

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO SOBRE UMA
AMOSTRA DE CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO TORCIDA.

TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

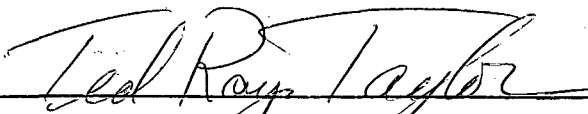
FERNANDO CABRAL

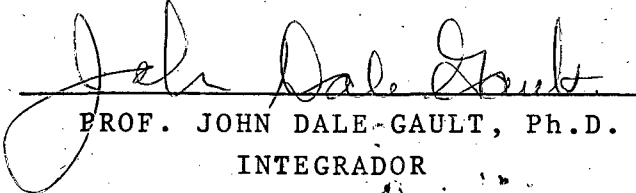
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
AGOSTO - 1973

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE

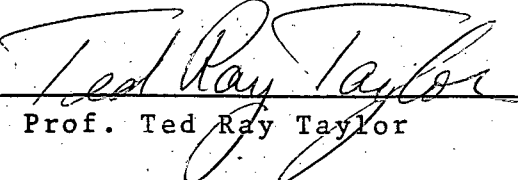
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

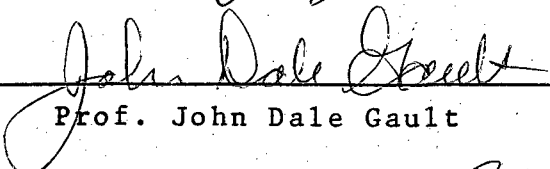
ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUA-
ÇÃO.

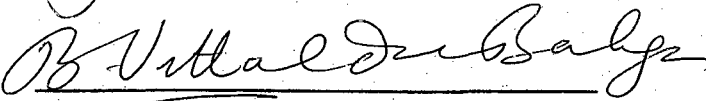

PROF. TED RAY TAYLOR, Ph.D.
ORIENTADOR


PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D.
INTEGRADOR

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Ted Ray Taylor


Prof. John Dale Gault


Prof. Vittaldas Baliga

A MINHA FAMÍLIA

A G R A D E C I M E N T O S

À UFSC

AO PROFESSOR TED RAY TAYLOR

AO PROFESSOR JOHN DALE GAULT

AO PROFESSOR JAIME OLTRAMARI

S U M Á R I O

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO 1</u> - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Propriedades Gerais e Definição de Cristais Líquidos	1
1.2 - Propriedades Óticas dos Cristais Líquidos Nemáticos	4
1.3 - Propriedades Elétricas e Magnéticas dos Cristais Líquidos Nemáticos	5
1.4 - Propriedades Elásticas dos Cristais Líquidos Nemáticos	6
<u>CAPÍTULO 2</u> - DETERMINAÇÃO DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR DE UMA AMOSTRA DE CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO COM TORÇÃO UNIFORME SOB A INFLUÊNCIA DE UM CAMPO EXTERNO	14
2.1 - Teoria dos Cristais Líquidos Nemáticos com Torção Induzida	14
2.2 - Distorção do Padrão de Orientação Uniforme Devido à Presença de Campos Externos Perpendiculares às Placas	17
2.3 - Cálculo do Padrão de Orientação Molecular como Função do Campo Magnético	23
<u>CAPÍTULO 3</u> - MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DAS CURVAS DE θ e ϕ COMO FUNÇÃO DO CAMPO REDUZIDO	32
<u>CAPÍTULO 4</u> - DISCUSSÃO	34
<u>CAPÍTULO 5</u> - CONCLUSÃO	38

F I G U R A S

	<u>PÁG.</u>
FIGURA 1 - Representação da Orientação Molecular	3
FIGURA 2 - Deformações Fundamentais	10
FIGURA 3 - Orientação Molecular da Fase Nemática entre Placas Paralelas	13
FIGURA 4 - Componentes Cartesianas do Vetor \tilde{L}	16
FIGURA 5 - Gráfico do Ângulo θ	29
FIGURA 6 - Gráfico do Ângulo ϕ	31

R E S U M O

As moléculas de cristais líquidos nemáticos podem ser orientadas paralelamente às superfícies de contato e orientação de duas placas paralelas pode ser tal que o cristal líquido nemático entre elas sofra uma torção uniforme. O presente trabalho discute a influência do campo magnético ou elétrico perpendicular às placas sobre esta estrutura. As equações que determinam a orientação molecular como função do campo aplicado são resolvidas para o caso $k_{11} = k_{22} = k_{33}$. Até o campo magnético atingir um valor crítico, não ocorre distorção no padrão de orientação. Após este valor crítico, a torção deixa de ser uniforme. Os resultados para a orientação foram inesperados, as moléculas tendem a se orientar paralelamente ao campo aplicado a medida que sofrem uma torção. Para altos valores do campo, a orientação molecular é praticamente constante em cada metade da amostra, mas entre um lado e outro do plano de simetria da amostra, as projeções do eixo molecular no plano perpendicular ao campo externo formam um ângulo próximo de noventa graus. Apresentamos gráficos para os ângulos θ e ϕ como função do campo reduzido, para torção inicial de noventa graus, pois este é o caso de maior interesse prático. Os resultados teóricos concordam qualitativamente com dados experimentais obtidos em várias experiências.

A B S T R A C T

The molecules of nematic liquid crystals can be oriented parallel to their containing surfaces and the orientation of the parallel plates can be such that liquid crystal between them has a uniform twist. The present work discusses the influence of a magnetic or electric field perpendicular to the plates on this twisted structure. The equations that determine the molecular orientation as a function of the applied field are solved for the case $k_{11} = k_{22} = k_{33}$. Until the magnetic field reaches a critical value, there is no distortion of the orientational pattern. After this critical value, the twist becomes non-uniform. The results for the molecular orientation were unexpected as the molecules tend to line up parallel to the applied field as they twist. For high values of the field, the molecular orientation is practically constant in each half of the sample, but, between one side and the other of the plane of symmetry of the sample, the projections of the molecular axis in the plane perpendicular to the external field make an angle close to ninety degrees. We show graphs for the angles θ and ϕ as a function of the reduced field for an initial twist of ninety degrees because this is the case of greater practical interest. The theoretical results match qualitatively the experimental results obtained in various experiments.

INTRODUÇÃO

1.1 - PROPRIEDADES GERAIS E DEFINIÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

O termo cristal líquido é utilizado para descrever fases termodinamicamente estáveis que ocorrem quando certas substâncias orgânicas sofrem fusão. Estes estados intermediários entre a fase sólida e a fase líquida, também chamados de estados mesomórficos, ocorrem quando não foi fornecido suficiente calor para transformar a substância em um líquido isotrópico, significando que a entropia dos cristais líquidos localiza-se numa faixa intermediária entre a entropia dos sólidos e a entropia dos líquidos.

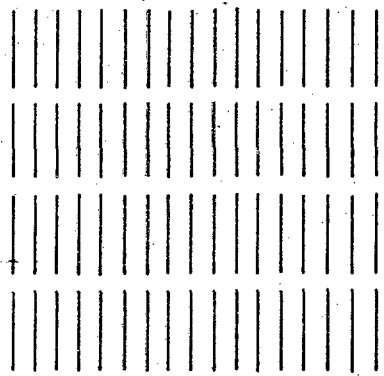
As substâncias que apresentam a possibilidade de formar fases mesomórficas são geralmente constituídas por moléculas alongadas que possuem uma secção transversal muito menor que o comprimento e que podem ser caracterizadas por dois eixos perpendiculares entre si, sendo um deles, chamado de eixo maior ou eixo molecular, paralelo à direção alongada da molécula.

As temperaturas abaixo do ponto de fusão, os centros de massa das moléculas formam uma rede cristalina tridimensional, isto é, aquém do ponto de fusão, os cristais líquidos apresentam a estrutura de um sólido do tipo molecular normal. A medida que a temperatura aumenta podem começar a surgir uma, duas ou mais fases mesomórficas, dependendo do tipo de substância considerada (Figura 1).

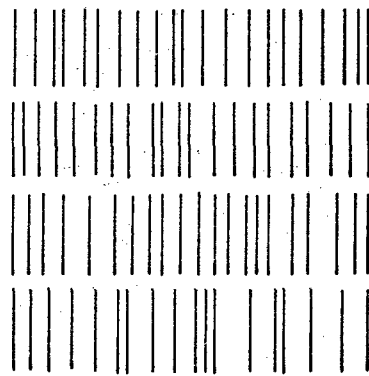
Segundo o tipo de ordenação molecular, os cristais líquidos são divididos em duas categorias principais: a fase esméctica e a fase nemática, sendo que a primeira apresenta várias subdivisões. As fases esmécticas possuem uma ordenação maior que a fase nemática e são caracterizadas por uma orientação dos centros de massa das moléculas em camadas equidistantes, constituindo uma rede bidimensional. Nestas fases, os eixos moleculares tendem a man

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR.

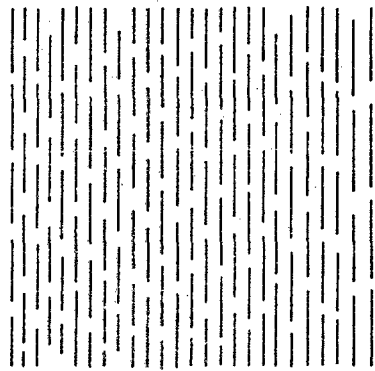
Utilizando segmentos de reta para representar as moléculas, estão esquematizadas possíveis fases de uma substância constituída por moléculas alongadas: a fase sólida cristalina (a); fase esméctica (b); fase nemática (c) e fase líquida isotrópica (d).



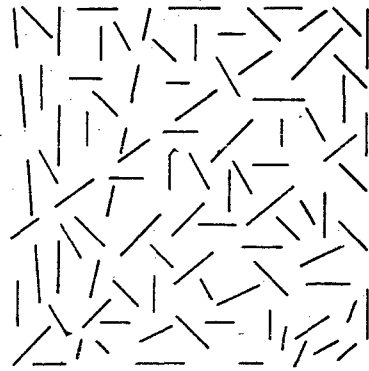
a



b



c



d

ter-se paralelamente alinhados em cada camada. Na fase nemática, a coordenação dos centros de massa desaparece, mas a ordenação de longo alcance mantém as moléculas alinhadas paralelamente. Até que seja fornecido suficiente calor para transformar-se em um líquido isotrópico, uma dada substância pode apresentar várias combinações de fases mesomórficas: 1º) uma ou mais fases esmécticas e fase nemática; 2º) somente uma ou mais fases esmécticas; 3º) somente fase nemática e 4º) nenhuma fase mesomórfica.

Por constituírem uma fase intermediária, os cristais líquidos apresentam propriedades de sólidos e propriedades de líquidos¹. Devido à orientação dos eixos moleculares, as fases mesomórficas possuem alta anisotropia em algumas de suas propriedades, característica normalmente encontrada só nos cristais sólidos. A inexistência de uma rede cristalina tridimensional contribui para que estas substâncias tenham a propriedade de fluir e também a propriedade de não poder persistir uma tensão de cisalhamento em uma amostra de cristal líquido; isto é o mesmo que ocorre com os líquidos verdadeiros. Os cristais líquidos nemáticos possuem alta mobilidade molecular; sua viscosidade é próxima à da água, o que permite uma fácil orientação dos eixos moleculares quando da aplicação de forças externas. No nosso trabalho, trataremos apenas de cristais líquidos nemáticos, portanto, vamos analisar suas propriedades com mais detalhes.

1.2 - PROPRIEDADES ÓTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Devido à anisotropia molecular, os cristais líquidos possuem propriedades óticas que se assemelham às propriedades óticas dos sólidos.

Quando um raio de luz linearmente polarizada atravessa um líquido isotrópico, o material não afeta o estado de polarização da luz; entretanto, se o material for anisotrópico, o raio luminoso se dividirá em dois: o raio ordinário e o raio extraordinário, caracterizados por diferentes estados de polarização e por diferentes índices de refração. A grandeza que caracteriza este fenômeno, chamado de birrefringência, é a diferença entre o índice de refração do raio ordinário e o do raio extraordinário.

Nos cristais líquidos nemáticos, a birrefringência é bas-

tante elevada, geralmente da ordem de oito a dez vezes maior que na maioria dos sólidos. Além disto, os cristais líquidos nemáticos são uniaxiais, isto é, existe somente uma direção para a qual não ocorre birrefringência, para a qual os índices de refração ordinário e extraordinário são iguais. Esta direção coincide com a direção preferencial de orientação. Para todas as fases nemáticas conhecidas, o índice de refração ordinário é maior que o índice de refração extraordinário.

Observando uma amostra de cristal líquido nemático com luz polarizada, podemos determinar a birrefringência e outras propriedades óticas; isto significa dizer que podemos determinar a orientação molecular a partir de observações com luz polarizada. Dependendo da orientação molecular, uma amostra de cristal líquido nemático pode fazer girar o plano de polarização da luz linearmente polarizada. Este fenômeno ocorre quando a estrutura nemática possui uma torção espontânea ou induzida. Os nemáticos com torção espontânea, também chamados de colestéricos, possuem atividade ótica bastante elevada. Os cristais líquidos colestéricos possuem, também, a propriedade de reflexão seletiva da luz. Dentro de uma certa faixa de comprimento de onda, a luz circularmente polarizada no sentido horário é transmitida, enquanto que a luz circularmente polarizada no sentido anti-horário é refletida ou vice-versa.

1.3 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS.

As moléculas nemáticas apresentam anisotropia nas propriedades elétricas e magnéticas, pois existe diferença entre as polarizabilidades moleculares paralelas e perpendiculares ao eixo molecular. Devido a esta anisotropia, as substâncias que apresentam fase nemática podem ter seu padrão de orientação alterado pela ação de campos magnéticos ou elétricos externos. O tipo de efeito na ordenação vai depender do valor da anisotropia da susceptibilidade magnética e da constante dielétrica. Por anisotropia entendemos a diferença entre o valor da grandeza paralelo ao eixo molecular e o valor da grandeza perpendicular a esta direção. A polarizabilidade magnética molecular pode ser descrita por três valores:

um correspondente à direção paralela ao eixo maior e os outros dois correspondentes a duas direções perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo maior. Devido à simetria de rotação existente em torno do eixo maior, sã dois valores sã independentes. Estas duas grandezas correspondem, macroscopicamente, às susceptibilidades paralelas e perpendiculares à direção preferencial de orientação. Para moléculas nemáticas, o valor das susceptibilidades magnéticas é muito pequeno, da ordem de 10^{-7} cgs, significando que os vetores campo magnético e indução magnética podem ser considerados praticamente paralelos. Logo, ao aplicarmos um campo magnético externo constante, o campo magnético na amostra vai ser uniforme.

Ao considerarmos o caso de resposta ao campo elétrico, podemos supor que no centro da molécula existe um dipolo pontual cujo momento de dipolo não é paralelo ao eixo maior da molécula. O ângulo entre o momento de dipolo e o eixo molecular vai caracterizar o valor da anisotropia. A analogia com as propriedades magnéticas não é de todo completa porque o valor da constante dielétrica não é pequeno e portanto não podemos considerar o campo elétrico paralelo ao vetor deslocamento elétrico. Isto significa que teremos na amostra um campo elétrico não uniforme mesmo quando aplicarmos uma diferença de potencial constante. Ao aplicarmos um campo elétrico ou magnético em uma amostra de cristal líquido nemático, as moléculas tenderão a se orientar com a direção de maior constante dielétrica ou susceptibilidade magnética paralelamente ao campo externo, pois é esta a configuração de mínima energia. É desta forma que podemos alterar a orientação molecular mediante a aplicação de um campo externo.

1.4 - PROPRIEDADES ELÁSTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Em cada ponto de um cristal líquido nemático existe uma direção preferencial de orientação das moléculas, caracterizada por um vetor \vec{L} , unitário, cuja direção varia continuamente de uma região para outra da amostra. Em cada ponto nós tomamos o vetor \vec{L} como sendo a direção média do eixo maior, definindo assim, a direção preferencial de orientação das moléculas. Portanto, se considerarmos uma pequena região de cristal líquido nemático em repouso, as moléculas estarão praticamente paralelas, entretanto, em

uma amostra maior, os eixos moleculares não serão paralelos em todos os pontos. Com isto queremos dizer que os vetores \vec{L} são localmente paralelos. Devido a esta suposição, devemos esperar que os cristais líquidos nemáticos possuam estruturas flexíveis, que podem ser deformadas com a aplicação de forças externas e que deverão voltar a sua posição de equilíbrio assim que as forças externas cessarem.

Para definirmos qual a orientação de equilíbrio com ou sem força externa aplicada, devemos determinar qual a estrutura, isto é, qual a função do vetor \vec{L} com a posição, que minimiza a energia livre total (G) da amostra. Qualquer deformação no padrão de orientação causa uma alteração na energia livre e esta alteração pode ser calculada com o auxílio de constantes elásticas como na teoria do estado sólido. Entretanto, as forças restauradoras não devem ser consideradas da mesma forma que na teoria dos sólidos, pois nos sólidos moleculares existem forças restauradoras que tendem a manter as distâncias intermoleculares constantes e nos cristais líquidos tais forças não existem. Nos cristais líquidos devemos considerar forças restauradoras que se opõem às deformações macroscopicamente. São estas forças que farão com que o cristal líquido retorne a sua situação de equilíbrio quando as forças externas cessarem. Para calcularmos a energia de deformação, podemos supor que a energia é uma função quadrática das deformações de modo análogo à lei de Hooke e supor que o meio seja contínuo. Esta última suposição nos permite escrever a energia livre como sendo a integral volumétrica sobre toda a amostra de uma densidade de energia (g) .

$$G = \int_V g \, dV \quad (1.1)$$

Frank² expandiu a densidade de energia elástica como função das primeiras derivadas do vetor \vec{L} em relação à posição. Supôs, também, que as variações da direção preferencial de orientação eram contínuas, o que equivale, portanto, a supor que as deformações locais são pequenas. Com esta suposição, os termos de segunda ordem da expansão em série puderam ser negligenciados. A expressão para a densidade de energia é:

$$g_{\text{elástica}} = k_i a_i + 1/2 k_{ij} a_i a_j \quad (1.2)$$

onde os índices repetidos indicam soma e onde;

$$a_1 = \frac{\partial L_x}{\partial x}, \quad a_2 = \frac{\partial L_x}{\partial y}, \quad a_3 = \frac{\partial L_x}{\partial z}, \quad a_4 = \frac{\partial L_y}{\partial x}, \quad a_5 = \frac{\partial L_y}{\partial y},$$

$$, \quad a_6 = \frac{\partial L_y}{\partial z} \quad (1.3)$$

k_i e k_{ij} representam constantes que nós chamamos constantes elásticas.

Utilizando argumentos de simetria, Frank² chegou a uma expressão compacta para a densidade de energia elástica:

$$2g_{\text{elast}} = k_{11}(\nabla \cdot \tilde{L})^2 + k_{22}(\tilde{L} \cdot \nabla \times \tilde{L})^2 + k_{33}(\tilde{L} \times \nabla \times \tilde{L})^2 \quad (1.4)$$

onde k_{11} , k_{22} e k_{33} representam as constantes elásticas associadas às deformações fundamentais, que são, respectivamente, encurvamento longitudinal ("splay"), torção ("twist") e encurvamento transversal ("bend"). As deformações produzidas em um cristal líquido podem ser decompostas nas três deformações fundamentais (Fig.2)

Quando forem aplicados campos externos, devemos adicionar os termos correspondentes à equação 1.4, pois esta só descreve a densidade de energia elástica. De posse da expressão para a densidade de energia livre total, podemos determinar qual será a configuração de equilíbrio, isto é, qual será a configuração que irá minimizar a energia livre total. Portanto, a integral sobre todo o volume da amostra da densidade de energia total deve ser um mínimo:

$$\delta G = \delta \int g \, dV = \delta \int (g_{\text{elástica}} + g_{\text{campo}}) \, dV = 0 \quad (1.5)$$

Portanto, a densidade de energia obedece às equações de Euler-Lagrange. Destas equações diferenciais podemos calcular o vetor \tilde{L} como função da posição para qualquer ponto da amostra, sendo conhecidas as condições de contorno que dependem da geometria do problema.

Em nosso trabalho, analisamos o efeito do campo magnético e do campo elétrico sobre uma configuração nemática entre placas paralelas com torção induzida uniforme. Outras geometrias são possíveis, como, por exemplo, uma estrutura nemática sem torção ou uma estrutura nemática entre placas não paralelas^{3,4}.

Para obtermos a estrutura com torção uniforme, devemos co

FIGURA 2 - DEFORMAÇÕES FUNDAMENTAIS

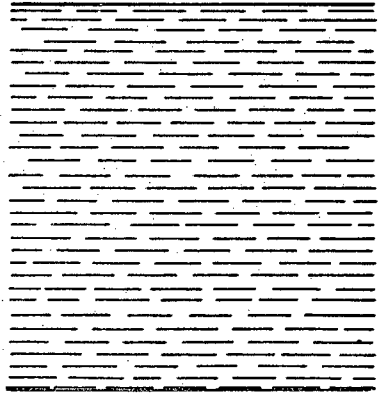
As três deformações fundamentais que podem ocorrer em um cristal líquido são mostradas. As deformações fundamentais são: encurvamento transversal ("bend")(a); encurvamento longitudinal ("splay")(b); e torção ("twist")(c).

locar a substância nemática entre duas placas paralelas que sofrem um tratamento prévio de modo a forçar as moléculas a se alinharem paralela e uniformemente nas superfícies de contato. Neste estado inicial, todas as moléculas estão paralelas entre si e paralelas às superfícies de contato (Figura 3a). O segundo passo consiste em girar uma das placas por um valor angular conhecido ($2\theta_0$); isto irá induzir na amostra uma torção uniforme, pois em cada uma das placas a orientação molecular é diferente. Entre as duas superfícies haverá uma transição na orientação (Figura 3b). Ao aplicarmos um campo magnético ou elétrico, as moléculas tenderão a orientar sua direção de maior susceptibilidade paralelamente ao campo externo, o que produz uma modificação do padrão com torção uniforme.

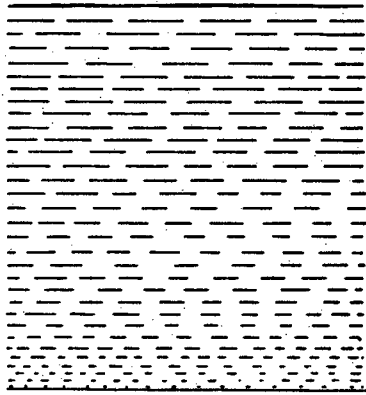
O estudo desta geometria é importante, pois nos dará informações sobre o comportamento dos cristais líquidos nemáticos. Além disto, os efeitos eletro-óticos possuem muitas aplicações práticas.

FIGURA 3 - ORIENTAÇÃO MOLECULAR DA
FASE NEMÁTICA ENTRE PLA
CAS PARALELAS.

Orientação molecular de uma estrutura nemática planar (a) e a orientação molecular de uma amostra nemática com torção induzida (b). A estrutura com torção induzida uniforme pode ser obtida a partir da estrutura planar através de uma rotação feita em uma das placas.



a



b

C A P Í T U L O _ _ _ 2

DETERMINAÇÃO DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR DE UMA AMOS-
TRA DE CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO COM TORÇÃO UNIFOR-
ME SOB A INFLUÊNCIA DE UM CAMPO EXTERNO.

2.1 - TEORIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS COM TORÇÃO INDUZIDA.

Para encontrarmos a orientação de uma estrutura nemática com torção uniforme entre duas placas paralelas separadas por uma distância $2d$, devemos utilizar a expressão para a densidade de energia elástica de Frank, equação 1.2, com as respectivas condições de contorno, e definirmos um sistema de coordenadas. Seguindo o trabalho de Leslie⁵, o sistema de coordenadas que escolhermos será um sistema de mão direita tal que as placas paralelas encontrem-se perpendiculares ao eixo z , uma colocada em $z = 0$ e outra colocada em $z = 2d$. Torna-se também necessário definirmos as componentes do vetor \vec{L} . As componentes cartesianas de \vec{L} podem ser escritas como:

$$L_x = \cos \theta \cdot \cos \phi ; L_y = \cos \theta \cdot \sin \phi ; L_z = \sin \theta \quad (2.1)$$

onde θ é o ângulo que o eixo molecular (\vec{L}) faz com o plano $x-y$, e ϕ é o ângulo que a projeção do vetor \vec{L} no plano $x-y$ faz com a direção x (Figura 4). Devido à simetria do problema, os ângulos θ e ϕ são funções apenas da variável z , pois esta é a direção perpendicular às placas, assim:

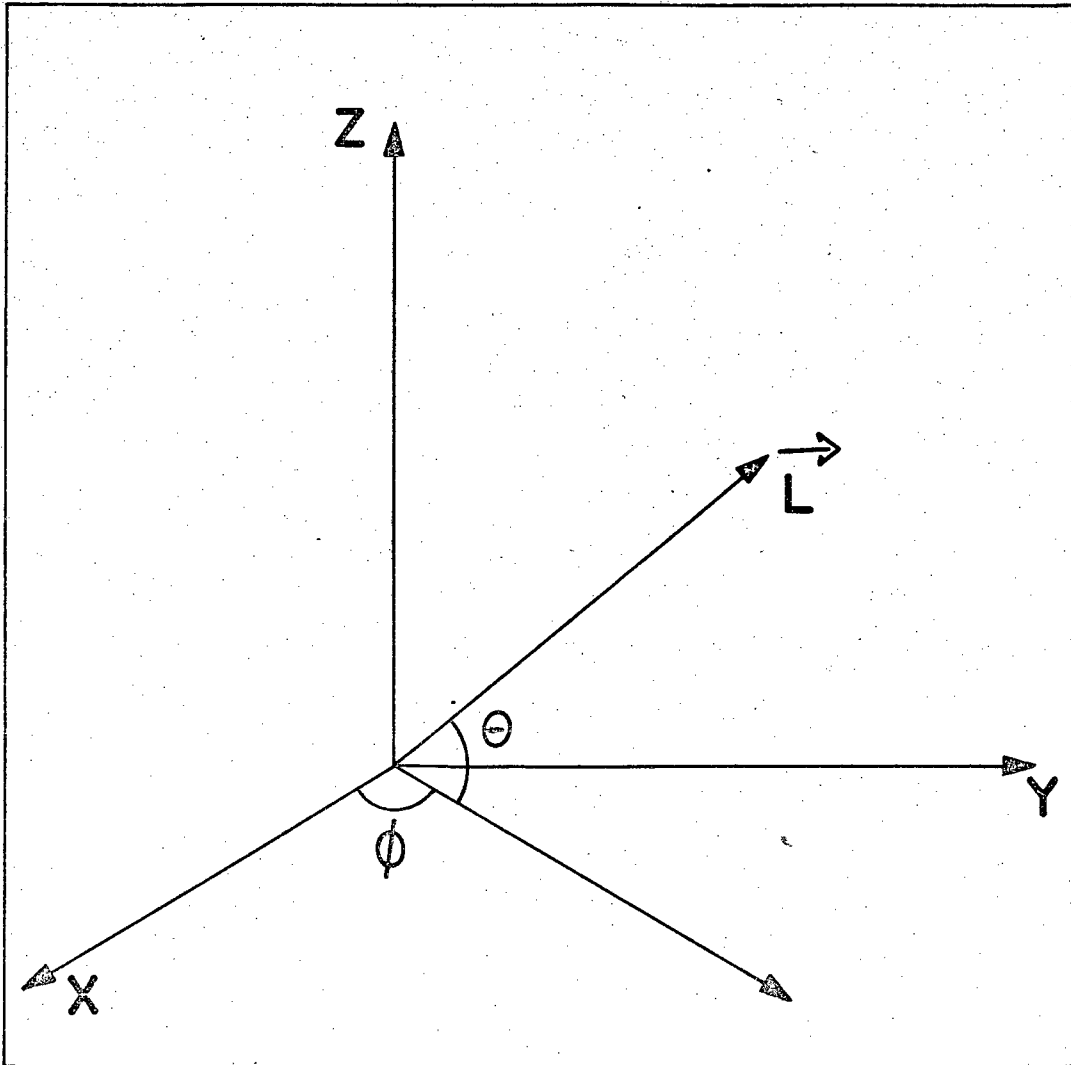
$$\theta = \theta(z) ; \phi = \phi(z) \quad (2.2)$$

Substituindo a equação 2.1 na expressão de Frank para a densidade de energia livre elástica, teremos:

$$2g = k_{11} \cos^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + k_{22} \cos^4 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + \\ + k_{33} \left(\cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right) \quad (2.3)$$

FIGURA 4 - COMPONENTES CARTESIANAS
DO VETOR \vec{L} .

Os ângulos θ e ϕ que descrevem as componentes cartesianas do vetor \vec{L} , isto é, as grandezas que descrevem a orientação molecular, são mostrados.



Esta expressão pode ser simplificada:

$$2g = f(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + h(\theta) \left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 \quad (2.4)$$

onde:

$$f(\theta) = k_{11} \cos^2\theta + k_{33} \sin^2\theta ; h(\theta) = (k_{22}\cos^2\theta + k_{33}\sin^2\theta) \cdot \cos^2\theta \quad (2.5)$$

Considerando a minimização da integral volumétrica da equação 2.4, podemos escrever as seguintes equações de Euler-Lagrange para o sistema:

$$2 \frac{d}{dz} \left[f(\theta) \frac{d\theta}{dz} \right] - \left[\frac{d}{d\theta} f(\theta) \right] \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 - 2 \frac{d}{d\theta} h(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{d}{dz} \left[h(\theta) \frac{d\phi}{dz} \right] = 0 \quad (2.7)$$

Para resolvermos este sistema de equações acopladas, devemos considerar as condições de contorno impostas pelas superfícies de contato. Consideraremos as mesmas condições discutidas por Leslie⁵, pois estas são as que apresentam maior interesse prático.

$$\theta(0) = 0 ; \theta(2d) = 0 \quad (2.8)$$

$$\phi(0) = -\phi_0 ; \phi(2d) = \phi_0 \quad (2.9)$$

As duas primeiras relações descrevem o paralelismo das moléculas nas placas e as duas últimas descrevem a rotação que as placas sofreram para induzir a torção na amostra. Uma solução que satisfaz as condições de contorno e as equações 2.6 e 2.7 é:

$$\theta(z) = 0 \quad (2.10)$$

$$\phi(z) = \phi_0 \frac{(z-d)}{d} \quad (2.11)$$

Devemos notar que a solução corresponde exatamente a uma torção uniforme. Além disto, esta solução satisfaz as condições de simetria do problema, pois ϕ é igual a zero no centro da amostra.

2.2 - DISTORÇÃO DO PADRÃO DE ORIENTAÇÃO UNIFORME DEVIDO À PRESENÇA DE CAMPOS EXTERNOS PERPENDICULARES ÀS PLACAS.

Ao aplicarmos um campo externo \tilde{a} amostra de cristal líquido nemático, a anisotropia da susceptibilidade e da constante dielétrica fará com que o padrão uniforme sofra uma modificação. Para determinarmos esta alteração, devemos calcular a densidade de energia total e minimizá-la. Para tanto, calcularemos a contribuição do campo externo na mesma. Consideraremos só campos magnéticos, pois neste caso o tratamento para campos elétricos é análogo. De acordo com o tratamento de Meier et al⁶, vamos supor que a amostra de cristal líquido e a fonte geradora formam parte de um sistema isolado. Esta suposição nos permite escrever a seguinte equação de conservação:

$$dG_{\text{elast}} + dG_{\text{mag}} = dG_{\text{fonte}} \quad (2.12)$$

Para um gerador com corrente estabilizada, podemos relacionar a energia da fonte com a energia magnética da amostra:

$$2G_{\text{mag}} = G_{\text{fonte}} \quad (2.13)$$

Para uma discussão mais detalhada veja-se o livro de Reitz Milford⁷.

Colocando esta última relação na equação de conservação teremos:

$$dG_{\text{elast}} - dG_{\text{mag}} = 0 ; \quad d(G_{\text{elast}} - G_{\text{mag}}) = 0 \quad (2.14)$$

Esta relação indica que o termo correspondente ao campo externo é $-G_{\text{magnética}}$. Com isto, queremos dizer que a diferença entre a energia elástica e a energia magnética é a função que deve ser minimizada e não sua soma. A energia que deve ser minimizada é:

$$G = \int_V g_{\text{elast}} dV - \int_V g_{\text{mag}} dV \quad (2.15)$$

A densidade de energia magnética é dada pela expressão:

$$g_{\text{mag}} = 1/2 \tilde{B} \cdot \tilde{H} \quad (2.16)$$

Utilizando esta expressão para a densidade de energia magnética e a expressão de Frank para a densidade de energia elástica, teremos para a energia livre total:

$$2G = \int_V \left[k_{11} (\nabla \cdot \tilde{L})^2 + k_{22} (\tilde{L} \cdot \nabla \times \tilde{L})^2 + k_{33} (\tilde{L} \times \nabla \times \tilde{L})^2 - \tilde{B} \cdot \tilde{H} \right] dV \quad (2.17)$$

É necessário, portanto, calcularmos o produto escalar do campo magnético com a indução magnética. Com os valores de campo que estamos trabalhando, podemos considerar o cristal líquido como um meio linear e podemos escrever:

$$\tilde{\mathbf{B}} = (1 + \hat{\nu}) \tilde{\mathbf{H}} \quad (2.18)$$

onde $\hat{\nu}$ é a susceptibilidade magnética, uma grandeza tensorial. A equação 2.18 se aplica para qualquer sistema de coordenadas, mas devemos ter o cuidado de expressar as grandezas $\tilde{\mathbf{B}}$, $\tilde{\mathbf{H}}$ e $\hat{\nu}$ em um mesmo sistema de coordenadas.

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{B}}_{\text{lab}} &= \hat{\nu}_{\text{lab}} \cdot \tilde{\mathbf{H}}_{\text{lab}} + \tilde{\mathbf{H}}_{\text{lab}} & \underline{a} \\ \tilde{\mathbf{B}}_{\text{mol}} &= \hat{\nu}_{\text{mol}} \cdot \tilde{\mathbf{H}}_{\text{mol}} + \tilde{\mathbf{H}}_{\text{mol}} & \underline{b} \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde o índice "lab" indica o sistema de coordenadas do laboratório e o índice "mol" indica um sistema de coordenadas fixo em uma dada molécula com o eixo maior da molécula paralelo à direção z . Neste sistema de referência, nós supomos que a susceptibilidade magnética pode ser escrita como:

$$\hat{\nu}_{\text{mol}} = \begin{pmatrix} \nu_2 & 0 & 0 \\ 0 & \nu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \nu_1 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Devemos notar que somente dois valores são independentes. Isto se deve à simetria de rotação existente em torno do eixo molecular. Em nosso trabalho, consideramos apenas campos magnéticos constantes perpendiculares às placas, isto é, paralelos a direção z . Logo:

$$\tilde{\mathbf{H}}_{\text{lab}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Para calcularmos a indução magnética, devemos escrever as equações 2.20 e 2.21 num mesmo sistema de coordenadas. Por simplicidade escolhemos o sistema do laboratório, portanto, devemos realizar uma rotação tridimensional com o sistema de referência molecular, isto é, devemos realizar uma transformação de Euler. A susceptibilidade magnética pode ser escrita como:

$$\hat{\nu}_{\text{lab}} = \mathbf{A} \hat{\nu}_{\text{mol}} \mathbf{A}^{-1} \quad (2.22)$$

onde A e A^{-1} são, respectivamente, as matrizes de rotação tridimensional e sua inversa, caracterizadas pelos ângulos de Euler. Para uma discussão mais completa, veja-se o livro de Goldstein⁸.

$$A = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & \sin \vartheta & \theta \\ -\sin \theta \cdot \sin \vartheta & \sin \theta \cdot \cos \vartheta & \cos \theta \\ \cos \theta \cdot \sin \vartheta & -\cos \theta \cdot \cos \vartheta & \sin \theta \end{pmatrix}$$

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & -\sin \theta \cdot \sin \vartheta & \cos \theta \cdot \sin \vartheta \\ \sin \vartheta & \sin \theta \cdot \cos \vartheta & -\cos \theta \cdot \cos \vartheta \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \end{pmatrix}$$

Utilizando as expressões acima para as matrizes de transformação, o produto escalar $\tilde{B} \cdot \tilde{H}$ tem o seguinte valor:

$$\begin{aligned} \tilde{B} \cdot \tilde{H} &= A \begin{pmatrix} v_2 & 0 & 0 \\ 0 & v_2 & 0 \\ 0 & 0 & v_1 \end{pmatrix} \cdot A^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H \end{pmatrix} \cdot (0 \ 0 \ H) = \\ &= v_2 H^2 \cos^2 \theta + v_1 H^2 \sin^2 \theta + H^2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Utilizando a equação 2.4, podemos agora escrever a equação para a densidade de energia total:

$$2g = f(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + h(\theta) \left(\frac{d\vartheta}{dz}\right)^2 - (v_1 - v_2) \cdot H^2 \sin^2 \theta - v_2 H^2 - H^2 \quad (2.24)$$

onde $-H^2 - vH^2$ é uma constante e portanto não altera a forma das equações de Euler-Lagrange. As equações de Euler-Lagrange são:

$$2 \frac{d}{dz} \left[f(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right) \right] - \frac{d}{d\theta} h(\theta) \left(\frac{d\vartheta}{dz}\right)^2 + 2(v_1 - v_2) \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta H^2 = 0 \quad (2.25)$$

$$\frac{d}{dz} \left[h(\theta) \frac{d\vartheta}{dz} \right] = 0 \quad (2.26)$$

A primeira integral das duas equações é facilmente encontrada:

$$f(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + h(\theta) \left(\frac{d\vartheta}{dz}\right)^2 + vH^2 \cdot \sin^2 \theta = a ; v = v_1 - v_2 \quad (2.27)$$

$$h(\theta) \frac{d\vartheta}{dz} = b \quad (2.28)$$

onde a e b são constantes determinadas pelas condições de contorno. Podemos desacoplar estas equações, isto é, escrevê-las como função de apenas duas variáveis.

Podemos substituir o valor de $d\theta/dz$, obtido da equação 2.28 na equação 2.27, assim, a primeira equação será apenas função de θ e de z . Podemos colocar na equação 2.28 o valor de dz obtido da equação 2.27 e, assim, a segunda equação será função apenas de θ e de ϕ .

$$\sqrt{f(\theta)} d\theta = \left[a - \frac{b^2}{h(\theta)} - vH^2 \cdot \text{sen}^2 \theta \right]^{1/2} dz \quad (2.29)$$

$$\sqrt{f(\theta)} d\theta = \left[a - \frac{b^2}{h(\theta)} - vH^2 \cdot \text{sen}^2 \theta \right]^{1/2} \frac{h(\theta)}{b} d\phi \quad (2.30)$$

Para resolvermos estas equações devemos considerar as condições de contorno impostas pelas superfícies de contato. As placas paralelas determinam os valores de θ e de ϕ para os pontos $z = 0$, para $z = d$ e para $z = 2d$.

$$\theta(0) = \theta(2d) = 0 \quad ; \quad \theta(d) = \theta_m \quad ; \quad \frac{d\theta}{dz}(d) = 0 \quad (2.31)$$

$$\phi(0) = -\phi(2d) = -\phi_0 \quad ; \quad \phi(d) = 0 \quad (2.32)$$

onde θ_m é o máximo valor de θ e ocorre no centro da amostra. Devido a simetria do problema, temos que $\theta(z) = \theta(2d-z)$ e que $\phi(z) = -\phi(2d-z)$. Portanto, no que se segue, utilizaremos valores de z menores ou iguais a d . Estamos também considerando que o campo magnético não altera a orientação das moléculas que estão nas placas de contato. Aplicando as condições de contorno e integrando as equações 2.29 e 2.30, podemos obter θ e ϕ como função de z . As equações que determinam o valor das componentes de \vec{L} como função da posição são:

$$z = \int_0^\theta \left[\frac{f(\theta)}{vH^2(\text{sen}^2 \theta_m - \text{sen}^2 \theta) - \frac{b^2(h(\theta) - h(\theta_m))}{h(\theta) \cdot h(\theta_m)}} \right]^{1/2} d\theta \quad (2.33)$$

$$\phi + \phi_0 = \int_0^\theta \left[\frac{f(\theta)}{vH^2(\text{sen}^2 \theta_m - \text{sen}^2 \theta) - \frac{b^2(h(\theta) - h(\theta_m))}{h(\theta) \cdot h(\theta_m)}} \right]^{1/2} \frac{bd\theta}{h(\theta)} \quad (2.34)$$

$$d = \int_0^{\theta_m} \left[\frac{f(\theta)}{vH^2(\text{sen}^2 \theta_m - \text{sen}^2 \theta) - \frac{b^2(h(\theta) - h(\theta_m))}{h(\theta) \cdot h(\theta_m)}} \right]^{1/2} d\theta \quad (2.35)$$

$$\phi_0 = \int_0^{\theta_m} \left[\frac{f(\theta)}{vH^2(\text{sen}^2 \theta_m - \text{sen}^2 \theta) - \frac{b^2(h(\theta) - h(\theta_m))}{h(\theta) \cdot h(\theta_m)}} \right]^{1/2} \frac{bd\theta}{h(\theta)} \quad (2.36)$$

Devemos notar que temos quatro equações e que todas elas devem ser utilizadas para determinar o valor dos ângulos. As duas últimas equações servem para determinar as constantes θ_m e b . Leslie⁵ obteve estas mesmas equações partindo de considerações de hidrodinâmica aplicadas para cristais líquidos. O nosso procedimento já parte do caso mais particular, do caso estático. Devemos notar que estas quatro equações determinam a orientação molecular se conhecermos as constantes elásticas, a anisotropia da susceptibilidade magnética e o valor do campo magnético; portanto, podemos considerá-las como expressões da orientação molecular em função do campo aplicado.

A partir das equações que descrevem a orientação molecular, podemos determinar o valor do campo no qual o padrão de orientação uniforme começa a alterar-se. Para tanto, usaremos a seguinte transformação de variáveis:

$$\text{sen } x = \frac{\text{sen } \theta}{\text{sen } \theta_m} \quad (2.37)$$

As equações 2.35 e 2.36 transformam-se em:

$$d = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{f(\theta)}{vH^2 + \frac{b^2}{h(\theta) \cdot h(\theta_m)} \left(\frac{h(\theta) - h(\theta_m)}{\text{sen}^2 \theta_m - \text{sen}^2 \theta} \right)} \right]^{1/2} \frac{dx}{\cos \theta} \quad (2.38)$$

$$\theta_0 = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{f(\theta)}{vH^2 + \frac{b^2}{h(\theta) \cdot h(\theta_m)} \left(\frac{h(\theta) - h(\theta_m)}{\text{sen}^2 \theta_m - \text{sen}^2 \theta} \right)} \right]^{1/2} \frac{b dx}{\cos \theta \cdot h(\theta)} \quad (2.39)$$

Devemos notar que:

$$\frac{h(\theta) - h(\theta_m)}{\text{sen}^2 \theta_m - \text{sen}^2 \theta} = 2k_{22} - k_{33} + (k_{33} - k_{22}) (\text{sen}^2 \theta + \text{sen}^2 \theta_m) \quad (2.40)$$

Podemos calcular as integrais acima, no limite quando θ_m tende a zero, isto é, quando o valor do ângulo θ é zero em toda a amostra. Ao valor do campo magnético que obtivermos deste cálculo chamaremos de campo crítico (H_c) e corresponde ao valor no qual tem início a modificação do padrão uniforme.

$$\lim_{\theta_m \rightarrow 0} d = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{k_{11}}{vH^2 - \frac{b^2(k_{33} - 2k_{22})}{k_{22}^2}} \right]^{1/2} dx \quad (2.41)$$

$$\lim_{\theta_m \rightarrow 0} \varnothing_0 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{k_{11}}{vH^2 - \frac{b^2(k_{33} - 2k_{22})}{k_{22}}} \right]^{1/2} \frac{b \, dx}{k_{22}} \quad (2.42)$$

Dividindo a equação 2.41 pela equação 2.42, podemos determinar o valor de b quando tem início a distorção do padrão uniforme (b_c).

$$\lim_{\theta_m \rightarrow 0} b = b_c = \frac{\varnothing_0 k_{22}}{d} \quad (2.43)$$

Substituindo este valor na equação 2.42, obteremos o seguinte valor para o campo crítico⁵:

$$H_c = \left[k_{11} \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 - (k_{33} - 2k_{22}) \varnothing_0^2 \right] \frac{1}{vd^2} \quad (2.44)$$

Esta equação é muito importante, pois descreve o valor do campo externo no qual tem início a distorção, como função das características da amostra de cristal líquido. Se considerarmos uma estrutura planar, isto é, uma estrutura na qual \varnothing_0 é igual a zero, teremos o seguinte valor para o campo crítico em concordância com os trabalhos de Aéro e Bulygin⁹ e Saupe⁴.

$$vd^2 H_c^2 = k_{11} \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \quad (2.45)$$

Devemos agora prosseguir, calculando o valor das constantes b e θ_m para valores dos campos externos diferentes do campo crítico, pois assim poderemos determinar os valores de θ e \varnothing para qualquer valor do campo magnético aplicado na amostra.

2.3 - CÁLCULO DO PADRÃO DE ORIENTAÇÃO MOLECULAR COMO FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO.

Na secção anterior, encontramos o valor do campo magnético no qual começa a existir uma alteração no padrão de orientação uniforme. Vamos, agora, calcular a variação dos ângulos θ e \varnothing com o aumento do campo magnético. Para tanto, devemos resolver as equações 2.33 e 2.34, que descrevem a orientação molecular e as equações 2.35 e 2.36, que descrevem as condições de contorno. Para podermos resolver o problema, vamos considerar que as constantes elásticas possuem o mesmo valor. Esta aproximação está baseada

no trabalho experimental de Haller¹⁰ e nos trabalhos teóricos de Nehring e Saupe¹¹ e Priest¹². Além disto, outros pesquisadores já a utilizaram em trabalhos relacionados com a orientação molecular em cristais líquidos nemáticos.

Considerando

$$k_{11} = k_{22} = k_{33} = k \quad (2.46)$$

podemos escrever a equação 2.33 como:

$$z = \int_0^x \left[\frac{k}{vH^2 + \frac{b^2}{k \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \theta_m}} \right]^{1/2} \frac{dx}{\cos \theta} = \int_0^x \left[\frac{k^2}{vH^2 \cdot k \cos^2 \theta + \frac{b^2}{\cos \theta_m}} \right]^{1/2} dx$$

$$\frac{z}{k} = \int_0^x \left[\frac{1}{vH^2 \cdot k + \frac{b^2}{\cos^2 \theta_m} - vH^2 \cdot k \sin^2 \theta} \right]^{1/2} dx$$

$$\frac{z}{k} \left(kvH^2 + \frac{b^2}{\cos^2 \theta_m} \right)^{1/2} = \int_0^x \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{vH^2 \cdot k \sin^2 \theta_m}{vH^2 \cdot k + \frac{b^2}{\cos^2 \theta_m}} \right) \sin^2 x} \right]^{1/2} dx \quad (2.47)$$

Para resolvermos as equações, introduziremos a variável $m = m(H)$:

$$m = \frac{vH^2 \cdot k \cdot \sin^2 \theta_m}{vH^2 \cdot k + \frac{b^2}{\cos^2 \theta_m}} \quad (2.48)$$

Devemos notar que $0 \leq m \leq 1$.

Substituindo a equação 2.48 na equação 2.47, temos:

$$\frac{z}{k} = \left(\frac{vH^2 \cdot k \cdot \sin^2 \theta_m}{m} \right)^{1/2} = \int_0^x \frac{dx}{\sqrt{1 - m \cdot \sin^2 x}} \quad (2.49)$$

A integral acima é uma integral elíptica incompleta do primeiro tipo. Analogamente, a equação 2.34 transforma-se em:

$$\frac{\theta + \theta_0}{k} \left(vH^2 \cdot k + \frac{b^2}{\cos^2 \theta_m} \right)^{1/2} = \int_0^x \frac{1}{(1 - m \cdot \sin^2 x)^{1/2}} \cdot \frac{bdx}{k \cdot \cos^2 \theta}$$

$$(\theta + \theta_0) \left(\frac{m}{vH^2 \cdot k \sin^2 \theta_m} \right)^{-1/2} = \int_0^x \frac{1}{(1 - m \sin^2 x)^{1/2}} \cdot \frac{bdx}{(1 - \sin^2 \theta_m \cdot \sin^2 x)} \quad (2.50)$$

onde $\text{sen}^2\theta_m = n$.

A integral do segundo membro é uma integral elíptica incompleta do terceiro tipo. As equações 2.49 e 2.50 determinam os valores de θ e ϕ para qualquer valor de z como função do campo magnético, mas para determinar estes valores devemos conhecer os valores das constantes b e θ_m ou m e θ_m como função do campo magnético. As condições de contorno que determinam os valores das constantes são:

$$\frac{d}{k} \left(\frac{m}{vH^2 \cdot k \cdot \text{sen}^2\theta_m} \right)^{-1/2} = \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{(1-m \cdot \text{sen}^2x)^{1/2}} \quad (2.51)$$

$$\frac{\phi_0}{b} \left(\frac{m}{vH^2 \cdot k \cdot \text{sen}^2\theta_m} \right)^{-1/2} = \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{(1-m \cdot \text{sen}^2x)^{1/2} (1-n \cdot \text{sen}^2x)} \quad (2.52)$$

As duas integrais são integrais elípticas completas, respectivamente do primeiro e do terceiro tipo. Utilizando a notação para integrais elípticas de Milne-Thompson¹³, teremos para as quatro equações que determinam a orientação molecular:

$$\frac{z}{k} \left(\frac{vH^2 \cdot k \cdot \text{sen}^2\theta_m}{m} \right)^{1/2} = F(m, x) \quad (2.53)$$

$$\frac{d}{k} \left(\frac{vH^2 \cdot k \cdot \text{sen}^2\theta_m}{m} \right)^{1/2} = K(m) \quad (2.54)$$

$$\frac{\phi + \phi_0}{b} \left(\frac{vH^2 \cdot k \cdot \text{sen}^2\theta_m}{m} \right)^{1/2} = \Pi(n, m, x) \quad (2.55)$$

$$\frac{\phi_0}{b} \left(\frac{vH^2 \cdot k \cdot \text{sen}^2\theta_m}{m} \right)^{1/2} = \Pi(n, m) \quad (2.56)$$

onde $F(m, x)$ e $K(m)$ representam, respectivamente, integrais elípticas de primeiro tipo incompleta e completa e, $\Pi(n, m, x)$ e $\Pi(n, m)$ representam, respectivamente, integrais elípticas do terceiro tipo incompleta e completa. Com estas quatro equações podemos determinar o valor das componentes de \vec{L} em qualquer ponto da amostra para qualquer valor do campo magnético. Para conhecermos os valores de θ e ϕ , devemos introduzir os valores das constantes b , m e θ_m nas equações 2.53 e 2.54. Devemos lembrar-nos que estas três constantes não são independentes, pois estão relacionadas pela equação 2.48. Dividindo a equação 2.54 pela e-

equação 2.56 , temos:

$$\frac{db}{\emptyset_0 k} = \frac{K(m)}{\Pi(n, m)} \quad (2.57)$$

Para acharmos os valores de m e θ_m , devemos isolar o valor do campo magnético das equações 2.55 e 2.48 .

Da equação 2.48:

$$m(vH^2.k + \frac{b^2}{\cos^2\theta_m}) = vH^2.k.\text{sen}^2\theta_m$$

$$(mvk - vk.\text{sen}^2\theta_m)H^2 = - \frac{mb^2}{\cos^2\theta_m}$$

$$H^2 = \frac{b^2.m}{vk (\text{sen}^2\theta_m - m).\cos^2\theta_m} \quad (2.58)$$

Da equação 2.54:

$$\frac{vH^2.k.\text{sen}^2\theta_m}{m} = \frac{K^2(m).k^2}{d^2} ; H^2 = \frac{m.k.K^2(m)}{v.d^2.\text{sen}^2\theta_m} \quad (2.59)$$

Comparando as equações 2.58 e 2.59, podemos relacionar θ_m como função somente de m , se utilizarmos o valor de b da equação 2.57 :

$$\frac{b^2_m}{v.k(\text{sen}^2\theta_m - m).\cos^2\theta_m} = \frac{m.k.K^2(m)}{v.d^2.\text{sen}^2\theta_m}$$

$$K^2(m) = \frac{d^2.\text{tg}^2\theta_m}{k^2(\text{sen}^2\theta_m - m)} \cdot \left(\frac{K^2(m)}{\Pi^2(n, m)} \cdot \frac{\emptyset_0^2.k^2}{d^2} \right)$$

$$m = \text{sen}^2\theta_m - \frac{\text{tg}^2\theta_m.\emptyset_0^2}{\Pi^2(n, m)} \quad (2.60)$$

Esta última relação nos permite calcular o valor de θ_m , sendo conhecido o valor de m ou vice-versa. Dado o valor de θ_m e sendo calculado o valor de m , podemos utilizar a equação 2.58 ou 2.59 para determinar o valor do campo magnético que corresponde a esta máxima deformação do ângulo θ .

Devemos ainda conhecer o valor da distância entre as placas e o valor da anisotropia da susceptibilidade magnética. Portanto, deveríamos analisar o comportamento dos ângulos θ e \emptyset para

cada caso particular. Podemos, entretanto, trabalhar com o campo magnético reduzido (H_R) e analisar a dependência dos ângulos θ e ϕ com esta grandeza. O campo reduzido é definido como:

$$H_R = \frac{H}{H_c} \quad (2.61)$$

Utilizando a equação 2.44 e considerando as constantes elásticas iguais, teremos para o campo crítico:

$$H_c^2 = \frac{k}{vd^2} \left(\left(\frac{\pi}{2} \right)^2 - \phi_o^2 \right) \quad (2.62)$$

Aplicando esta equação à definição de campo reduzido e considerando o valor do campo magnético dado pela expressão 2.59, teremos:

$$H_R^2 = \frac{H^2}{H_c^2} = \frac{m \cdot K^2(m)}{\left[\left(\frac{\pi}{2} \right)^2 - \phi_o^2 \right] \text{sen}^2 \theta_m} \quad (2.63)$$

Com esta equação, podemos determinar o valor do campo reduzido para qualquer valor de θ_m , pois podemos determinar o valor de m através da equação 2.60. Conhecendo os valores de θ_m , m e H_R , podemos utilizar as equações 2.53, 2.54, 2.55 e 2.56 na determinação dos valores de θ e ϕ para qualquer valor de z como função do campo magnético. Dividindo a equação 2.53 pela equação 2.55, e a equação 2.54 pela 2.56, teremos expressões compactas para os ângulos θ e ϕ :

$$\frac{z}{d} = \frac{F(m, x)}{K(m)} \quad \text{ou} \quad \text{sn}(K(m)z/d) = \frac{\text{sen } \theta}{\text{sen} \theta_m} \quad (2.64)$$

onde sn representa o seno elíptico.

$$\frac{\phi + \phi_o}{\phi_o} = \frac{\Pi(n, m, x)}{\Pi(n, m)} \quad (2.65)$$

Devemos lembrar que $\text{sen } x = \text{sen } \theta / \text{sen } \theta_m$. Os valores das integrais elípticas podem ser determinados através de tabelas¹³.

Os gráficos dos ângulos θ e θ_m (figura 5) e ϕ (figura 6), como função do campo reduzido, estão apresentados nas páginas seguintes.

Como ilustração, mostramos, a seguir, o cálculo detalhado de um valor de θ e de ϕ .

FIGURA 5 - GRÁFICO DO ÂNGULO θ

Gráfico do ângulo θ como função do campo magnético reduzido ($H_R = H/H_C$) considerando todas as constantes elásticas iguais ($k_{ii} = k$), para $z = 3/2 d$ (a), e para $z = d$ (b).

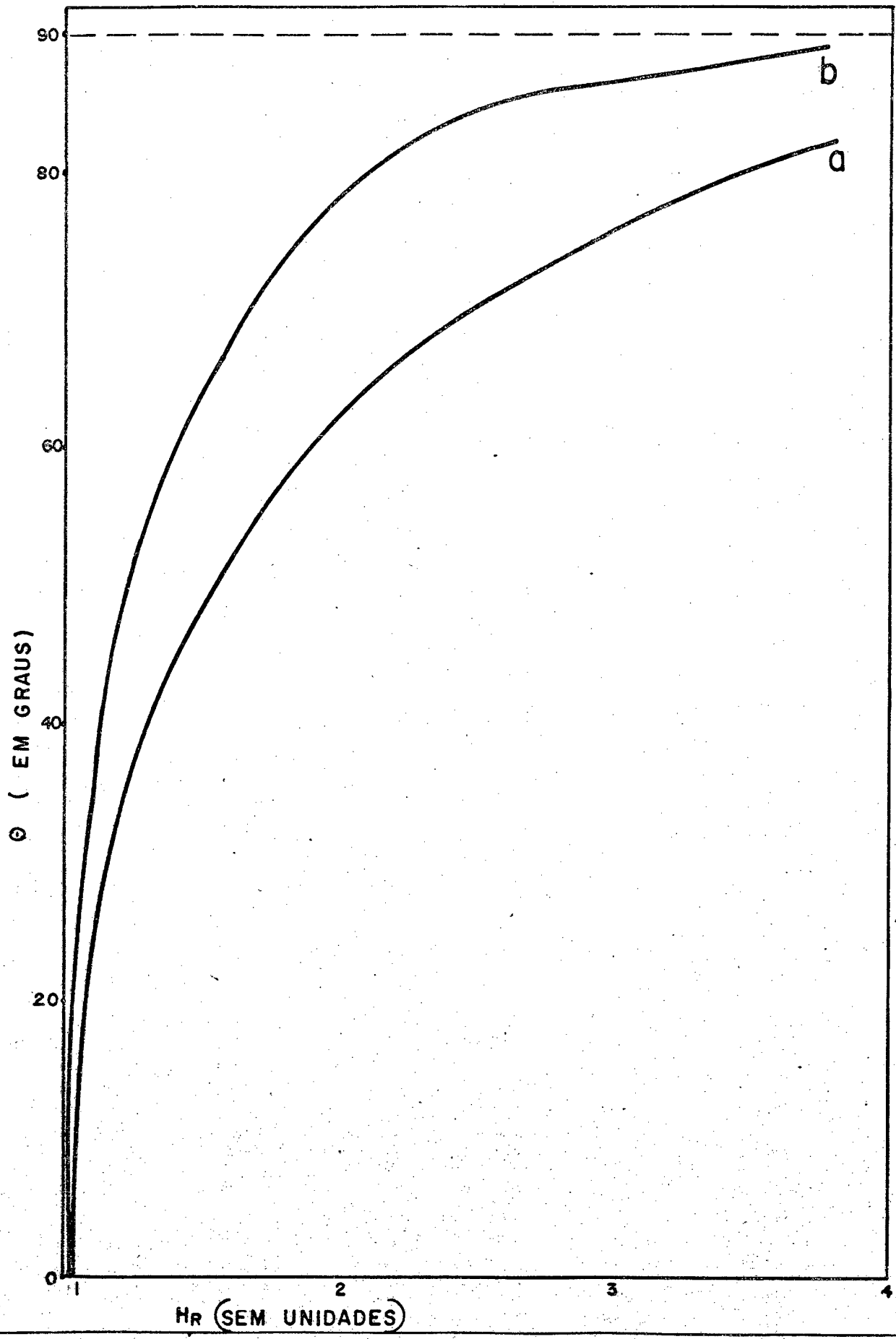
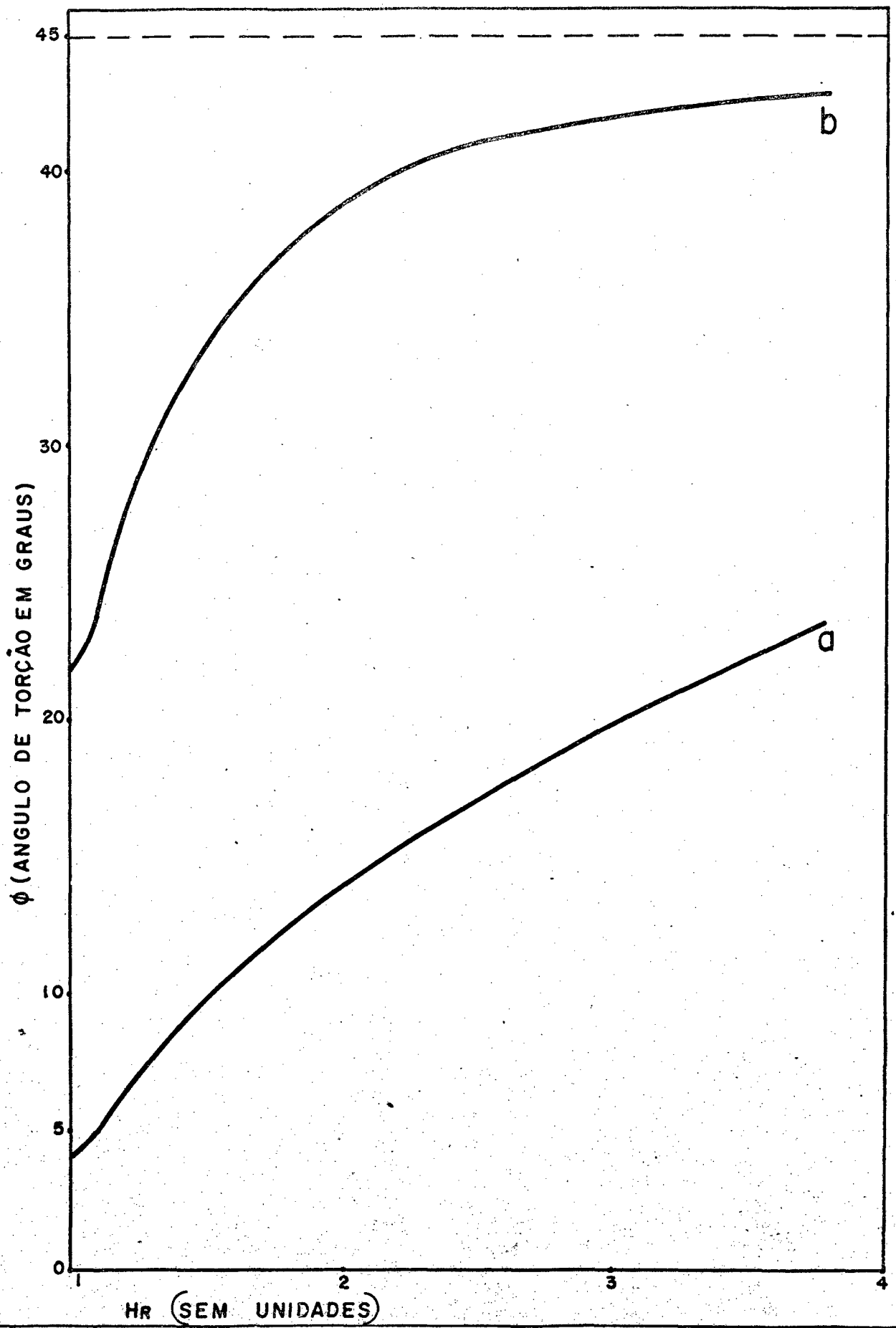


FIGURA 6 - GRÁFICO DO ÂNGULO θ

Gráfico do ângulo de torção (θ) como função do campo magnético reduzido ($H_R = H/H_C$), considerando todas as constantes elásticas iguais ($k_{ij}=k$) para $z = 3/2d$ (a), e para $z = 1,1d$ (b).



C A P Í T U L O 3
=====

MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DAS CURVAS
DE θ E \emptyset COMO FUNÇÃO DO CAMPO REDUZIDO.

O primeiro passo para o cálculo dos valores do campo - reduzido, do valor de θ e de \emptyset , para um dado valor de θ_m , é a determinação do valor de m .

A equação 2.60 que determina m é :

$$m = \text{sen}^2 \theta_m - \frac{\emptyset_0^2 \cdot \text{tg}^2 \theta_m}{\Pi^2(n, m)} \quad (3.1)$$

Usaremos a seguinte notação:

$$\text{sen}^2 y = m, \quad \text{sen}^2 \theta_m = n \quad (3.2)$$

Estamos supondo uma torção de 90 graus, isto é,

$$\emptyset_0 = 0,617 \text{ radianos}$$

Colocando o valor de θ_m na equação 3.1, e retirando os valores da integral elíptica de uma tabela¹³, temos os seguintes resultados para m :

y	m	$\text{sen}^2 y$
15	0,380	0,066
30	0,394	0,250
45	0,415	0,500

A partir desta tabela, podemos saber que m encontra-se entre 0,394 e 0,415. Calculando o valor da integral elíptica por interpolação lagrangeana para y igual a 40° e colocando na equação 3.1 temos:

$$y = 40^\circ ; \quad m = 0,410 ; \quad \text{sen}^2 y = 0,41$$

Portanto, o valor de m que satisfaz a equação 3.1 é 0,41.

Obtido o valor de m , podemos determinar o valor do campo magnético reduzido da equação 2.59 :

$$H_R^2 = \frac{m \cdot K^2(m)}{\left[(\pi/2)^2 - \phi_0^2 \right] \cdot \text{sen}^2 \theta_m} \quad (3.3)$$

A integral elíptica completa de primeiro tipo pode ser conhecida através de uma tabela¹³:

$$H_R^2 = 1,415$$

O valor de θ é determinado pela equação 2.56:

$$\text{sn}(z/d) \cdot K(m) = \text{sen } x \quad (3.4)$$

onde $\text{sen } x = \text{sen } \theta / \text{sen } \theta_m$ e sn representa o seno elíptico.

Calcularemos o valor do ângulo θ para $z = 3/2 d$. Como o valor de θ é o mesmo para $z = d/2$ e para $3/2d$, devido às condições de simetria do problema, trabalharemos com $z = d/2$.

$$\text{sen } x = \text{sn} (K(m)/2) = \left[1/1 + (1-m)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Colocando o valor de $m = 0,41$ nesta equação, temos para o ângulo θ :

$$\text{sen } \theta = 0,752 \times 0,71 = 0,534$$

Logo:

$$\theta = 32,3^\circ$$

O valor do ângulo ϕ , para $z = 3/2d$ é dado pela equação:

$$\phi = \left(1 - \frac{\Pi(n, m, x)}{\Pi(n, m)} \right) \cdot \phi_0 \quad (3.6)$$

Por interpolação lagrangeana, podemos calcular o valor das integrais elípticas:

$$\Pi (0,5 , 49^\circ , 40^\circ) = 1,0204$$

$$\Pi (0,5 , 40^\circ) = 2,5908$$

Colocando estes valores na equação 3.6, temos:

$$\phi = 27,3^\circ$$

Portanto, se $\theta_m = 45^\circ$,

$$H_R^2 = 1,415$$

$$\theta = 32,3^\circ$$

$$\phi = 27,3^\circ$$

C A P Í T U L O 4

DISCUSSÃO

As figuras cinco e seis mostram a dependência dos ângulos θ e \emptyset com o campo magnético reduzido.

No gráfico para o ângulo θ (Figura 5), mostramos os valores de θ para $z = 3/2d$ (Figura a), e para $z = d$ (Figura b). A través do gráfico, torna-se evidente que o padrão de orientação - homogêneo só começa a sofrer alteração quando o campo magnético - externo (H) iguala-se ao campo magnético crítico (H_c).

A inclinação das curvas tende a diminuir e aproxima -se de zero para valores elevados do campo reduzido. Isto significa que, a partir de um determinado valor de campo, já existe um alinhamento praticamente completo. Para campos da ordem de $3,5 H_c$ o valor de θ_m já atingiu 97% de seu valor final. Para valores do campo abaixo do campo crítico, o valor da componente L_z é zero em toda a amostra. Para valores elevados do campo, o valor desta componente também é aproximadamente constante, tendendo a um em toda a amostra menos nas regiões bem próximas às superfícies de contato, onde a orientação molecular não é alterada pela presença do campo magnético externo. Nos pontos próximos da superfícies de contato, ocorre uma transição rápida, mas contínua do padrão de orientação. A medida que o campo aumenta, esta região se torna cada vez menor, isto é, as moléculas tendem a se alinhar perpendicularmente às superfícies de contato. O ângulo θ_m tende para 90° e o ângulo θ tende para θ_m em todos os pontos que não estão na vizinhança das placas.

No gráfico do ângulo \emptyset (Figura 6), temos os valores do ângulo de torção para $z = 3/2d$ e para $z = 1,1d$, na curva b e curva a, respectivamente. Neste gráfico, também podemos verificar que a modificação do padrão com torção uniforme só ocorre quando o campo atinge o valor do campo crítico. Para valores próximos do campo crítico, as curvas de \emptyset como função do campo reduzido, são

concavas e suas inclinações são pequenas. Isto significa que a alteração do padrão torcido ocorre, até certo ponto, após a modificação do ângulo θ , isto é, os encurvamentos longitudinais e transversais ocorrem primeiro que a torção. Este fenômeno é mais facilmente observado na curva onde $z = 3/2d$, pois para pontos muito próximos do centro da amostra, $z = 1,1d$ por exemplo, a influência da condição de simetria do problema no valor do ângulo θ é muito forte.

Deste gráfico podemos deduzir que as moléculas tendem a ter no plano x-y a mesma orientação que possuem nas placas, isto é, para valores de z menores do que d , o valor do ângulo θ tende a $-\theta_0$; para valores de z maiores do que d , o valor do ângulo θ tende a θ_0 , sendo que para $z = d$, o valor de θ é sempre igual a zero. Isto significa que temos uma região de transição na orientação molecular para valores de z próximos de d . A dimensão desta região diminui ao passo que o campo externo aumenta, mas, mesmo para valores elevadíssimos de campo externo, não chega a ocorrer uma descontinuidade, pois, ao aumentar o campo, o valor da projeção do vetor \vec{L} no plano x-y tende a zero.

No gráfico para o ângulo de torção (Figura 6), o valor do ângulo θ inicial, quando o campo reduzido é igual a um, não é zero porque o estado inicial corresponde a uma torção uniforme. Os valores iniciais são obtidos da equação 2.11.

A existência do campo crítico ocorre porque é necessário uma força magnética diferente de zero para vencer a força elástica restauradora. Em ambos os casos, a diferença entre as curvas (a) e (b) é devida à existência de uma força elástica restauradora diferente para cada ponto da amostra. Para uma torção, mudança do ângulo θ , a força restauradora é muito grande no centro da amostra e na região próxima às placas. Para um encurvamento, mudança em θ , a força restauradora é muito grande na proximidade das placas. A força restauradora existe devido à presença das superfícies de contato e à estrutura do cristal líquido nemático. O campo magnético e as placas paralelas apresentam efeitos competitivos.

Os gráficos representam a solução 2.53 e 2.55 com as condições de contorno expressas pelas equações 2.54 e 2.56, entre

tanto, a solução dada pelas equações 2.10 e 2.11, correspondentes ao padrão uniforme, também é uma solução que satisfaz as equações 2.25 e 2.26 e as condições de contorno. Porém, a energia livre correspondente ao padrão uniformemente torcido possui um valor maior do que a energia livre correspondente à solução 2.53 e 2.55 para qualquer valor do campo externo maior do que o campo crítico, como foi mostrado por Leslie⁵, utilizando o procedimento de Daffinos¹⁴.

Os valores do campo crítico são relativamente baixos, mais baixos do que o necessário para produzir outras distorções - em cristais líquidos nemáticos, porque à medida que ocorre a modificação no padrão uniforme, parte da energia elástica é liberada. Um valor típico do campo crítico é 1,36 Kiloersted que ocorre no MBBA, com distância entre as placas de 30 μm ¹⁵.

Em nosso trabalho utilizamos a aproximação de que todas as constantes elásticas de Frank são iguais. Um cálculo que considere o valor exato das constantes elásticas fornecerá curvas um pouco diferentes, em alguns detalhes, das apresentadas. A diferença maior deverá ocorrer nas curvas para o ângulo \emptyset , pois a deformação do ângulo θ é uma combinação de encurvamento transversal e longitudinal, enquanto que a deformação do ângulo \emptyset é uma torção pura, mas que depende da variação das constantes k_{11} e k_{33} . A constante k_{22} não influencia a modificação do ângulo θ e as constantes k_{11} e k_{33} podem ser permutadas sem alterar o padrão molecular quando não ocorre torção. A curva para a torção dependerá até certo ponto da razão k_{11}/k_{22} . Se esta razão for maior que um, a energia necessária para realizar uma torção será menor do que supomos e a inclinação da curva de \emptyset como função do campo magnético reduzido será menor do que a que apresentamos para pontos próximos ao campo crítico. Se a razão for menor do que um, a energia para uma torção será maior do que supomos e a torção começará a ocorrer simultaneamente ao encurvamento. Todavia, independentemente do valor relativo das constantes, a forma das curvas será a mesma, pois o campo reduzido não é função das constantes elásticas.

Com o conhecimento do valor aproximado das constantes a e b , isto é, b e θ_m , será possível integrar numericamente por

iterações sucessivas, as equações 2.33, 2.34, 2.35 e 2.36, para obter um valor mais correto das componentes do vetor \vec{L} como função do campo magnético.

Quando o campo externo aplicado for um campo elétrico, o efeito será idêntico, pois nas equações que descrevem a orientação molecular só será necessária a mudança do campo magnético pelo campo elétrico e das susceptibilidades magnéticas pelas constantes dielétricas. Portanto, a forma das curvas de θ e ϕ como função de um campo elétrico reduzido será idêntica à forma das curvas de θ e ϕ como função do campo magnético reduzido. Haverá um campo elétrico crítico diferente de zero no qual terá início a distorção do padrão uniformemente torcido e a mudança no padrão de orientação ocorrerá rapidamente. O valor das diferenças de potencial críticas também é bastante baixo, da ordem de 2 a 8 volts para muitas das substâncias nemáticas¹⁶.

C A P Í T U L O 5

CONCLUSÃO

Resultados teóricos foram apresentados para o padrão de orientação de uma amostra de cristal líquido nemático com torção induzida sob a ação de um campo magnético ou elétrico externo.

A partir de um valor crítico, o campo magnético produz uma modificação no padrão de ordenação. Este efeito somente ocorrerá quando a anisotropia da susceptibilidade magnética ou da constante dielétrica for positiva. Isto é, o valor paralelo ao eixo molecular deverá ser maior do que o valor perpendicular ao eixo molecular.

Com o aumento do campo externo, as moléculas tendem a se alinhar perpendicularmente às placas, enquanto sofrem uma rotação em torno do eixo z . Em cada metade da amostra, a rotação no plano $x-y$, tem um sentido diferente. Em cada metade, as moléculas tendem a possuir no plano $x-y$ a mesma orientação que possuem nas placas, isto é, para valores de z menores do que d , a maioria das moléculas possui uma orientação muito próxima a $-\theta_0$ no plano $x-y$ e para valores de z maiores do que d , a maioria das moléculas possui uma orientação muito próxima de θ_0 no plano $x-y$. Para $z = d$ o valor do ângulo θ é zero. Quanto maior for o valor do campo maior vai ser a densidade de moléculas com ângulo θ próximo de $\pm \theta_0$.

As medidas feitas com intensidade de luz transmitida e as experiências feitas com variação da capacitância por outros pesquisadores, concordam quantitativamente com nossos resultados. Para valores do campo externo abaixo do campo crítico, a intensidade luminosa transmitida através da amostra de cristal líquido entre polarizadores cruzados é máxima, pois a variação uniforme do ângulo θ faz com que o plano de polarização da luz sofra uma rotação de 90 graus. Para estes valores de campo, a capacitância da amostra não sofre nenhuma variação, pois o ângulo θ é cons-

tante. Para valores muito elevados do campo externo, a intensidade luminosa tende a zero, pois a anisotropia do índice de refração não vai variar linearmente na amostra. A variação da capacitância tenderá ao seu valor máximo, pois para campos elevados, θ tende a 90 graus.

Devido a pequena inclinação da curva do ângulo θ como função do campo magnético reduzido, nas proximidades do campo crítico, as determinações de constantes elásticas através da medida do campo crítico utilizando luz polarizada incidente normalmente, não devem produzir resultados tão bons quanto as medidas do campo crítico utilizando capacitância para esta geometria, pois a inclinação da curva do ângulo θ como função do campo reduzido é bastante elevada para valores do campo externo próximos do campo crítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |1| GRAY, G.W. - Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals - Academic Press, 1962
- |2| FRANK, F.C. - Disc. Faraday Soc. - 25, 19 - 1958
- |3| LESLIE, F.M. - J. Phys. D: Appl. Phys. - 3, 889 - 1970
- |4| SAUPE, A - Z. Naturforsch - 15a, 816 - 1960
- |5| LESLIE, F.M. - Mol. Cryst. Liquid Cryst. - 12, 57 - 1970
- |6| GRULER, H.; SCHEFFER, T.J. e MEIER, G. - Z. Naturforsch - 27a, 966 - 1972
- |7| REITZ, J.R. e MILFORD, F.J. - Foundations of Eletromagnetic Theory - Addison-Wesley, 2a. edição - 1971 - pág. 235.
- |8| GOLDSTEIN, H, - Classical Mechanics - Addison-Wesley, 5a. edição, 1969 - pág. 107
- |9| AERO, E.L. e BULYGIN, A.N. - Sov. Phys.- Solid State - 13, 1423 - 1971
- |10| HALLER, I. - J. Chem. Phys. - 57, 1400 - 1972
- |11| NEHRING, J. e SAUPE, A. - J. Chem. Phys. - 57, 5527- 1972
- |12| PRIEST, R.G. - Mol Cryst. Liquid Cryst. - 17, 129 - 1970
- |13| ABRAMOWITZ, M. e STEGUN, Frene A. - Handbook of Mathematical Functions - Dower - 1965 - pág. 589
- |14| DAFERMOS, C.M. - Siam J. Appl. Math. - 16, 1305 - 1968

- 15 GERRISTMA, C.J.; DE JEU, W.H. e ZANTEN, P. Van - Phys.
Lett. - 36a, 389 - 1971
- 16 SCHADT, M. e HELFRICH, W. - Appl. Phys. Lett. - 18, 127
- 1971.