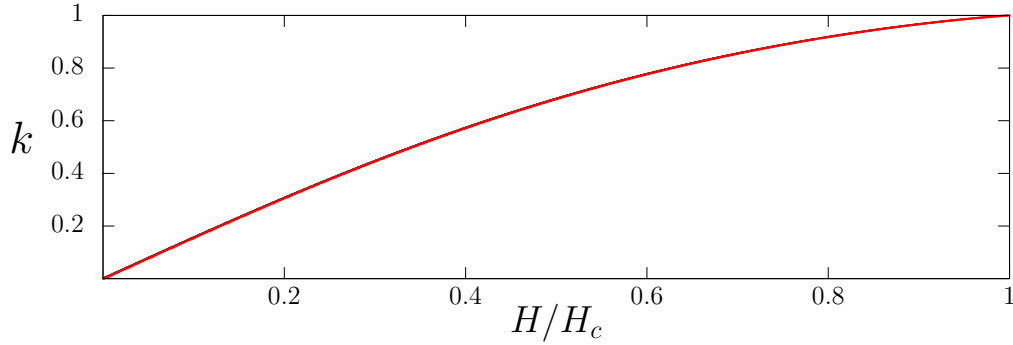


Figura 3.3: Gráfico do campo magnético reduzido (H/H_c) em função da constante de integração. Note que k é plotado no intervalo de 0 a 1, e em $k = 1$ como esperado, ocorre a transição de fase.

desconsiderando a polarização, o campo elétrico crítico será:

$$E_c = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \sqrt{\frac{4\pi K_{22}}{\Delta\epsilon}}.$$

Um método para analisar esse resultado é conectar a Eq. (3.22) com a Eq. (3.23). Então, surge uma relação do tipo

$$\frac{H_c}{H} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \frac{2\lambda_0}{\pi^2 k} \sqrt{\frac{\Delta\chi}{K_{22}}} E_2(k). \quad (3.24)$$

Ao ser simplificada a Eq. (3.24) assume a forma:

$$\frac{H_c}{H} = \frac{1}{k} E_2(k). \quad (3.25)$$

Para o caso em que $H > H_c$, essa equação não possui solução⁷. O outro caso possível é se $H < H_c$, que é a parte em que o campo apenas perturba a amostra, ele não é grande o suficiente para possibilitar a transição de fase.

Existe uma última possibilidade, o caso de $H = H_c$, que ocorre somente quando $k = 1$, esse é o ponto em que a transição de ordem acontece. Assim, a fase colestérica é transformada na fase nemática por meio de um campo magnético. A Fig. 3.3 mostra o intervalo em que a Eq. (3.25) possui solução.

⁷Note que $E_2(k)$ é uma integral elíptica.

3.3 Campo Externo Aplicado a Fase Nemática *Twist-Bend*

Na seção 2.2 um modelo elástico foi construído para a fase nemática *twist-bend* [7]. Agora, é necessário analisar a contribuição do campo externo. O objetivo desta seção é, então, investigar uma aplicação imediata do modelo de energia livre proposto no capítulo 2, em que a influência do campo externo será investigada por meio das contribuições adicionais na densidade de energia livre. Contudo, como visto no capítulo 2, esta fase requer um novo parâmetro de simetria, o eixo \mathbf{t} . Então, é natural considerar a existência de contribuições diferentes daquelas encontradas em nemáticos usuais.

As possíveis contribuições na densidade de energia total são

$$f_{total} = f_{elástica} + f_{elétrica} + f_{flexoelétrica} + f_{magnética}.$$

Antes da análise propriamente dita do campo externo aplicado efetivamente a fase nemática *twist-bend*, é preciso observar que a densidade de energia elástica total, do capítulo 2 Eq. (2.14), engloba termos que não contribuem para a fase nemática *twist-bend*, pois o parâmetro de simetria \mathbf{t} pode abranger diversas fases. A configuração do diretor da fase nemática *twist-bend* permite reescrever a densidade de energia elástica da fase *twist-bend* unicamente como

$$f_{elástica} = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2, \quad (3.26)$$

em que $f_1 = f_0 - (1/2)K_{22}q_0^2$, com f_1 constante, e $q_0 = \kappa_2/K_{22}$, vetor de onda da fase colestérica.

Com a configuração do diretor da fase nemática *twist-bend*, é possível reescrever a contribuição elástica na forma

$$f_{elástica} = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1 - x) + \frac{1}{2}K_{22}(qx - q_0)^2 - \frac{1}{2}K_{33}q^2(x^2 - xb_0) \quad (3.27)$$

na qual $b_0 = (1 + 2\nu_4/K_{33})$ é definido e, como visto anteriormente, $x = \text{sen}^2\theta_0$ e $\phi = qz$. Com estas definições a análise da estabilidade [7] pode sofrer alterações. Note que os valores que minimizam a densidade de energia elástica, são

$$\begin{aligned}
 x^* &= -\frac{b_0 K_{33} \mp K_{22} q_0 \sqrt{b_0 K_{33} / \eta}}{K_{22} - K_{33}} \quad \text{e} \\
 q^* &= \pm \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{b_0 K_{33}}},
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

assim,

$$x^* = \frac{K_{22} q_0 / q^* - b_0 K_{33}}{K_{22} - K_{33}}. \tag{3.29}$$

A partir desse conceito, alguns cenários são possíveis. Primeiro, se $x^* = 1$, ocorre a fase colestérica⁸, que implica em $q^* = q_0$ somente se $b_0 = 1$. A segunda possibilidade é se $x = 0$, a fase nemática⁹ é esperada, ainda com $b_0 = 1$ e agora $q_{tp}^* = K_{22} q_0 / K_{33}$, que corresponde ao transiente planar, ou seja, o vetor de onda após a transição da fase nemática para a colestérica. Enfim, se $b_0 \neq 1$, então $x^* = 1 - 2\nu_4 / (K_{22} - K_{33})$, quando $q^* = q_0$.

Dessa forma, a densidade de energia livre para a fase nemática *twist-bend* [7] foi reescrita com os parâmetro q_0 e b_0 que são utilizados aqui para melhorar a visualização dos resultados.

Finalmente, é possível observar as contribuições do campo externo na fase nemática *twist-bend*. Nesta perspectiva, esta seção é dividida em três subseções. A primeira, é basicamente para determinar a contribuição do campo elétrico na fase nemática *twist-bend* [8], que inclui, além da contribuição padrão dos nemáticos usuais, a contribuição do parâmetro \mathbf{t} , veja a seção 3.1.1. Já na subseção seguinte, será analisado o comportamento da estrutura da fase quando sujeita a um campo magnético paralelo ao eixo da hélice [8]. A última subseção é um estudo do efeito do campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice, quando o ângulo do cone¹⁰ é constante.

3.3.1 A Influência do Campo Elétrico na Fase Nemática *Twist-Bend*

Como dissemos anteriormente, entender o efeito do campo externo em meios líquido-cristalinos é extremamente relevante pois o ordenamento mo-

⁸ $x^* = 1$ implica em $\sin\theta_0 = 1$, ou seja, $\theta_0 = m\pi/2$, com m inteiro, e o direto \mathbf{n} é perpendicular ao eixo da hélice \mathbf{t} , portanto trata-se da fase colestérica.

⁹ $x^* = 0$ implica em $\sin\theta_0 = 0$, ou seja, $\theta_0 = n\pi$, em que n é um número natural, e o direto \mathbf{n} é paralelo ao eixo da hélice \mathbf{t} , portanto trata-se da fase nemática.

¹⁰O ângulo θ_0 é conhecido como ângulo do cone.

lecular da fase é fundamental nas aplicações práticas. Contudo, são poucos os estudos destes efeitos na fase nemática *twist-bend*. Por isso, é necessário desenvolver um modelo que descreva os fenômenos observados experimentalmente e, então, esclarecer a existência da deformação *twist-bend* encontrada no estado fundamental.

Assim, quando um campo elétrico é aplicado à fase nemática *twist-bend*, a densidade de energia livre total conta com as seguintes contribuições:

$$f_{total} = f_{elástica} + f_{elétrica} + f_{flexoelétrica},$$

que, de modo semelhante ao que é feito com os nemáticos usuais, são expandidas em série de potência; assim,

$$f = f_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} - \frac{1}{2}\epsilon_{ij}E_iE_j - \lambda_{ijk}n_{i,j}E_k. \quad (3.30)$$

Alguns termos da Eq. (3.30) já foram considerados. São eles os três primeiros termos da densidade de energia elástica¹¹. O quarto termo representa o acoplamento entre o campo elétrico e o diretor, e o último termo é a contribuição da polarização.

Agora, o objetivo é encontrar as modificações necessárias na teoria do contínuo, quando um campo elétrico influencia à fase nemática *twist-bend*. Assim, é necessário estudar as contribuições do eixo adicional, \mathbf{t} , de modo que a polarização deve ser decomposta novamente, com o acréscimo das componentes de \mathbf{t} .

O fato de a polarização ser nula quando o estado é não distorcido faz com que o estado distorcido seja o único relevante. A polarização que surge é proporcional às distorções do meio, e

$$P_i = \lambda_{ijk}n_{i,j}, \quad (3.31)$$

no qual λ_{ijk} é um tensor nomeado flexoelétrico, como foi discutido previamente na seção 3.1.1.

Antes do parâmetro \mathbf{t} , o tensor flexoelétrico era formado apenas pela contribuição de e_{ijk} . Agora, há uma nova contribuição

$$\lambda_{ijk} = e_{ijk} + \beta_1 t_i t_k n_j + \beta_2 t_j t_k n_i + \beta_3 t_i t_j n_k,$$

em que $e_{ijk} = e_1 n_i n_j n_k + e_2 n_i \delta_{jk} + e_3 n_j \delta_{ik} + e_4 n_k \delta_{ij}$. Esta decomposição é semelhante à feita para os tensores elásticos, isto é, por meio de argumentos de simetria que compõem a fase, pode-se escrever

¹¹Veja a seção 1.2.1

$$\begin{aligned}
 P_i &= e_1 n_i n_j n_k n_{i,j} + e_2 n_i \delta_{jk} n_{i,j} + e_3 n_j \delta_{ik} n_{i,j} + e_4 n_k \delta_{ij} n_{i,j} \\
 &+ \beta_1 t_i t_k n_j n_{i,j} + \beta_2 t_j t_k n_i n_{i,j} + \beta_3 t_i t_j n_k n_{i,j}.
 \end{aligned}$$

Parte desta expressão foi identificada na seção 3.1.1. Restam os termos que envolvem β_i , com $i = 1, 2, 3$, também conhecidos como coeficientes flexoelétricos que estão relacionados ao eixo adicional.

Algumas propriedades fundamentais dos nemáticos, como $n_i n_i = 1$ e $n_i n_{i,j} = 0$, facilitam esta etapa. A consequência é $\beta_2 = 0$. E, como já identificado, $t_i n_j n_{i,j} = -\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]$. Portanto,

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

Foi visto ainda que $t_j t_i n_{i,j} = \mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})$; então

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

Ao reunir estes fatos, é possível obter a polarização flexoelétrica total para à fase nemática *twist-bend*, que é conectada ao tensor λ_{ijk} por meio da Eq. (3.31). Assim,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} &= e_{11} \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) - e_{33} \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) \\
 &- \beta_1 \mathbf{t} \{ \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] \} + \beta_3 \mathbf{n} [\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})].
 \end{aligned}$$

Consequentemente, existem quatro coeficientes flexoelétricos para a fase nemática *twist-bend*. Dois deles são novas contribuições decorrentes da existência do eixo \mathbf{t} . Entretanto, da definição do diretor, Eq. (2.15), na configuração da fase nemática *twist-bend* e do diretor adicional, $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$, decorre que

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

ou seja, irão anular-se as componentes da polarização flexoelétrica que estão relacionadas a \mathbf{t} . Assim, não existem contribuições adicionais desse parâmetro na fase nemática *twist-bend*. Apenas as usuais serão mantidas, isto é

$$\mathbf{P} = e_{33} q \sin\theta \cos\theta (\sin\phi \mathbf{u}_x - \cos\phi \mathbf{u}_y). \quad (3.32)$$

Um estudo detalhado da Eq. (3.32) revela que $\theta = 0$ implica $\mathbf{P} = \mathbf{0}$, ou seja, quando o diretor é paralelo ao eixo da hélice a polarização se anula, como é o caso da fase nemática. O mesmo ocorre se $\theta = \pi/2$, só que agora o

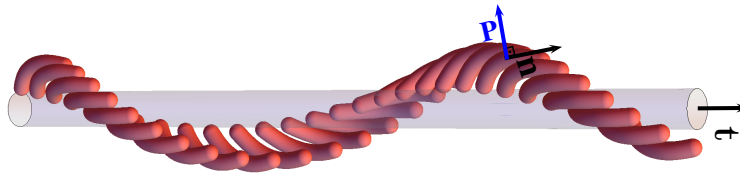


Figura 3.4: Representação esquemática da fase nemática *twist-bend* considerando a polarização.

diretor é perpendicular ao eixo da hélice, como é o caso da fase colestérica. Então, a polarização flexoelétrica é nula na fase nemática uniforme e na fase nemática quiral.

É oportuno mencionar que o diretor nemático é perpendicular à polarização na fase nemática *twist-bend*; a demonstração é simples, basta observar o produto interno de ambos, já que $\mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = 0$. Então, a polarização gira em torno da hélice, de maneira semelhante ao diretor \mathbf{n} ; a Fig. 3.4 retrata o posicionamento do vetor polarização em relação a estrutura helicoidal da fase.

Em resumo, a presença do campo elétrico na fase nemática *twist-bend* trouxe alguns resultados novos. Em particular, acrescentou duas contribuições ao termo de polarização. Contudo, foi demonstrado que no estado fundamental estes novos termos não contribuem, pois a polarização flexoelétrica é perpendicular ao diretor e gira em torno do eixo da hélice \mathbf{t} e, por isso, se anula nos limites da fase nemática e da fase colestérica.

Agora, é oportuno investigar o campo magnético, visto que a interação magnética entre as moléculas é fraca; para isso, nas próximas seções o campo será aplicado paralelamente ao eixo da hélice da fase [8] e perpendicularmente.

3.3.2 Campo Magnético Paralelo ao Eixo da Hélice

Aplicar um campo magnético à fase nemática *twist-bend* é mais simples do que aplicar um campo elétrico, pois as contribuições flexoelétricas podem dificultar a análise. Desta forma, este estudo é comparado com resultados recém publicados da fase [9], nos quais o efeito de um campo magnético elevado na fase nemática *twist-bend* é investigado. Neste trabalho [9], foi observado um deslocamento no parâmetro de transição causado pelo campo externo.

A contribuição magnética na densidade de energia total é

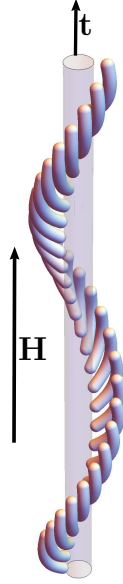


Figura 3.5: Representação esquemática da fase nemática *twist-bend* na presença de um campo magnético aplicado paralelo ao eixo da hélice.

$$f_{magnética} = -\frac{1}{2}\Delta\chi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2.$$

Se o campo magnético \mathbf{H} é paralelo ao eixo adicional, \mathbf{t} , então ele procura alinhar a molécula podendo conduzir a amostra à fase nemática.

A este respeito, é perceptível que o ângulo do cone θ_0 pode mudar ao longo da amostra devido ao campo aplicado e pode depender de z . Mas isso aumenta e muito a complexidade destes cálculos. Por isso, é conveniente tratar θ_0 como um ângulo uniforme por toda extensão da amostra.

Se $\mathbf{H} \parallel \mathbf{t}$, então $\mathbf{H} = H\mathbf{u}_z$, portanto a contribuição magnética da densidade de energia, com as características da fase nemática *twist-bend*, é

$$f_{magnética} = -\frac{1}{2}\Delta\chi H^2(1 - x),$$

no qual $\cos^2 \theta_0 = 1 - x$, pois o parâmetro $x = \sin^2 \theta_0$ é mantido. Neste caso, a densidade de energia total é

$$\begin{aligned} f_{total} &= f_1 - \frac{1}{2}\eta(1 - x) + \frac{1}{2}K_{22}(qx - q_0)^2 \\ &\quad - \frac{1}{2}K_{33}q^2(x^2 - xb_0) - \frac{1}{2}\Delta\chi H^2(1 - x). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Similarmente ao que foi feito na subseção 2.2.1, a densidade de energia total é agora minimizada [7], ou seja, encontrar o estado de equilíbrio com a contribuição do campo magnético requer que

$$\frac{\partial f_{total}}{\partial x} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f_{total}}{\partial \phi} = 0,$$

em que $\phi = qz$. Esta minimização fornece

$$x^*(\eta) = -\frac{b_0 K_{33} \mp K_{22} q_0 \sqrt{\frac{b_0 K_{33}}{\eta + \Delta\chi H^2}}}{K_{22} - K_{33}} \quad \text{e} \quad q^*(\eta) = \pm \frac{\sqrt{\eta + \Delta\chi H^2}}{\sqrt{b_0 K_{33}}}. \quad (3.34)$$

O estado de equilíbrio é então representado por $x^*(\eta)$ e $q^*(\eta)$, que considera o efeito de um campo magnético H .

Outra forma de investigar a estabilidade da fase, é por meio da análise fenomenológica de Landau, isto é, reescrevendo a Eq. (3.33) no formato polinomial. Dessa forma,

$$f(x) = f_0 - \frac{\eta}{2} \Delta\chi H^2 + Ax + Bx^2, \quad (3.35)$$

no qual

$$A = -K_{22} q_0 q^*(\eta) + \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta\chi H^2}{2} + \frac{K_{33} b_0 q^{*2}(\eta)}{2},$$

e

$$B = \frac{(K_{22} - K_{33})}{2} q^*(\eta)^2. \quad (3.36)$$

Na fase nemática *twist-bend*, $x \neq 0$. Então, uma análise da Eq. (3.35) demonstra que se $A < 0$, a fase é energeticamente favorecida. Contudo, se $A = 0$, pode ocorrer uma transição de fase de segunda ordem¹² entre a fase nemática usual e a fase nemática *twist-bend*. No ponto de transição de fase, $A = 0$, o parâmetro de acoplamento entre o diretor \mathbf{n} e o diretor extra \mathbf{t} , η , possui dois valores críticos, são eles

$$\eta_{c1} = -\Delta\chi H^2 \quad \text{e} \quad \eta_{c2} = \eta_{c0} - \Delta\chi H^2, \quad (3.37)$$

no qual $\eta_{c0} = K_{22}^2 q_0^2 / b_0 K_{33}$ é o valor crítico na ausência de campo externo, como definido anteriormente (Veja a Eq. (2.24)).

A Fig. 3.6 retrata o comportamento da constante A , Eq. (3.35), em função

¹²É uma transição de fase contínua.

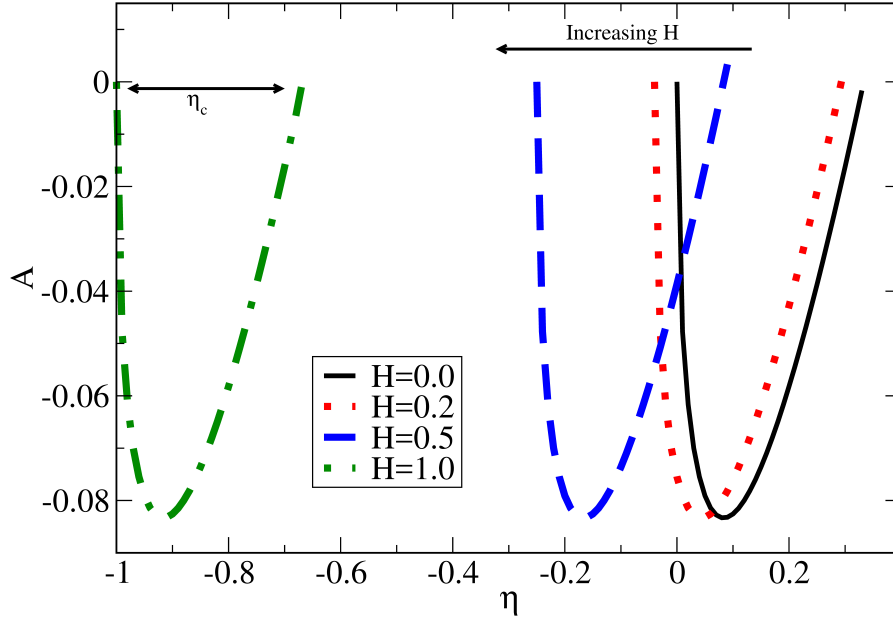


Figura 3.6: Comportamento de A versus η , para diferentes valores de campo magnético \mathbf{H} . Por simplicidade, é adotado $K_{22} = K_{33} = q_0 = 1$, $\Delta\chi = 2$ e $b_0 = 0.5$. Reprodução autorizada de [8].

do parâmetro η , para o campo magnético com diferentes intensidades. Note o deslocamento na curva para a esquerda conforme a intensidade do campo aumenta. Isto é, o campo desloca os valores do parâmetro de transição, como visto experimentalmente [9].

Ao analisar o termo de η_{c2} , é observado que o campo tem a função de deslocar o intervalo de valores para os quais a fase nemática *twist-bend* é estável. Um resultado semelhante já foi observado experimentalmente. Ao se aplicar um campo magnético, a temperatura de transição, entre a fase nemática e a nemática *twist-bend*, é deslocada [9]. Do ponto de vista elástico, desse modelo, o campo desloca o parâmetro de transição η , de maneira análoga ao que ocorre com a temperatura. Outro ponto de concordância deste modelo elástico e o resultado experimental [9] é o campo magnético, que é quadrático em ambos os casos.

Em suma, nesta subseção a investigação teórica da influência do campo magnético na fase nemática *twist-bend* foi realizada. Ao considerar a uniformidade de θ_0 , o parâmetro $x = \sin^2\theta_0$ foi mantido constante em toda a amostra. Feito isso, o principal efeito observado do campo é a renormalização do parâmetro η , exposto na Fig. 3.6. Ela associa o parâmetro de acoplamento, η , à transição de fase entre o nemático *twist-bend* e o nemático

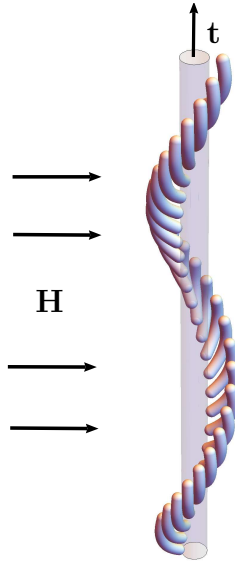


Figura 3.7: Representação esquemática da fase nemática *twist-bend* na presença de um campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice.

usual, por meio do deslocamento gerado pelo campo magnético \mathbf{H} . Isto é, o campo modifica o acoplamento entre \mathbf{n} e \mathbf{t} , medido pelo parâmetro η , e o resultado é a alteração dos valores correspondentes à estabilidade da fase nemática *twist-bend* [8].

3.3.3 Campo Magnético Perpendicular ao Eixo da Hélice

É necessário investigar a influência do campo externo aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice, \mathbf{t} . Na seção 3.2 foi realizado um estudo de um nemático quirral na presença de um campo magnético perpendicular a direção do eixo da hélice. Foi observada a transição de fase, induzida por um campo magnético, da fase nemática quirral para a fase nemática usual [3]. Aqui, é realizada a análise da transição da fase nemática *twist-bend* para a fase nemática uniforme.

Ao se comparar a Eq. (3.9) com Eq. (3.26), notamos que três parâmetros elásticos são permitidos pela simetria do problema, são eles: (i) o termo de acoplamento, η , (ii) o termo de deformação *bend* K_{33} , e (iii) o termo de ν_4 . Contudo, o problema abordado utiliza o mesmo método empregado no estudo da transição de fase induzida pelo campo magnético em nemáticos quirrais.

Mais especificamente, um campo magnético \mathbf{H} é aplicado a um cristal

líquido na fase nemática *twist-bend*. Nesta situação, o campo é suposto na direção do eixo y , perpendicular a \mathbf{t} , aqui na direção do eixo z , ou seja, $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$. Por simplicidade, o ângulo θ_0 é considerado constante, quer dizer, θ_0 não depende de z . Trata-se de uma hipótese muito forte, que será admitida aqui como uma primeira aproximação. O objetivo é verificar se, nessas condições, há um campo crítico separando a fase *twist-bend* da fase nemática usual e determinar, para esse campo crítico, a sua dependência dos novos parâmetros elásticos característicos da fase *twist-bend*. Então, esta consideração tem a finalidade de simplesmente comparar os resultados do desenrolar da hélice induzido pelo campo magnético, da fase nemática quiral com o da fase nemática *twist-bend*. Note ainda que, os problemas na superfície são eliminados pelo fato de a amostra ser ilimitada. Portanto, nestas condições, a densidade de energia livre é

$$\begin{aligned} f(\phi', x) &= f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) + \frac{1}{2}K_{22}(\phi'x - q_0)^2 \\ &\quad - \frac{1}{2}K_{33}\phi'^2(x^2 - xb_0) - \frac{1}{2}\Delta\chi H^2 x \sin^2\phi. \end{aligned}$$

O objetivo agora é encontrar o valor para o qual a energia é mínima, quer dizer, $\phi(z)$ que minimiza a energia. Em um sistema em uma dimensão, a energia por período é

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

em que S é a área do sistema no plano cartesiano (x, y) ,

$$\gamma = 2f_1 - \eta(1-x) + K_{22}q_0^2,$$

e

$$\alpha = -K_{33}(x^2 - xb_0) + K_{22}x^2$$

são constantes elásticas efetivas. Uma alternativa para determinar o perfil para a energia mínima é fornecida pela Eq. de Euler-Lagrange, que assume a forma

$$\frac{\alpha}{x\Delta\chi H^2} \frac{d^2\phi}{dz^2} + \cos\phi \sin\phi = 0. \quad (3.38)$$

É possível notar que $\alpha/(H^2\Delta\chi x)$ tem dimensão de comprimento ao quadrado. Assim, é oportuno reescrever a Eq. (3.38) como

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{1}{\xi^2} \cos\phi \sin\phi, \quad (3.39)$$

no qual $\xi = \sqrt{\alpha}/(H\sqrt{\Delta\chi x})$, é o comprimento de coerência magnética, ou seja, a distância de propagação da influência do campo magnético no sistema, agora dependente de x . Similarmente à Eq. (3.13), a Eq. (3.39) pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dz} \left[\left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + \frac{1}{\xi^2} \sin^2\phi \right] = 0.$$

A primeira integral da Eq. (3.38) é

$$\left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 = \frac{1}{\xi^2} \left(\frac{1}{C^2} - \sin^2\phi \right),$$

em que C é uma constante de integração. Assim,

$$\frac{d\phi}{dz} = \pm \frac{1}{C\xi} \sqrt{1 - C^2 \sin^2\phi}, \quad (3.40)$$

no qual os sinais \pm são referentes aos sentidos de rotação da hélice. O período da hélice ainda é definido pela Eq. (3.17) e torna-se

$$\lambda = \int_0^\pi \frac{dz}{d\theta} d\theta,$$

que, com a utilização da Eq. (3.40), pode ser escrito como:

$$\lambda = 2C\xi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - C^2 \sin^2\phi}}.$$

Se a integral elíptica de primeira espécie for definida como

$$E_1(C) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - C^2 \sin^2\phi}},$$

então, o período será

$$\lambda = 2C\xi E_1(C). \quad (3.41)$$

Novamente, introduzimos a quantidade

$$g = \frac{2F(\lambda)}{S\lambda},$$

que tem dimensão de energia média por período, de modo que

$$g = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda dz \left[\gamma - 2K_{22}q_0x \frac{d\phi}{dz} + \alpha \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 - \frac{\alpha}{\xi^2} \text{sen}^2\phi \right].$$

Com a utilização da Eq. (3.40), é possível reescrever g como:

$$g = \gamma - \frac{2\pi K_{22}q_0x}{\lambda} + \frac{\alpha}{\lambda C \xi} \int_0^\pi d\phi \sqrt{1 - C^2 \text{sen}^2\phi} - \frac{\alpha}{\lambda \xi^2} \int_0^\lambda dz \text{sen}^2\phi.$$

É mais simples a análise separada da última integral de g , de modo que

$$\int_0^\lambda dz \text{sen}^2\phi = \frac{\lambda}{C^2} - \frac{\xi}{C} \int_0^\pi d\phi \sqrt{1 - C^2 \text{sen}^2\phi},$$

quando é utilizado $\text{sen}^2\phi = 1/C^2 - \xi^2(d\phi/dz)^2$.

Finalmente, a energia média por período g assume a forma:

$$g = \gamma - \frac{2K_{22}q_0x\pi}{\lambda} - \frac{\alpha}{C^2\xi^2} + \frac{2\alpha}{\lambda C \xi} \int_0^\pi \sqrt{1 - C^2 \text{sen}^2\phi} d\phi. \quad (3.42)$$

Para encontrar a constante de integração C , é preciso minimizar g em relação a C^2 , isto é,

$$\frac{dg}{dC^2} = \frac{dg}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dC^2} = 0.$$

Por meio desses cálculos, é possível mostrar que

$$\frac{dg}{dC^2} = \frac{d\lambda}{dC^2} \left[\frac{2\pi K_{22}q_0x}{\lambda^2} - \frac{2\alpha}{\xi C \lambda^2} \int_0^\pi \sqrt{1 - C^2 \text{sen}^2\phi} d\phi \right] = 0,$$

que permite encontrar C em função do campo magnético. Já que $d\lambda/dC^2 \neq 0$ sempre, então

$$\pi K_{22}q_0x - \frac{\alpha}{\xi C} \int_0^\pi \sqrt{1 - C^2 \text{sen}^2\phi} d\phi = 0. \quad (3.43)$$

Ao definir a integral elíptica de segunda espécie, como

$$E_2(C) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - C^2 \text{sen}^2\phi} d\phi,$$

então é oportuno reescrever a Eq. (3.43) na forma

$$\xi = \frac{2\alpha}{\pi K_{22} q_0 x C} E_2(C),$$

ou ainda, em função do campo magnético

$$\frac{C}{E_2(C)} = \frac{2H}{\pi K_{22} q_0} \sqrt{\frac{\alpha \Delta\chi}{x}}. \quad (3.44)$$

Definir um campo magnético crítico é agora possível. Ao se considerar o limite em que o período tende ao infinito, pode ocorrer uma transição de fase da fase nemática *twist-bend* para a fase nemática uniforme. O período tende ao infinito quando a função elíptica divergir, em outras palavras, quando $C = 1$. O campo magnético crítico será, então

$$H_c = \frac{\pi^2 K_{22}}{2\lambda_0} \sqrt{\frac{x}{\alpha \Delta\chi}}, \quad (3.45)$$

no qual $q_0 = \pi/\lambda_0$. De fato, o resultado da Eq. (3.45) no caso em que $x = 1$ (fase colestérica), é reduzido ao encontrado anteriormente por de Gennes [10], quando $b_0 = 1$.

Um fato curioso é o surgimento de uma fase colestérica não usual quando $b_0 \neq 1$, isto é, existe um campo crítico para $x = 1$ e $\phi = qz$. Então, nesta fase ainda resta uma deformação residual da fase nemática *twist-bend*. E a densidade de energia livre torna-se

$$f = f_1 + \frac{1}{2} K_{22} (q - q_0)^2 + \nu_4 q^2,$$

em que o vetor de onda é renormalizado pela presença de ν_4 . Isto é,

$$q = \frac{q_0 K_{22}}{K_{22} + 2\nu_4}.$$

A inserção do campo crítico na Eq. (3.44) gera

$$\frac{H}{H_c} = \frac{C}{E_2(C)}. \quad (3.46)$$

Quando $H > H_c$, a Eq. (3.46) não tem solução. Enquanto que se $H < H_c$, então C varia de 0 a 1. E, finalmente, o caso em que $H = H_c$ é o ponto de transição de fase.

Portanto, o período, sob influência de um campo magnético é analisado ao substituir a Eq. (3.44) na Eq. (3.41). Assim,

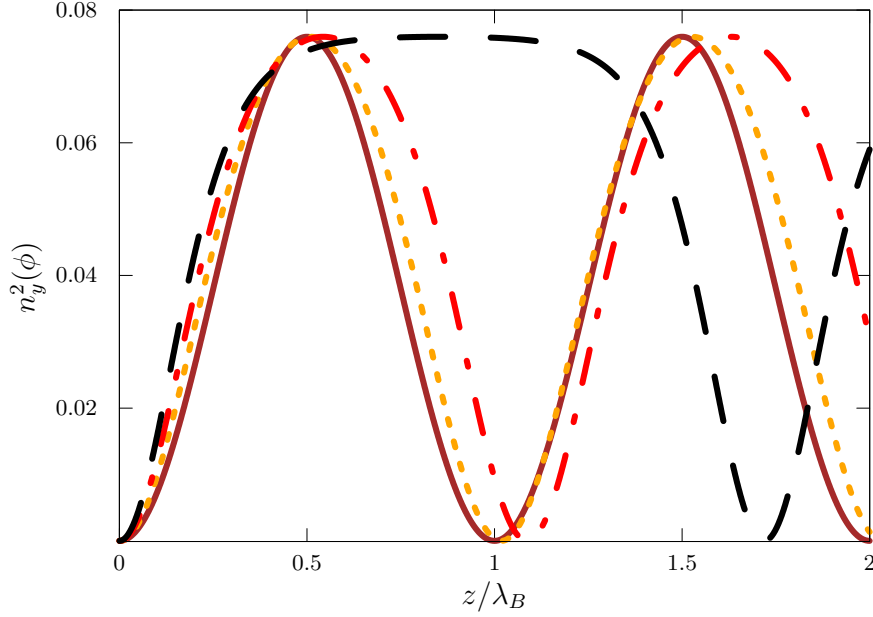


Figura 3.8: Gráfico da componente do diretor $n_y^2(\phi)$ versus z/λ_B , para vários valores de H/H_c . Enquanto a curva sólida corresponde a $H/H_c = 0.00$. A curva pontilhada representa $H/H_c = 0.40$. Já a curva com pontos intercalados de traços expõe $H/H_c = 0.70$. E a curva tracejada se refere a $H/H_c = 0.99$.

$$\frac{\lambda}{\lambda_B} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 E_1(C)E_2(C), \quad (3.47)$$

no qual

$$\lambda_B = \frac{\pi\alpha}{K_{22}q_0x},$$

é um comprimento de onda natural da modulação, que é diferente do comprimento de onda associado à fase nemática quiral.

Na Fig. 3.8, a componente do diretor $n_y^2(\phi)$ em função de z/λ_B é mostrada para vários valores de H/H_c . Conforme o campo aumenta, é perceptível que a componente do diretor começa a ser distorcida. Assim, a onda quadrada representa o processo de desenrolar a hélice.

A Fig. 3.9 apresenta o comportamento da modulação do comprimento de onda reduzido, λ/λ_B , em função do campo magnético reduzido H/H_c . A

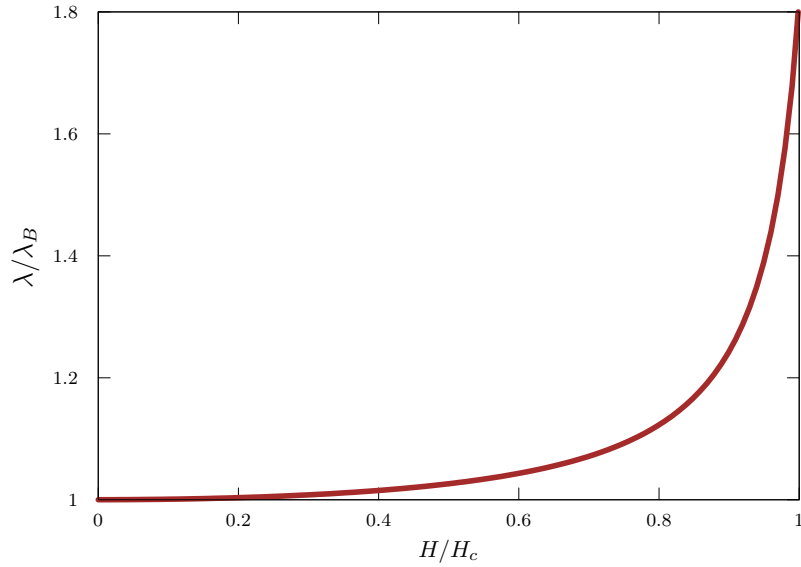


Figura 3.9: Gráfico do comprimento de onda reduzido λ/λ_B da fase nemática *twist-bend* versus o campo magnético reduzido H/H_c .

hélice é continuamente desenrolada com o aumento do campo e, no campo crítico, ocorre a transição para um nemático.

Resultados diferentes podem ser encontrados no caso do campo elétrico. Como já visto, na ausência de polarização basta substituir $\Delta\chi H^2/2 \leftrightarrow \Delta\epsilon E^2/8\pi$, em que $\Delta\epsilon$ é a anisotropia dielétrica.

Na Fig. 3.10 diferentes resultados são apresentados, cada um corresponde a diferentes campos aplicados. Assim, é demonstrado que conforme o campo aplicado se aproxima do campo crítico, a fase deixa de apresentar a deformação *twist* e recai na fase nemática usual, como identificado por meio da Eq. (3.46).

Em suma, um campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice na fase nemática *twist-bend* resulta em uma análise semelhante a realizada por Ping Sheng [3], a qual possibilitou a descoberta de um campo crítico. E é este campo crítico que mais tarde define o desenrolar da hélice. Como observado nos nemáticos quirais, a transição de fase foi induzida por um campo magnético.

Na expressão para o campo crítico surgem as dependências esperadas, como o vetor de onda e a constante elástica de *twist*, e outras novas, como x e b_0 . Assim, a análise mais extensa ainda que aproximada, que aqui realizamos, retrata a transição da fase nemática *twist-bend* para a fase nemática perfeitamente uniforme sob a ação de um campo magnético uniforme. Mas

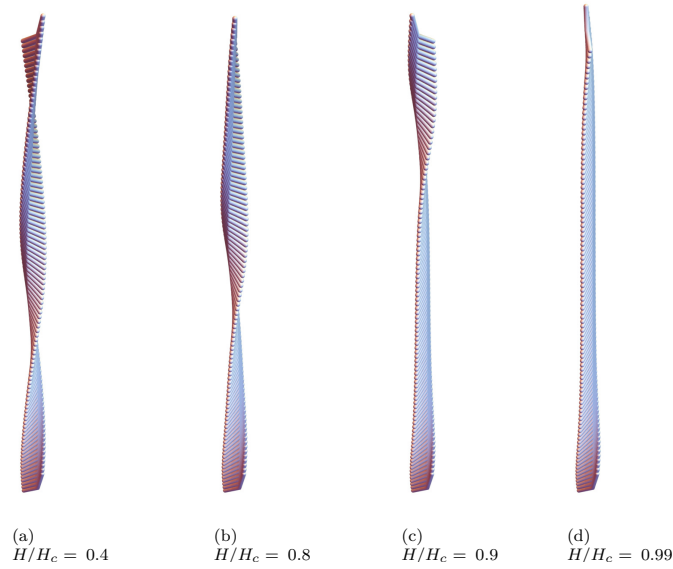


Figura 3.10: Configuração do diretor para diferentes valores de H/H_c . a) $H/H_c = 0.40$, b) $H/H_c = 0.80$, c) $H/H_c = 0.90$ e d) $H/H_c = 0.99$. O campo é perpendicular ao eixo da hélice, para uma amostra infinita.

ainda a muito a ser feito, recentes estudos experimentais procuram preencher a lacuna de informações da fase nemática *twist-bend*; por meio da reflexão seletiva da luz, buscam viabilizar aplicações [11].

Referências Bibliográficas

- [1] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, World Scientific, Singapore (2002).
- [2] D. Yang and S. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, John Wiley Sons Ltd, West Sussex (2006).
- [3] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and Ping Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press, New York and London (1979).
- [4] T. Sluckin, *Flúidos Fora da Lei*, Ed. Press. Southampton, Lisboa (2007).
- [5] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London (2006).
- [6] L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Ed. Press. Springer Science, (2001).
- [7] G. Barbero, L. R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, and I. Lelidis, *Elastic continuum theory: Towards understanding of the twist-bend nematic phases*, Phys. Rev. E, **92**, 030501 (2015).
- [8] R. S. Zola, G. Barbero, I. Lelidis, M. P. Rosseto and L. R. Evangelista, *A continuum description for cholesteric and nematic twist-bend phases based on symmetry considerations*, Liq. Cryst., 1-7 (2016).
- [9] P. K. Challa, V. Borshch, O. Parri, C. T. Imrie, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich, and A. Jakli, *Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields*, Phys. Rev. E, **89**, 060501 (2014).
- [10] P. G. de Gennes, *Calcul de la distorsion d'une structure cholesterique par un champ magnetique*, Solid State Commun., **6**, 163 (1968).

- [11] J. Xiang, Y. Li, Q. Li, D. A. Paterson, J. M. D. Storey, C. T. Imrie and O. D. Lavrentovich, *Electrically Tunable Selective Reflection of Light from Ultraviolet to Visible and Infrared by Heliconical Cholesterics*, *Adv. Mater.*, **27** 3014–3018 (2015).

Capítulo 4

Perspectivas Futuras em Estruturas Moduladas

Nestas páginas conclusivas, uma possível reformulação na densidade de energia livre estendida será apresentada [1]. Em seguida, com o objetivo de garantir a integridade do resultado, uma análise de estabilidade convencional é realizada para que seus resultados possam ser comparados com a solução da subseção 2.2.1. Por fim, é investigado como seria a densidade de energia livre para a configuração esperada da fase nemática *splay-bend* no contexto do presente modelo elástico. É preciso, contudo, destacar que a estrutura *splay-bend* ainda necessita de maiores investigações.

4.1 Análise da Densidade de Energia Livre Estendida

A densidade de energia livre foi estendida para abranger fases moduladas descritas por um parâmetro adicional \mathbf{t} . Essa expressão mais geral tem a forma da Eq. (2.14), ou seja:

$$\begin{aligned} f &= f_0 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \\ &+ \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ &- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \mu_1[\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ &+ \nu_1[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 + \nu_2[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] + \nu_3[\nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n})]^2 \\ &+ \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 + \nu_5[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}] + \nu_6\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Além de caracterizar a estrutura da fase nemática *twist-bend*, ela pode ser útil em análises de propriedades elásticas em outras fases moduladas, como é o caso da fase nemática quiral e a previsão da fase nemática *splay-bend* [2].

Apesar de ser uma ferramenta teórica oriunda de tradicional teoria elástica do contínuo, o presente modelo ainda precisa ser investigado mais de perto pois admite casos não usuais de configurações do diretor, como o da fase nemática *splay-bend*, que foram previstos na comunidade científica, mas ainda não foram confirmados experimentalmente.

Neste sentido, algumas considerações auxiliam no entendimento desta nova densidade de energia. Primeiro, observe o limite em que $\mathbf{t} \rightarrow 0$. Neste limite, a Eq. (4.1) é reduzida à densidade de energia clássica Eq. (1.10), como esperado [1]. Note ainda que, nesta situação em particular, a Eq. (4.1) representa a fase nemática usual.

Um outro jeito de analisar a situação é escolher uma correspondência particular entre as constantes elásticas. Por isso, considere momentaneamente que existe um novo parâmetro ν , tal que $\nu = \nu_4 = \nu_3 = -\nu_5/2$. Esse raciocínio compacta a densidade de energia, pois permite escrever

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

A demonstração é simples, basta considerar um vetor \mathbf{m} , tal que $\mathbf{m} = \nabla \times \mathbf{n}$; assim

$$\mathbf{t} \times \mathbf{m} = \epsilon_{ijk} t_j m_k,$$

com $m_k = n_{m,l} \epsilon_{klm}$; então

$$\mathbf{t} \times (\nabla \times \mathbf{n}) = (\epsilon_{ijk} \epsilon_{klm}) t_j n_{m,l},$$

no qual a identidade $\epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}$ pode ser utilizada. Desse modo, obtemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{t} \times (\nabla \times \mathbf{n}) &= t_j n_{m,l} (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \\ &= t_j n_{j,i} - t_j n_{i,j} \\ &= \nabla(\mathbf{t} \cdot \mathbf{n}) - (\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}. \end{aligned}$$

Três termos desconhecidos se resumem à um único termo. Contudo, foi

necessário particularizar um pouco a energia. Entretanto, isto não é um problema na fase nemática *twist-bend*, pois nesta configuração as deformações relacionadas a ν_3 e ν_5 não contribuem.

Outra forma de compactar a Eq. (4.1) é admitir que $\nu_1 = \nu_2^2/2K_{11}$. Com isso, é possível que o termo da deformação *splay* seja reescrito como:

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

em que $s_0 = -2\nu_1/\nu_2$. Além disso, um procedimento bastante conhecido da literatura dos colestéricos é escrever a deformação *twist* como:

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

que, como já visto em seções anteriores, tem por definição $q_0 = \kappa_2/K_{22}$.

Outra possibilidade é rearranjar o termo conectado com a deformação espontânea de *bend* como:

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

no qual $d_0 = \kappa_1/2\mu_1$.

Para o termo de κ_3 , utiliza-se a conhecida identidade:

$$\nabla \cdot (a\mathbf{B}) = a\nabla \cdot \mathbf{B} + \nabla a \cdot \mathbf{B},$$

se $a = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})$ e $\mathbf{B} = \mathbf{n}$, então

$$\nabla \cdot [(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})\mathbf{n}] = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})\nabla \cdot \mathbf{n} + \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot \mathbf{n}. \quad (4.2)$$

Como $\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot \mathbf{n} = t_i n_j n_{i,j}$ e $\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} = n_j n_{j,i} - n_j n_{i,j}$, com $n_j n_{j,i} = 0$, teremos

$$\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}] = -t_i n_j n_{i,j}.$$

Então, $\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot \mathbf{n} = -\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]$; por esse motivo, a Eq. (4.2) pode ser reescrita como:

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

Portanto, o termo interligado a deformação espontânea do tipo *splay*, pode ser dividido em: (i) uma contribuição de superfície e (ii) uma contribuição conectada a distorção *bend*.

Agora, se $b_1 = -\kappa_3/K_{33}$, é possível escrever:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} - b_1\mathbf{t}]^2 &= \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ &+ \kappa_3[\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})] + \frac{1}{2}K_{33}b_1^2. \end{aligned}$$

Por outro lado, também é possível demonstrar que

$$\nu_6(\nabla \times \mathbf{n}) \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) = \nu_6 \nabla \cdot [\mathbf{n} \times \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})], \quad (4.3)$$

no qual a seguinte identidade vetorial é utilizada:

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \mathbf{B} - (\nabla \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{A}.$$

Ao considerar que $\mathbf{A} = \mathbf{n}$ e que $\mathbf{B} = \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})$, teremos

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

Contudo, $\nabla \times \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) = 0$, pois o rotacional de um gradiente é sempre nulo. Por isso, é fácil mostrar que o termo de ν_6 é um termo puramente de superfície.

Juntando todos os resultados anteriores, a Eq. (4.1) assume o formato

$$\begin{aligned} f = f_1 &- \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}K_{11}[S - S_0]^2 + \frac{1}{2}K_{22}[T - T_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{B} - \mathbf{B}_0]^2 \\ &+ \nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_1[\mathbf{t} \cdot \mathbf{B} + d_0]^2 + \nu[\mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2, \end{aligned} \quad (4.4)$$

em que

$$f_1 = f_0 - \frac{1}{2}K_{22}q_0^2 - \frac{1}{2}K_{33}b_1^2 - \mu_1d_0^2,$$

aqui o vetor da distorção de *splay* é

$$S = \nabla \cdot \mathbf{n},$$

o vetor distorção de *twist* é

$$T = \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}),$$

e o pseudoescalar de a distorção de *bend*:

$$\mathbf{B} = \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}.$$

As outras quantidades são renomeadas na Eq. (4.4), e são

$$S_0 = s_0[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})],$$

o *splay espontâneo*;

$$T_0 = -q_0,$$

o *twist* espontâneo, observado nos nemáticos quirais;

$$\mathbf{B}_0 = b_1 \mathbf{t},$$

o *bend* espontâneo; e o termo que representa todas as contribuições na superfície:

$$\mathbf{A} = -(K_{22} + K_{24})(\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3[(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})\mathbf{n}] + \nu_6[\mathbf{n} \times \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})].$$

Este formato torna mais fácil a visualização da Eq. (4.4) como uma extensão da densidade de energia clássica de Frank. Quando $S = S_0$, ou $T = T_0$, ou $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$, uma organização estável é obtida. Além disso, fica evidente a forma como o eixo adicional, \mathbf{t} , é acoplado com as distorções do meio. Apesar de um pouco mais restrita, a Eq. (4.4) é bastante completa.

Com o propósito de confirmar este fato, a análise de estabilidade deve ser refeita. Para isto, a configuração da fase nemática *twist-bend* na Eq. (4.4) é reconsiderada. Assim, com o diretor dado pela Eq. (2.15), com $\phi = qz$ e θ constante, e o eixo adicional, $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$, obtêm-se

$$f = f_0 - \frac{1}{2}\eta \cos^2 \theta + \frac{1}{2}K_{22}q \sin^2 \theta (q \sin^2 \theta + 2T_0) + \frac{1}{2}K_{33}q^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta + \nu q^2 \sin^2 \theta.$$

Se $x = \sin^2 \theta$, é, como antes, um parâmetro de ordem que representa a possibilidade da organização estável na fase nemática *twist-bend*, $0 < x < 1$ [1], então

$$f = f_0 - \frac{1}{2}\eta(1-x) + \frac{1}{2}K_{22}qx(qx + 2T_0) + \frac{1}{2}K_{33}q^2(1-x)x + \nu q^2x. \quad (4.5)$$

Neste contexto, para analisar a estabilidade da configuração apresentada na Eq. (4.5), basta minimizar f em relação aos parâmetros x e q , isto é

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

então

$$q^* = \pm \sqrt{\frac{\eta}{K_{33} + 2\nu}}$$

para o vetor de onda, e

$$x^* = -\frac{K_{33} + 2\nu \pm T_0 K_{22} \sqrt{(K_{33} + 2\nu)/\eta}}{K_{22} - K_{33}},$$

para o ângulo do cone.

Enfim, a análise de estabilidade para esta formulação na densidade de energia livre é condizente com os resultados obtidos na subseção 2.2.1. Por isso, a Eq. (4.4) descreve completamente a fase nemática *twist-bend*. A próxima seção irá abordar outra modulação, possivelmente descrita pela densidade de energia estendida, ainda pouco explorada, a fase nemática *splay-bend*.

4.2 Fase Nemática *Splay-Bend*

Em 2001, Dozov predisse a possibilidade de duas modulações nemáticas serem estabilizadas em moléculas de centro dobrado. A primeira delas, estudada em grande parte deste trabalho, é a fase nemática *twist-bend*; a outra possibilidade, ainda não apresentada, é a formação da fase nemática *splay-bend*.

Aparentemente, a fase nemática *twist-bend* é mais estável que a fase nemática *splay-bend* [2]; conseqüentemente, não é incomum que o objetivo central deste trabalho seja estudar a fase nemática *twist-bend*. A justificativa é bastante simples, há uma escassez de resultados experimentais da fase *splay-bend*; conseqüentemente, ela ainda é apenas uma previsão teórica. Esta seção apresenta, brevemente, uma perspectiva de trabalho nesta linha de pesquisa.

Como a fase nemática *splay-bend* é uma modulação em $2D$, ela é res-

trita ao plano¹ [2]. A expectativa é de um custo de energia moderado e, conseqüentemente, uma fase estável. Seu diretor \mathbf{n} tem sido definido como

$$\mathbf{n} = \sin\theta\mathbf{u}_x + \cos\theta\mathbf{u}_z, \quad (4.6)$$

que é basicamente o vetor radial em coordenadas esféricas com $\phi = 0$ e $\theta = \theta(z)$ [2].

A fase nemática *splay-bend* é uma estrutura com moléculas de centro dobrado que apresentam uma deformação *bend* [2]. Aqui, é mantida a ideia de que a constante elástica K_{33} pode ser negativa. Dozov considerou, na teoria elástica do contínuo, as contribuições de ordem superior, comum nessas duas modulações nemáticas. Por isso, a ausência da deformação *twist* é representada pela anulação da constante elástica K_{22} .

Apesar de não ter sido confirmada experimentalmente, houve, recentemente, especulações sobre a existência da fase em duas situações distintas. Na primeira, amostras de dímeros que apresentam a fase nemática *twist-bend* foram dopadas com alta concentração de dopantes quirais². À baixa temperatura, uma nova fase foi observada, ela apresenta padrões típicos de uma ordem nemática nas medidas de difração de Raios X; por isso, os autores especulam se essa não é a predita fase nemática *splay-bend* [3]. Em outras palavras, os experimentos identificaram uma fase com características distintas das ordens nemáticas conhecidas; isto é, há alteração nos aspectos dos defeitos e existem diferentes valores de birrefringência. Então, apesar de a textura ser similar à fase nemática *twist-bend*, as mudanças nos dados experimentais sugerem a fase nemática *splay-bend*. Entretanto, mais estudos são necessários para confirmar isso [3]. Uma provável saída seriam as observações diretas da estrutura por meio de medidas experimentais do



Figura 4.1: Representação da fase nemática *splay-bend*.

¹O ângulo azimutal é fixo.

²Na Ref. [3], verifica-se que esses dopantes quirais são utilizados para uniformizar a fase, inibindo o surgimento de domínios.

tipo FTEM [5].

No segundo modelo experimental, a fase *splay-bend* é supostamente uma parede de defeitos entre dois domínios da fase nemática *twist-bend*; em outras palavras, é o encontro de duas regiões com sentidos de rotações diferentes. Uma característica desse “defeito” é uma alteração na birrefringência [6]. Mas, como na situação anterior, mais investigações são necessárias.

Observa-se que, até o momento, esses materiais com conformações moleculares de centro dobrado conduzem à mesma deformação. Por essa razão, é necessário continuar investigando essa modulação nemática em particular.

Dessa maneira, é possível realizar apenas uma análise rápida dessa nova configuração do diretor \mathbf{n} . Para uma investigação preliminar da fase *splay-bend*, é necessário definir uma configuração específica do diretor [2], com o eixo adicional, $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$. Assim, a densidade de energia elástica para a fase *splay-bend* é do tipo

$$\begin{aligned} f &= f_0 - \frac{1}{2}\eta \cos^2 \theta + \frac{1}{2}(\kappa_1 - \kappa_3) \theta' \sin 2\theta + \frac{1}{2}K_{11} \theta'^2 \sin^2 \theta \\ &+ \frac{1}{2}K_{33} \theta'^2 \cos^2 \theta + \mu_1 \theta'^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta + \bar{\nu} \theta'^2 \sin^2 \theta + \nu_4 \theta'^2, \end{aligned}$$

no qual $\bar{\nu} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5$. Essa configuração foi aplicada ao caso geral da densidade de energia elástica, Eq. (4.1). Se estivesse no caso particular mencionado acima, dado pela Eq. (4.4), seria

$$\begin{aligned} f &= f_0 - \frac{1}{2}\eta \cos^2 \theta + \frac{1}{2}K_{11} \theta'^2 \sin^2 \theta (1 - s_0)^2 - 2\kappa_3 \theta' \cos \theta \sin \theta \\ &+ \frac{1}{2}K_{33} \theta' \cos \theta (\theta' \cos \theta - 2b_0 \sin \theta) + \mu_1 \theta' \cos \theta \sin \theta (2d_0 + \theta' \cos \theta \sin \theta) \\ &+ \nu \theta'^2 \cos \theta^2. \end{aligned}$$

Apesar de demonstrar claramente a presença das deformações por meio de quatro parâmetros, K_{11} e s_0 , distorção do tipo *splay*, e K_{33} e b_0 , deformações do tipo *bend*, pode ser prematuro considerá-la na descrição da fase *splay-bend*. Um bom motivo para não utilizá-la é o fato de não sabermos se é válida a relação $\nu_4 = \nu_3 = -\nu_5/2$, ou mesmo se $\nu_1 = \nu_2^2/2K_{11}$. Por isso, ainda é mais seguro utilizar a Eq. (4.1), já que esses novos termos são acréscimos que surgem devido ao diretor adicional e que necessitam de maiores investigações.

Em suma, particularizar a densidade de energia livre é importante. É uma forma de esclarecer o significado de alguns termos novos na densidade de energia usual. Portanto, é oportuno continuar a investigação da particu-

larização da densidade de energia elástica com extensão requerida pelo eixo adicional. Essa é uma linha de pesquisa que dever ser mais bem desenvolvida em trabalhos posteriores.

Referências Bibliográficas

- [1] G. Barbero, L. R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, and I. Lelidis, *Elastic continuum theory: Towards understanding of the twist-bend nematic phases*, Phys. Rev. E, **92**, 030501 (2015).
- [2] I. Dozov, *On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules*, Europhys. Lett. **56**, 247 (2001).
- [3] 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 Mater **11**, 7547-7557 (2015).
- [4] R. J. Mandle, *The dependency of twist-bend nematic liquid crystals on molecular structure: a progression from dimers to trimers, oligomers and polymers*, Soft Matter **12**, 7883-7901 (2016).
- [5] C. Zhu, M. R. Tuchband, A. Young, M. Shuai, A. Scarbrough, D. M. Walba, J. E. Maclennan, C. Wang, A. Hexemer and N. A. Clark, *Resonant Carbon K -Edge Soft X-Ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase*, Phys. Rev. Lett, **116**, 147803 (2016).
- [6] C. Meyer, G. R. Luckhurst and I. Dozov, *The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB*, J. Mater. Chem. C, **3**, 318 (2015).

Conclusões

Este trabalho trata do estudo da fase nemática *twist-bend*. A estabilidade da fase é demonstrada por meio da teoria elástica do contínuo proposta aqui, retratada na seção 2.2, na qual foram considerados somente os elementos de simetria suficientes para caracterizar o sistema. Mais especificamente, a estrutura da fase nemática *twist-bend* implica os seguintes elementos de simetria: (i) o diretor \mathbf{n} , (ii) o vetor da hélice \mathbf{t} , que desempenha o papel de um campo interno, (iii) a usual delta de Kronecker e (iv) o tensor de Levi-Civita, o tensor antissimétrico.

O acréscimo de um novo elemento de simetria faz surgir novas constantes elásticas, além das usuais constantes elásticas de Frank. Dessa forma, existem outros três parâmetros adicionais: η , a constante de acoplamento entre o diretor nemático \mathbf{n} e o diretor da estrutura da hélice \mathbf{t} ; κ_2 , a constante peculiar às fases helicoidais, que é o coeficiente de distorção *twist*; ν_4 , um parâmetro que acompanha a constante elástica K_{33} . Por isso, surge uma constante elástica efetiva de *bend*, que torna ν_4 responsável por renormalizar a constante elástica K_{33} .

Esse modelo explica porque algumas moléculas de centro dobrado originam a fase nemática *twist-bend* e outras não; apresenta o ângulo do cone θ como um parâmetro de ordem, e η sugere a existência de uma transição de segunda ordem entre a fase nemática uniforme e a fase nemática *twist-bend*; sempre exigindo que $K_{22} > K_{33}$, como suposto teoricamente e evidenciado experimentalmente.

A possibilidade de a constante K_{33} ser negativa não é excluída, mas também não é obrigatória. De fato, é possível uma fase estável para $\eta < 0$ e $K_{33} + 2\nu_4 < 0$, mas essa condição é satisfeita também para $K_{33} > 0$, quando o parâmetro elástico ν_4 é energeticamente favorecido e fisicamente possível. O que concorda com recentes resultados experimentais que mostram K_{33} em um mínimo positivo ao se aproximar da transição.

Em relação à influência do campo externo na fase nemática *twist-bend*, uma extensão à investigação da fase nemática usual é realizada. A contribuição elétrica descreve o efeito flexoelétrico gerado pela polarização ao abranger

o parâmetro de simetria \mathbf{t} , acrescentando dois novos termos ao vetor polarização, que gira em torno do eixo da hélice, pois é perpendicular ao diretor nemático.

O estudo da influência magnética na fase nemática *twist-bend* é separado em campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo da hélice e campo magnético aplicado paralelamente ao eixo da hélice. Quando o campo magnético \mathbf{H} é paralelo, o campo modifica o parâmetro de acoplamento entre o diretor e o eixo da hélice η , deslocando o intervalo da transição de fase, similar ao efeito da temperatura; note ainda que o campo magnético é quadrático, como as observações experimentais têm apontado.

Se o campo magnético é perpendicular ao eixo adicional \mathbf{t} , o desenrolar da hélice da fase com o aumento do campo é observado. Um campo crítico define a transição para o nemático usual, semelhante ao nemático quiral.

O trabalho também aborda novas perspectivas, outras suposições na configuração do diretor, que podem descrever novas modulações da ordem nemática, como, por exemplo, a mesofase nemática *splay-bend*.

Apêndice A

Informações Adicionais

Algumas propriedades e definições simples foram utilizadas ao longo deste trabalho. Para evitar o acúmulo desnecessário de informações em alguns pontos, este apêndice foi desenvolvido. Assim, uma rápida demonstração de algumas passagens matemáticas particulares pode ser encontrada a seguir.

A.1 Definições Gerais

Ao longo deste trabalho, é conveniente utilizar a chamada convenção da somatória de Einstein para índices repetidos, pois ela compacta a notação [1]. Para utilizar esta convenção, é preciso escrever toda expressão que contenha índices repetidos no mesmo termo, omitindo o símbolo característico \sum_i , em que i é definido apenas no intervalo de $i = 1, 2, 3$.

Outra informação essencial é a definição da delta de Kronecker, que é um tensor conhecido como tensor de Kronecker ou tensor unitário [2], e é definido como:

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

E o tensor de Levi-Civita, ou tensor antissimétrico que é definido como:

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{se } i, j \text{ e } k \text{ são diferentes e a permutação for cíclica} \\ -1 & \text{se } i, j \text{ e } k \text{ são diferentes e a permutação não for cíclica} \\ 0 & \text{se houver índices repetidos,} \end{cases}$$

ou seja, $\epsilon_{123} = \epsilon_{231} = \epsilon_{312} = 1$, $\epsilon_{132} = \epsilon_{321} = \epsilon_{213} = -1$ e zero nos demais casos [2].

Como a delta de Kronecker e o tensor de Levi-Civita possibilitam a construção de grande parte deste trabalho, é interessante perceber como tais tensores modificam a decomposição dos tensores de segunda e quarta ordem¹. Uma relação que conecta a delta de Kronecker e o tensor de Levi-Civita é

$$\epsilon_{mlk}\epsilon_{kji} = \delta_{mj}\delta_{il} - \delta_{mi}\delta_{jl}. \quad (\text{A.1.1})$$

Assim, por exemplo, o produto escalar entre dois vetores \mathbf{A} e \mathbf{B} , que é definido como

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} &= A_1B_1 + A_2B_2 + A_3B_3 \\ &= \sum_{i=1}^3 A_iB_i, \end{aligned}$$

pode ser escrito na forma compacta:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 A_iB_i \equiv A_iB_i. \quad (\text{A.1.2})$$

Analogamente, uma componente do produto vetorial, definida por

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk}A_jB_k, \quad (\text{A.1.3})$$

torna-se, simplesmente,

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i = \epsilon_{ijk}A_jB_k. \quad (\text{A.1.4})$$

Além disso, na seção 2.2.1 foi utilizado o determinante da matriz Hessiana. Por isso, a definição dele também consta neste apêndice. A matriz Hessiana é composta de diferenciais parciais. Se a função analisada, f , for de n variáveis, a matriz é chamada de Hessiana [3]. E é do tipo

$$H = \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right\}, \quad \text{para } i, j = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{A.1.5})$$

Nesta dissertação a função observada possui duas variáveis, x^* e q^* .

A seguir estão alguns fatos simples que são usados com frequência. Como por exemplo, o fato do produto vetorial ser representado utilizando o tensor antissimétrico, para dois vetores quaisquer,

¹Um escalar é um tensor de ordem zero, um vetor é um tensor de primeira ordem, e os seguintes são chamados de tensores.

$$[\mathbf{A} \times \mathbf{B}]_k = [A_2B_3 - A_3B_2]_1 + [A_3B_1 - A_1B_3]_2 + [A_1B_2 - A_2B_1]_3.$$

Assim,

$$[\mathbf{A} \times \mathbf{B}]_k = A_i B_j \epsilon_{kij}, \quad (\text{A.1.6})$$

no qual $i, j, k = 1, 2, 3$. Por isso,

$$[\nabla \times \mathbf{A}]_k = \epsilon_{kji} A_{i,j}, \quad (\text{A.1.7})$$

pode ser utilizado.

Ao analisar outra propriedade vetorial, agora o produto interno (escalar), é simples perceber que

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_i B_i, \quad (\text{A.1.8})$$

de modo que situações do tipo

$$n_k \overbrace{n_{i,j} \epsilon_{kji}}^{[\nabla \times \mathbf{n}]_k} \Rightarrow n_k [\nabla \times \mathbf{n}]_k = -\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} \quad (\text{A.1.9})$$

são facilmente caracterizadas.

Uma propriedade de integração é utilizada em alguns momentos. A partir da troca dos limites de integração

$$\int_0^\pi \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi - \int_{\frac{\pi}{2}}^0 \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi,$$

é possível inverter os limites, de modo que

$$\int_0^\pi \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi, \quad (\text{A.1.10})$$

como foi empregado.

Além disso, a integral elíptica do segundo tipo foi definida como:

$$E_2(C) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - C^2 \sin^2 \phi} d\phi. \quad (\text{A.1.11})$$

Um dos limites considerados na análise foi $C = 1$. Assim,

$$E_2(1) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \sin^2 \phi} d\phi, \quad (\text{A.1.12})$$

como $1 - \text{sen}^2\phi = \text{cos}^2\phi$, então

$$E_2(1) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \text{cos}\phi \, d\phi, \quad (\text{A.1.13})$$

portanto $E_2(1) = 1$, como foi utilizado.

Referências Bibliográficas

- [1] R. L. Bishop and S. L. Goldberg, *Tensor analysis on manifolds* (1968).
- [2] E. Butkov, *Mathematical Physics* (1968).
- [3] S. R. Searle, *Matrix algebra for the biological sciences* (1969).