



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

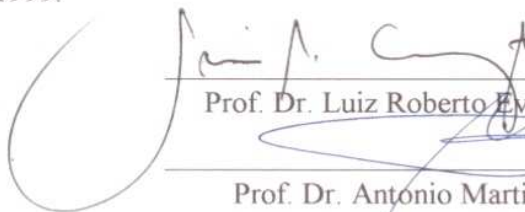
Hercília Alves Pereira

**INSTABILIDADES INDUZIDAS POR CAMPOS ELÉTRICOS
DE SUPERFÍCIE EM AMOSTRAS NEMÁTICAS**

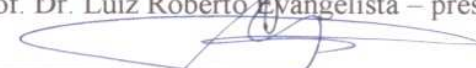
Este exemplar compreende a redação final
da dissertação defendida pela aluna
Hercília Alves Pereira.

Maringá, 26 de novembro de 1999.


Comissão julgadora :



Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista – presidente



Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto



Prof. Dr. Antonio José Palangana

Maringá-PR., Novembro de 1999.



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HERCÍLIA ALVES PEREIRA

**INSTABILIDADES INDUZIDAS POR CAMPOS
ELÉTRICOS DE SUPERFÍCIE EM AMOSTRAS
NEMÁTICAS.**

Maringá, 1999.

Instabilidades induzidas por campos elétricos
de
superfície em amostras nemáticas.

Tese de Mestrado submetida à Universidade Estadual de
Maringá sob a orientação do **Professor Dr. Luiz Roberto
Evangelista** para a obtenção do título de Mestre em Física
por **Hercilia Alves Pereira**.

1999

Conteúdo

Introdução	1
2 Energia elástica dos cristais líquidos	3
2.1 Introdução	3
2.1.1 Cristais líquidos termotrópicos	3
2.1.2 Cristais líquidos liotrópicos	5
2.2 Descrição da energia livre em termos das distorções do diretor	5
2.3 Interação flexoeétrica e dielétrica	12
2.3.1 Flexoeletricidade	12
2.3.2 Densidade de energia e a flexoeletricidade	12
2.3.3 Polarização superficial	14
3 Problema variacional e transição de Fréedericksz	15
3.1 Problema variacional	15
3.1.1 Ancoramento forte	16
3.1.2 Ancoramento fraco	18
3.2 Transição de Fréedericksz	20
3.2.1 Ancoramento forte	21
3.2.2 Ancoramento fraco	24
4 Modelo eletrostático para uma amostra semi-infinita	30
4.1 Adsorção iônica	30
4.2 O modelo	31
4.3 O Problema de auto-valores	33
5 Análise dos resultados	39
5.1 Ancoramento forte	39
5.2 Ancoramento fraco	42
5.3 Meio não flexoeétrico	46
Conclusão	48

CONTEÚDO	2
Apêndice	50
7.1 Método de Frobenius	50
7.1.1 Exemplo	51
Referências	55

Abstract

In this work we investigate the effect of a surface electric field on the molecular orientation of a nematic liquid crystal sample. The surface field is generated by selective ionic adsorption at the surface limiting the sample. Its presence at the surface can be responsible for a destabilizing process. We consider a complete electrostatics model for a semi-infinite medium. The eigenvalue problem is analytically investigated for strong and weak anchoring situations. The threshold instabilities are numerically determined and it is shown that for sufficiently large surface fields the homeotropic pattern can be destabilized also in the situation of strong anchoring. The dependence of the threshold field on the anchoring strength and on the surface polarization is determined by taking into account also the coupling of the quadrupolar component of the flexoelectric coefficient with the field gradient.

Resumo

Neste trabalho investigamos os efeitos de um campo elétrico na superfície sobre a orientação molecular de uma amostra de cristal líquido nemática. O campo elétrico na superfície é produzido por adsorção iônica seletiva da superfície que limita a amostra. A presença do campo na superfície pode ser responsável por um processo de desestabilização. O presente estado conduz a um problema de auto-valores, que é investigado analiticamente para as situações de ancoramento fraco e forte. Os campos críticos são determinados numericamente e mostram-se suficientemente grandes para desestabilizar o padrão homeotrópico mesmo na situação de ancoramento forte. A dependência do campo crítico com a energia de ancoramento e com a polarização superficial é determinada, considerando também o acoplamento da componente quadrupolar do coeficiente flexoeletrico com o gradiente do campo.

INTRODUÇÃO

O problema da adsorção iônica e de sua influência na orientação molecular de uma amostra de cristais líquidos nemáticos vem sendo objeto de muitas investigações em tempos recentes[1. 2. 3. 4. 5]. Um problema de interesse prático e teórico que se põe com frequência nesse contexto é o de se obter uma dada orientação molecular pré-estabelecida na superfície. Assim sendo, a influência desses íons torna-se importante na determinação dos reais efeitos de superfície na amostra[6. 7. 8. 9. 10].

Em um meio nemático condutor, contendo impurezas iônicas, a superfície pode adsorver seletivamente um tipo de íon presente no meio. Isso se dá em virtude da existência de algumas forças eletroquímicas na superfície. Essa adsorção dá origem a uma nuvem de contra-íons que acaba por formar uma dupla camada difusa no meio nemático, na ausência de campos externos. Como resultado, aparece um campo elétrico que é muito intenso nas vizinhanças da superfície e decai, rapidamente, à medida que nos afastamos da superfície. Tipicamente, a distância na qual esses efeitos são pronunciados é o comprimento de Debye λ_D [11]. Para uma amostra de espessura d , ocorre, normalmente, que $\lambda_D \ll d$. Assim, um gradiente de campo elétrico muito intenso também se faz presente no problema. Esse gradiente é um dos responsáveis por efeitos de desestabilização bastante pronunciados, presentes, inclusive, na situação de ancoramento forte.

Com efeito, recentemente se demonstrou que a desestabilização de um padrão homeotrópico pode ocorrer na situação de ancoramento forte - o que é, de certo modo, surpreendente - quando são levados em conta dois mecanismos importantes: (1) o acoplamento da anisotropia dielétrica com o quadrado do campo de superfície (produzido por adsorção iônica) e (2) o acoplamento do gradiente do campo elétrico próximo da superfície com o coeficiente flexoelétrico[3]. Essas conclusões foram obtidas a partir da consideração de um modelo eletrostático bastante completo, que incorpora tanto os efeitos dielétricos quanto os efeitos flexoelétricos. Contudo, o modelo foi tratado de forma aproximada, por meio da consideração de uma solução variacional para o perfil do diretor nas vizinhanças do campo crítico. Alguns tratamentos anteriores do problema[6. 7. 8. 9. 10] haviam considerado a situação de ancoramento fraco, mas tratando o potencial na dupla camada de Debye como um efeito de superfície, sem levar em conta o torque elástico, isto é, a contribuição de volume. Nesse sentido, a proposta de[3] é bastante completa do ponto de vista dos fundamentos apresen-

Introdução

tados. Contudo, a solução encontrada foi aproximada, não permitindo uma análise mais pormenorizada do problema.

Neste trabalho retomamos o problema eletrostático geral apresentado em [3] e o generalizamos. Em particular, partindo das equações fundamentais do modelo, resolvemos, analiticamente, o problema de auto-valores que surge da consideração de um meio nemático semi-infinito. As soluções são buscadas na forma de séries de potências, no contexto do método de Frobenius [12]. É possível mostrar como os campos críticos necessários para a desestabilização do padrão homeotrópico dependem da energia de ancoramento e da polarização de superfície atuando na amostra.

Para compor todos os elementos necessários à análise do problema, distribuímos os conteúdos básicos essenciais em quatro capítulos.

No Capítulo 2, introduzimos alguns conceitos básicos sobre cristais líquidos, e apresentamos a energia elástica em termos das distorções do diretor. Como o nosso interesse é o estudo amplo das interações elétricas com a superfície, consideramos nesse capítulo a flexoelectricidade e finalizamos com a descrição sucinta da polarização superficial. Nesse capítulo, basicamente, temos todos os termos que compõem a energia total considerada no Capítulo 4.

No Capítulo 3, consideramos de maneira abreviada o problema de encontrar os estados de equilíbrio do diretor por meio de técnicas variacionais. Para exemplificar esses métodos consideramos a transição de Fréedericksz nas situações de ancoramento forte e fraco.

Apresentamos no Capítulo 4 o nosso modelo para uma amostra semi-infinita, considerando a adsorção iônica, que é a fonte do campo elétrico de superfície. Consideramos também a solução em série e o problema de auto-valores.

Nossa análise dos campos críticos está no Capítulo 5, onde, para um conjunto representativo de parâmetros materiais, discutimos os resultados de nosso modelo para os casos de ancoramento fraco e forte.

Capítulo 2

ENERGIA ELÁSTICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Neste capítulo apresentamos alguns conceitos básicos sobre cristais líquidos e construímos a energia total de uma amostra nemática. Discutimos o papel das interações dielétrica e flexoelétrica e da polarização de superfície na construção da energia total.

2.1 Introdução

Cristais líquidos são materiais que, em estado líquido, exibem características de sólidos cristalinos, ou seja, exibem ordem parcial de suas moléculas.

De fato, o cristal líquido é uma fase intermediária, apresentada por algumas substâncias, que se manifesta entre o sólido cristalino e a fase líquida isotrópica. A sua descoberta ocorreu em 1888 e é atribuída a Friedrich Reinitzer, botânico austríaco interessado em estudar a estrutura do colesterol. Reinitzer enviou parte das amostras por ele estudado a Otto Lehmann, que descobriu que os materiais em fusão e inicialmente turvos exibiam, com o aquecimento, uma birrefringência típica de cristais verdadeiros. Partindo do pressuposto de que a única diferença entre estes e o material fornecido por Reinitzer fosse o estado líquido, batizou-os de cristais líquidos. Portanto, o termo deve-se exclusivamente a razões históricas e persiste até hoje [13, 14, 15].

Os cristais líquidos são comumente divididos em duas classes: termotrópicos e liotrópicos.

2.1.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os *termotrópicos* apresentam fases líquido-cristalinas em função da temperatura e pressão são usualmente moléculas orgânicas de geometria e polaridade específica: misturas homogêneas destes compostos também são termotrópicos. Do ponto de vista das aplicações tecnológicas, estes sistemas são empregados na fabricação de *displays* eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.

Em 1922, G. Friedel propôs a classificação, ainda usada extensivamente, de fases esmélicas, nemáticas e colestéricas para os cristais líquidos termotrópicos.

Fase Nemática: esta mesofase apresenta ordem orientacional de longo alcance, de modo que as moléculas, em média, tendem a orientar-se paralelamente umas às outras. As moléculas que constituem o cristal líquido nemático são alongadas e podem ser aproximadas por bastões rígidos, com seus eixos de simetria aproximada-

mente paralelos uns aos outros. Assim, a direção média de orientação das moléculas caracteriza a fase como altamente birrefringente (apresenta dois índices de refração principais, perpendiculares entre si) e opticamente uniaxial. [16]. A orientação média das moléculas pode ser obtida por efeito de parede ou por meio de campos magnéticos ou elétricos. Macroscopicamente, existe uma direção preferencial denotada pelo vetor \vec{n} (o diretor da fase) que, em cada ponto do meio nemático uniaxial, determina a direção local do eixo preferencial. Em torno dessa direção há simetria rotacional, o que caracteriza a uniaxialidade dessa mesofase. Entretanto, não existe correlação posicional de longo alcance entre os centros de massa das moléculas, o que determina a fluidez da fase nemática. As propriedades de simetria da mesofase foram determinadas por Tsvetkov [17].

Para determinar o grau de ordem microscópica define-se um parâmetro de ordem escalar, dado pela seguinte expressão:

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

onde θ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela (para o caso dos liotrópicos), considerada rígida na mesofase nemática, faz com o diretor \vec{n} , e $\langle \rangle$ representa a média estatística sobre uma função de distribuição orientacional $f(\cos \theta)$ que leva em conta a simetria da fase. Teoricamente, num alinhamento estatisticamente perfeito, $S = 1$ e num desordenamento total, $S = 0$. Os valores de S para a mesofase nemática são intermediários e dependem da temperatura.

O parâmetro de ordem macroscópico, Q , é obtido a partir de qualquer propriedade macroscópica como, por exemplo, a suscetibilidade magnética, índice de refração ou resposta dielétrica. Expressando Q em função da anisotropia diamagnética χ_a , obtém-se :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3\chi_{\alpha\beta}^a}{2(\chi_a)_{max}}$$

onde $\chi_{\alpha\beta}^a$ é a parte anisotrópica do tensor χ e $(\chi_a)_{max}$ é a máxima anisotropia diamagnética possível. A conexão entre os parâmetros de ordem macroscópico e microscópico é feita por meio da relação

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right)$$

onde n_α , ($\alpha = 1, 2, 3$) são as componentes cartesianas do diretor [13].

Fase Esmética: é uma fase que apresenta um ordenamento translacional em camadas. Do ponto de vista molecular, apresenta-se mais organizada que os nemáticos e ocorre a temperaturas mais baixas. As moléculas em forma de bastões estão orientadas com seu eixo maior numa dada direção. Em consequência da existência de uma ordem maior, os cristais líquidos esméticos são mais viscosos do que os nemáticos

e os colestéricos. Transições de orientação no interior das camadas esméticas podem ocorrer, dando origem a diferentes tipos de esméticos. Os tipos mais comuns são os esméticos A, B e C. As mesofases do tipo A têm as moléculas orientadas perpendicularmente às camadas, com seus centros de massa distribuídos nas camadas, como em um líquido isotrópico.

Os esméticos do tipo B não têm grande fluidez como os esméticos A e C, pois os centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação em ordem hexagonal.

Os esméticos do tipo C são semelhantes, em relação à orientação, aos do tipo A, com as moléculas inclinadas em relação às camadas.

Fases Colestéricas: as fases colestéricas são similares às nemáticas, porém seu diretor exibe uma torção natural ou induzida, gerando uma hélice cuja distância de repetição é chamada de meio passo. Em escala local (distâncias da ordem de dezenas ou centenas de moléculas), a ordem molecular é essencialmente nemática, uma vez que a energia de torção é pequena comparada com a energia associada ao alinhamento paralelo das moléculas.

2.1.2 Cristais líquidos liotrópicos

Há uma classe de substâncias que apresentam propriedades de cristais líquidos apenas quando misturadas com outros materiais. Para este grupo de substâncias a variável mais importante é a concentração. Denomina-se liotrópico o sistema formado normalmente por água e compostos anfifílicos, conhecidos como surfactantes. Moléculas anfifílicas apresentam duas partes, uma solúvel em água (hidrofílica) e outra parte não solúvel em água (hidrofóbica). Na presença do solvente e acima de uma concentração micelar crítica, as moléculas anfifílicas agregam-se de forma particular, recebendo a denominação de micelas.

Os cristais líquidos liotrópicos em relação à ordem são classificados em nemáticos, coléstericos, lamelares, hexagonais e cúbicos.[14, 15].

Os cristais líquidos liotrópicos ainda não possuem muitas aplicações tecnológicas. O potencial de aplicações abrange quatro importantes áreas: detergentes, emulsificantes, óleos e tecnologia médica. Neste trabalho não nos ocuparemos dos cristais líquidos liotrópicos.

2.2 Descrição da energia livre em termos das distorções do diretor

O alinhamento dos objetos anisotrópicos, no cristal líquido, não é uniforme, apresentando variação espacial do parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$. Em geral, as variações significativas de $Q_{\alpha\beta}$ ocorrem para dimensões l muito maiores que as dimensões moleculares. Tipicamente, $l \approx \mu m$ enquanto que as dimensões moleculares $\approx 20\text{\AA}$ e, portanto, a energia de interação molecular é grande comparada com a energia por molécula envolvida na distorção do nemático. Desse modo, é conveniente utilizar uma teoria contínua, desprezando a estrutura em escala microscópica. Se o diretor \vec{n} é independente da posição não há distorção no alinhamento e a densidade de energia elástica

deve ser mínima. Esta energia mínima será denotada por f_0 . Entretanto, se o diretor \vec{n} é dependente da posição o cristal líquido nemático é distorcido e a densidade de energia será indicada por f . Neste caso, as derivadas parciais

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

podem ser diferentes de zero. Na expressão acima $i, j = 1, 2, 3$ referem-se aos eixos do sistema de referência e, doravante, empregaremos a convenção de soma. Consideramos que as distorções são pequenas a ponto de nos permitir desenvolver f em uma série de potências de $n_{i,j}$. Portanto

$$f = f(n_{i,j})$$

torna-se, até segunda ordem na distorção,

$$f = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 (n_{i,j}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 (n_{i,j} n_{k,l}) + \dots \geq f_0. \quad (2.1)$$

onde o subscrito 0 indica o estado sem distorções. Tomaremos apenas os três primeiros termos da expansão (2.1), isto é,

$$f = f_0 + X_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} Y_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}. \quad (2.2)$$

onde

$$X_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0$$

e

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

são tensores elásticos. Para a construção da Eq. (2.2) em termos das propriedades dos tensores, faremos uso da hipótese de que os tensores acima devem ter a forma mais simples possível. Portanto, a construção final pode não ser única, mas, no entanto, é adequada para a descrição dos nemáticos.

Podemos decompor os tensores em termos das componentes de \vec{n} , da delta de Kronecker δ_{ij} , que é um tensor cartesiano de segunda ordem, e do tensor antissimétrico ϵ_{kij} , que constituem os elementos de simetria que caracterizam o meio nemático[18, 20].

Um tensor arbitrário de segunda ordem pode ser escrito como

$$X_{ij} = X_{ij}^A + X_{ij}^S.$$

onde X_{ij}^A refere-se à parte antissimétrica, e X_{ij}^S à parte simétrica. Para a parte simétrica as combinações mais simples possíveis são $n_i n_j \in \delta_{ij}$, e, para a parte antissimétrica, o único tensor antissimétrico simples que existe é ϵ_{kij} [21, 22]. Desse modo

$$X_{ij} = X_1 n_i n_j + X_2 \delta_{ij} + X_3 n_k \epsilon_{kij}, \quad (2.3)$$

onde $X_i (i = 1, 2, 3)$ são constantes. Assim, o segundo termo em (2.2) pode ser escrito na forma

$$X_{i,j} n_{i,j} = X_1 n_i n_j n_{i,j} + X_2 \delta_{ij} n_{i,j} + X_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j}.$$

Como \vec{n} e $-\vec{n}$ representam estados equivalentes, f deve ser uma função par em \vec{n} e, portanto, os coeficientes X_1 e X_2 têm de ser nulos. Logo,

$$X_{ij} n_{i,j} = X_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j}.$$

Entretanto, não é difícil demonstrar que

$$n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} = n_k \epsilon_{kij} \vec{\nabla}_j n_i = -n_k \epsilon_{kij} \vec{\nabla}_i n_j = -n_k (\vec{\nabla} \times \vec{n})_k = -\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}). \quad (2.4)$$

Portanto

$$X_{ij} n_{i,j} = -X_3 \vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}). \quad (2.5)$$

Para decompor o terceiro termo da Eq. (2.2) devemos levar em conta que este tensor deve ser simétrico com relação à troca do grupo de índices de ij pelo grupo de índices kl . Portanto, este tensor deve ser o produto simétrico de dois grupos de tensores de ordem menor. Dessa maneira, os possíveis elementos a compor este produto são tensores de ordem um e dois. Os tensores que procuramos têm a forma de (2.3) e vamos escrevê-los como

$$Y_{ij} = Y_1 n_i n_j + Y_2 \delta_{ij} + Y_3 n_k \epsilon_{kij}$$

e

$$Y_{kl} = Y_1 n_k n_l + Y_2 \delta_{kl} + Y_3 n_p \epsilon_{pkl}.$$

Portanto, podemos agora compor o tensor Y_{ijkl} acima com os seguintes termos

$$Y_{ijkl} = Y_{ij} Y_{kl} + Y_4 n_j n_l \delta_{ik} + Y_5 n_i n_k \delta_{jl} + Y_6 n_i n_l \delta_{jk} + Y_7 n_j n_k \delta_{il},$$

com as componentes de $Y_{ij} Y_{kl}$ sendo escritas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} Y_{ij} Y_{kl} = & Y_1 Y_2 n_i n_j n_k n_l + Y_1 Y_2 n_i n_j \delta_{kl} + Y_1 Y_3 n_i n_j n_p \epsilon_{pkl} + \\ & Y_2 Y_1 \delta_{ij} n_k n_l + Y_2 Y_2 \delta_{ij} \delta_{kl} + Y_2 Y_3 n_j n_p \epsilon_{pkl} + \\ & Y_3 Y_1 n_p \epsilon_{pij} n_k n_l + Y_3 Y_2 n_p \epsilon_{pij} \delta_{kl} + Y_2 Y_3 n_q \epsilon_{qij} n_p \epsilon_{pkl}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Entretanto, para analisar o terceiro termo da Eq. (2.2) devemos fazer uso de uma propriedade vetorial que facilitará muito a nossa análise, isto é, devemos lembrar que um vetor unitário \vec{n} tem a seguinte propriedade

$$n_i n_i = 1.$$

Assim, podemos escrever

$$\partial_j \left(\frac{1}{2} n_i n_i \right) = \frac{n_{i,j} n_i + n_i n_{i,j}}{2} = 0.$$

ou seja

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

Fazendo uso desta propriedade, os termos de coeficiente Y_1 são nulos. Recordando, mais uma vez, que para um cristal líquido nemático existe equivalência entre \vec{n} e $-\vec{n}$, devemos também considerar nulos os termos de coeficiente $Y_2 Y_3$. Portanto, a Eq. (2.6) se torna

$$\begin{aligned} Y_{ij} Y_{kl} = & Y_2 Y_2 \delta_{ij} \delta_{kl} + Y_3 Y_3 n_k \epsilon_{kij} n_p \epsilon_{pkl} + Y_4 n_j n_l \delta_{ik} \\ & + Y_5 n_i n_k \delta_{jl} + Y_6 n_i n_l \delta_{jk} + Y_7 n_j n_k \delta_{il}. \end{aligned}$$

Devido à Eq. (2.7) Y_5 , Y_6 e Y_7 também devem ser nulos. Então

$$Y_{ijkl} = Y_2 Y_2 \delta_{ij} \delta_{kl} + Y_3 Y_3 n_q \epsilon_{qij} n_p \epsilon_{pkl} + Y_4 n_j n_l \delta_{ik}.$$

Conseqüentemente, o terceiro termo da Eq. (2.2) toma a forma

$$Y_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = Y_2^2 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} + Y_3^2 n_q \epsilon_{qij} n_p \epsilon_{pkl} n_{i,j} n_{k,l} + Y_4 n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l}. \quad (2.8)$$

onde

$$\delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = n_{i,i} n_{j,j} = (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \quad (2.9)$$

e (ver Eq. (2.4))

$$n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} = -\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}).$$

Ainda podemos escrever

$$n_q \epsilon_{qij} n_p \epsilon_{pkl} n_{i,j} n_{k,l} = (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \quad (2.10)$$

e

$$n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} = [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2. \quad (2.11)$$

Substituindo (2.9), (2.10) e (2.11) na Eq. (2.2), teremos:

$$Y_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} = Y_2Y_2(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + Y_3Y_3(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + Y_4[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2.$$

Voltando à Eq. (2.2) e substituindo o segundo e terceiro termos, respectivamente, pelas Eqs. (2.5) e (2.8) encontramos que

$$f = f_0 - X_3\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + Y_2Y_2(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + Y_3Y_3(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + Y_4[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2. \quad (2.12)$$

Fazendo, ainda, $X_3 = \alpha K_{22}$, $Y_2^2 = K_{11}$, $Y_3^2 = K_{22}$ e $Y_4 = K_{33}$ podemos reescrever a equação acima na forma

$$f = f_0 - \frac{\alpha^2 K_{22}}{2} + \frac{K_{22}}{2}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} - \alpha)^2 + \frac{K_{11}}{2}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2}[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2.$$

onde K_{11} , K_{22} e K_{33} são, respectivamente, as constantes elásticas de *splay*, *twist* e *bend* (ver Fig. 2.1), que são o análogo das constantes elásticas de Hooke para meios anisotrópicos [13, 14].

Estas constantes são positivas, têm a dimensão de energia/comprimento e são dependentes da temperatura. A ordem de grandeza dessas constantes é de 10^{-6} a 10^{-8} dyn [13].

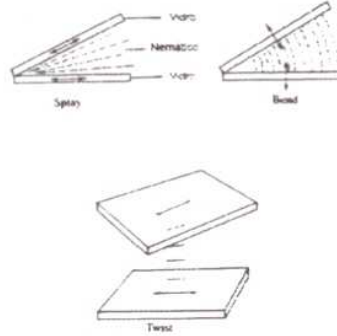


Figura 2.1 Principais distorções apresentadas por cristais líquidos.

Estas três constantes são suficientes para descrever propriedades de volume de fases nemáticas uniaxiais[16]. Fazendo

$$f_1 = f_0 - \frac{\alpha^2 K_{22}}{2}.$$

a Eq. (2.12) toma a seguinte forma

$$f = f_1 + \frac{K_{22}}{2}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} - \alpha)^2 + \frac{K_{11}}{2}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2}[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2.$$

Derivando f em relação a α temos que

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = -K_{22}\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} + \alpha K_{22}.$$

Fazendo $\partial f / \partial \alpha = 0$

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = \alpha.$$

Então, para $\alpha \neq 0$, $f \neq f_0$, ou seja, o estado fundamental do cristal líquido é o estado distorcido, que é característico da fase colestérica. Como estamos descrevendo a fase nemática, devemos tomar $\alpha = 0$, para que o estado fundamental seja o estado não distorcido, ou seja, para que $f = f_0$. Portanto, a Eq. (2.2) é escrita como

$$f = f_0 + \frac{K_{11}}{2}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{22}}{2}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2}[\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2. \quad (2.13)$$

que é conhecida como densidade de energia livre de Frank [23].

De um modo geral, para uma amostra de cristal líquido contida num volume v , limitado por uma superfície A , a energia total é obtida na forma [24],

$$\mathcal{F} = \int \int \int_v f dv + \int \int f_s dA. \quad (2.14)$$

onde f contém os termos de volume da densidade de energia e f_s leva em conta a contribuição da superfície à energia total, que será considerada mais adiante. Se particularizarmos nossa análise para o caso de uma amostra de espessura d , limitada por duas superfícies de área A , tratadas de modo a assegurar um alinhamento uniforme, tal que $\vec{n} = \vec{n}(z)$, então as integrações em x e y podem ser facilmente realizadas e a Eq. (2.14) se reescreve na forma

$$F = \mathcal{F}/A = \int_{-d/2}^{d/2} f dz + f_s(-\frac{d}{2}) + f_s(\frac{d}{2}). \quad (2.15)$$

onde consideramos que as superfícies que contornam a amostra estão localizadas em $z = \pm d/2$. Assim, $f_s(\pm d/2)$ refere-se à energia em cada superfície.

Nas diversas aplicações da teoria elástica apresentada acima, o estado de equilíbrio da amostra nemática é obtido a partir da minimização de F , dada por (2.15). As técnicas por meio das quais é possível encontrar esses estados de equilíbrio serão

discutidas com um pouco mais de detalhes no Capítulo 2, onde, como aplicação ilustrativa, discutiremos a transição de Freédericksz nos casos de ancoramento forte e fraco. O caso de ancoramento forte ocorre quando as orientações do diretor na superfície estão fixadas. Isso equivale a dizer que a contribuição de superfície é muito grande quando comparada àquela de volume, isto é, quando

$$f_s \gg \int_{-d/2}^{d/2} f dz.$$

Já no caso mais geral, quando as duas contribuições têm a mesma ordem de grandeza, temos a situação de ancoramento fraco. Nesse caso, a orientação do diretor nas superfícies depende também das distorções existentes nas diferentes direções em relação ao eixo de simetria.

De fato, próximo à superfície de contorno, a orientação do diretor depende das propriedades específicas das superfícies, o que torna a análise do problema mais complicada do que no volume.

Em 1969 Rapini e Papoular [25] propuseram que o termo de superfície a ser acrescentado à energia livre tivesse a forma

$$f_s = -\frac{W}{2} (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2$$

onde \vec{n}_0 é o eixo fácil ao longo do qual \vec{n} se alinhará na ausência de campos externos e W é a energia de ancoramento.

A forma de f_s proposta por Rapini e Papoular tem sido bastante utilizada desde então, embora algumas vezes com termos de correção [25]. Utilizaremos ao longo deste trabalho para investigar o papel da energia de ancoramento na orientação molecular da amostra.

O termo de volume que comparece na Eq. (2.15) pode conter contribuições provenientes da interação do meio nemático com campos externos. Com efeito, o acoplamento elástico entre as moléculas permite uma resposta rápida ao campo aplicado, e o diretor pode alinhar-se paralela ou perpendicularmente ao campo magnético \vec{H} , ou ao campo elétrico \vec{E} , dependendo das características da molécula considerada. Para os cristais líquidos nemáticos com anéis benzênicos, o alinhamento se dá com \vec{H} paralelo ao diretor, porque a anisotropia da susceptibilidade diamagnética é positiva. Um dielétrico anisotrópico se orienta num campo \vec{E} de maneira que a componente maior da constante dielétrica anisotrópica coincida com a direção \vec{E} . A próxima seção será dedicada a uma análise mais detalhada da interação do cristal líquido nemático com um campo elétrico. Abordaremos, também, o fenômeno da flexoeletricidade e investigaremos sua contribuição à energia de uma amostra nemática.

2.3 Interação flexoelétrica e dielétrica

2.3.1 Flexoeletricidade

Muitas moléculas não possuem carga líquida, mas apresentam momento de dipolo permanente. Isso ocorre, normalmente, com moléculas assimétricas, e esse fato se deve ao deslocamento assimétrico do elétron ao longo da ligação covalente; portanto, não é surpreendente que características do momento de dipolo estejam relacionadas com cada tipo de ligação covalente [26].

Nos cristais líquidos nemáticos, quando as moléculas são polares, há a possibilidade de ocorrer uma deformação de tipo *splay* ou *bend*, polarizando o material. Reciprocamente, um campo produzirá uma deformação. Este fenômeno é análogo ao efeito piezoelétrico, que ocorre em sólidos. Termos contendo o efeito flexoelétrico foram primeiramente propostos por Meyer, em 1969 [27]. Posteriormente, Prost e Marcerou mostraram que o momento de quadrupolo pode também contribuir para esse efeito [28]. Assim sendo, como é regra geral que todas as moléculas têm momento de quadrupolo não nulo, segue-se que a flexoeletricidade é uma propriedade universal dos nemáticos. A observação da flexoeletricidade em nemáticos formados por moléculas apolares confirma a existência de uma contribuição quadrupolar.

2.3.2 Densidade de energia e a flexoeletricidade

A densidade de energia, quando se aplica um campo externo \vec{E} , de componentes E_i , ($i = 1, 2, 3$), a um meio nemático, pode ser escrita na forma

$$f = f_0 + \frac{1}{2} Y_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} - \frac{1}{8} \epsilon_{ij} E_i E_j - \epsilon_{ijk} n_{i,j} E_k, \quad (2.16)$$

onde o terceiro termo representa a energia elétrica e o quarto termo será considerado mais detidamente abaixo. Decompondo ϵ_{ij} em termos dos elementos de simetria da fase nemática, como fizemos para um tensor de segunda ordem nas seções anteriores, obtemos

$$\epsilon_{ij} = a n_i n_j + b \delta_{ij}, \quad (2.17)$$

onde a e b são constantes que podem ser determinadas se considerarmos que

$$\epsilon_{ii} = a + 3b \quad \text{e} \quad n_i n_j \epsilon_{ij} = a + b.$$

Assim, a matriz que representa ϵ pode ser posta na forma diagonal abaixo

$$\begin{pmatrix} \epsilon_- & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_- & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix}.$$

pois os cristais líquidos nemáticos termotrópicos são uniaxiais. Segue-se, imediatamente, que

$$\epsilon_{ii} = 2\epsilon_- + \epsilon \quad \text{e} \quad n_i n_j \epsilon_{ij} = \epsilon.$$

Desse modo obtemos

$$a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = \epsilon_a \quad \text{e} \quad b = \epsilon_{\perp}.$$

A quantidade ϵ_a é conhecida como anisotropia dielétrica e \parallel e \perp referem-se à direção de \vec{n} . Utilizando os resultados acima, podemos reescrever a Eq. (2.17) na forma

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_a n_i n_j + \epsilon_{\perp} \delta_{ij}$$

e a contribuição dielétrica à densidade de energia será

$$\frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j = \frac{1}{2} \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{\perp} \vec{E}^2. \quad (2.18)$$

onde o último termo não depende da orientação.

Analisemos agora o quarto termo da Eq. (2.16), que pode ser posto na forma $-P_k E_k$, onde

$$P_k = \epsilon_{ijk} n_{i,j}. \quad (2.19)$$

indicando que a polarização está conectada a uma deformação. As quantidades ϵ_{ijk} são as componentes do tensor flexoeletricidade ϵ .

Fazendo a decomposição de ϵ_{ijk} na forma usual, obtemos

$$\epsilon_{ijk} = \epsilon_1 n_i n_j n_k + \epsilon_2 n_i \delta_{jk} + \epsilon_3 n_j \delta_{ik} + \epsilon_4 n_k \delta_{ij}. \quad (2.20)$$

Substituindo (2.20) em (2.19) obtém-se, ainda,

$$P_k = (\epsilon_1 n_i n_j n_k + \epsilon_2 n_i \delta_{jk} + \epsilon_3 n_j \delta_{ik} + \epsilon_4 n_k \delta_{ij}) n_{i,j}.$$

Entretanto, como $n_i n_{i,j} = 0$, (ver Eq. (2.7)), vem

$$P_k = \epsilon_3 n_j \delta_{ik} n_{i,j} + \epsilon_4 n_k \delta_{ij} n_{i,j}.$$

Considerando que

$$n_j \delta_{ik} n_{i,j} = n_j n_{k,j} = - \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} \vec{n} \right)_k$$

e que

$$n_k \delta_{ij} n_{i,j} = n_k n_{i,i} = n_k \vec{\nabla} \cdot \vec{n},$$

a Eq. (2.19) torna-se

$$\vec{P} = \epsilon_4 \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} - \epsilon_3 \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}.$$

Freqüentemente, os coeficientes ϵ_3 e ϵ_4 são indicados por ϵ_{33} e ϵ_{11} , respectivamente. Portanto

$$\vec{P} = \epsilon_{11}\vec{n}\vec{\nabla} \cdot \vec{n} - \epsilon_{33}\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n},$$

que, como já mencionamos, foi proposta pela primeira vez por Meyer. A interpretação molecular da polarização dielétrica é dada em termos dipolar, considerando a forma particular das moléculas constituintes do cristal líquido nemático.

Assim, as contribuições à densidade de energia provenientes da interação do campo elétrico com o meio nemático podem ser escritas na forma

$$f_{\text{diel}} = \frac{1}{2}\epsilon_a(\vec{n} \cdot \vec{E})^2,$$

para a parte dielétrica e

$$f_{\text{flexo}} = -\vec{P} \cdot \vec{E},$$

para a parte flexoelétrica, se considerarmos somente as contribuições que dependem de \vec{n} . Para a construção da densidade de energia elástica total, que utilizaremos em nossa análise subsequente, devemos ainda considerar a contribuição da polarização superficial.

2.3.3 Polarização superficial

Nas vizinhanças de uma superfície, as propriedades do cristal líquido podem ser diferentes das estabelecidas para o volume, como já dissemos. Mais precisamente, a simetria dos cristais líquidos nemáticos será caracterizada por uma ordem polar [29]. Portanto, mesmo na ausência de campos externos, haverá, na superfície, uma polarização, que denotaremos por P_S . É possível compreender, intuitivamente, por que isso de fato ocorre. Se as duas extremidades da molécula têm diferentes afinidades químicas com a superfície, \vec{n} e $-\vec{n}$ não são mais equivalentes e $P_S \neq 0$ é esperado. Uma polarização na superfície pode existir mesmo se as duas extremidades da molécula têm a mesma afinidade com o substrato, mas a superfície determina um parâmetro de ordem diferente no volume [30, 24], já que os cristais líquidos nemáticos são materiais ferroelétricos quadrupolares. Esta polarização da superfície é importante na orientação dos nemáticos e, nas vizinhanças da parede, pode ser decisiva para a estabilização de uma dada orientação molecular, como teremos ocasião de analisar no Capítulo 5. De fato, na presença de um campo elétrico na superfície, há o acoplamento da polarização de superfície com esse campo elétrico, fornecendo à energia de superfície a seguinte contribuição

$$f_{PS} = -\vec{P}_S \cdot \vec{E} = -P_S E_0 \cos \varphi_0, \quad (2.21)$$

onde φ_0 é o ângulo formado entre a direção do campo e a direção da polarização. Ocorre, contudo, que a polarização é normalmente dirigida ao longo de um eixo normal à superfície da parede que limita a amostra. Nesse caso, o efeito da polarização de superfície sobre a orientação molecular se faz notar somente nos casos de alinhamento homeotrópico, como consideraremos mais adiante.

Capítulo 3

PROBLEMA VARIACIONAL E TRANSIÇÃO DE FRÉEDERICKSZ

Neste capítulo consideraremos, inicialmente, e de maneira bastante sintética, o problema de encontrar os estados de equilíbrio do diretor por meio de técnicas variacionais. Com o objetivo de ilustrar esses métodos e preparar a abordagem teórica que apresentaremos no próximo capítulo, estudaremos a transição de Fréedericksz nas situações de ancoramento forte e fraco.

3.1 Problema variacional

A energia elástica total de uma amostra de um cristal líquido nemático é obtida integrando-se a densidade de energia elástica sobre o volume da amostra e levando em conta as contribuições da superfície [18, 20]. Para uma amostra de cristal líquido colocado entre duas placas de vidro paralelas de espessura d (*slab*), a energia total por unidade de área é dada por

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f(o, o') dz + f_{s1}(o_1) + f_{s2}(o_2).$$

onde o é o ângulo que caracteriza a deformação, $o' = do/dz$ e as superfícies que limitam a amostra estão localizadas em $z = \pm d/2$. Além disso, $o_1 = o(z = -d/2)$ e $o_2 = o(z = d/2)$. Como já mencionamos no Capítulo 2, a parte a ser integrada representa a densidade de energia do volume e $f_{s1}(o_1)$ e $f_{s2}(o_2)$ são as contribuições da superfície. O princípio básico envolvido na aplicação da teoria contínua é que o estado de equilíbrio do diretor \vec{n} é sempre dado por uma configuração que minimiza a energia elástica total do sistema [18, 20]. Portanto, o perfil atual (ótimo) de \vec{n} é aquele que corresponde a um mínimo de F . Dessa forma, F , dado pela equação acima, é um número associado à função $o(z)$, o que o caracteriza como um funcional. É, portanto, a generalização do conceito de função, que associa a um número outro número. Passaremos agora à técnica por meio da qual é possível encontrar essas configurações que minimizam a energia total por unidade de área. Consideraremos, inicialmente, a situação de ancoramento forte e, em seguida, a situação mais geral, representada pelo caso de ancoramento fraco.

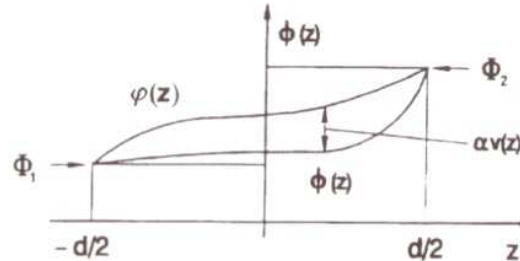


Figura 3.1 $\varphi(z)$ é uma função que extremiza o funcional F e $o(z)$ é uma função próxima de $\varphi(z)$. No caso de ancoramento forte $\varphi(\pm d/2) = o(\pm d/2)$, isto é, a função arbitrária $v(z)$ se anula em $z = \pm d/2$.

3.1.1 Ancoramento forte

Consideremos, portanto o problema de determinar o perfil ótimo do diretor quando ϕ_1 e ϕ_2 são quantidades fixas sobre os contornos [13]. Essa situação, conforme frisamos no Capítulo 2, corresponde ao caso em que as contribuições da superfície são muito maiores do que as do volume, isto é,

$$f_S \gg \int_{-d/2}^{d/2} f(\phi, \phi') dz$$

e é conhecida como *ancoramento forte*. Para todos os efeitos, a energia de ancoramento pode ser considerada infinita.

Devemos, portanto, procurar a função $o(z) \in C_1$, que extremiza o funcional (ver Fig. 3.1), onde C_1 é um conjunto de funções contínuas e deriváveis.

$$F[o(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[o(z), o'(z); z] dz \tag{3.1}$$

e obedece às seguintes condições de contorno

$$o(z = -d/2) = \Phi_1 \quad \text{e} \quad o(z = d/2) = \Phi_2. \tag{3.2}$$

Para solucionar este problema escolhemos a função $\varphi(z) \in C_1$ como aquela que minimiza a Eq. (3.1), e que satisfaz as condições (3.2), e $o(z) \in C_1$ como uma função próxima de $\varphi(z)$, e que satisfaz as mesmas condições de contorno.

Como estamos tomando $o(z)$ próxima de $\varphi(z)$, podemos considerar

$$\delta o(z) = o(z) - \varphi(z)$$

como uma quantidade pequena, isto é,

$$|\delta o(z)| \ll 1. \quad \forall z \in [-d/2, d/2].$$

Vamos escolher $o(z)$, próxima de $\varphi(z)$, da seguinte maneira:

$$o(z) = \varphi(z) + \alpha v(z), \quad (3.3)$$

onde $v(z) \in C_1$ é uma função arbitrária e α é um parâmetro pequeno. Substituindo (3.3) na Eq. (3.1) podemos reescrevê-la como

$$F[o(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\varphi(z) + \alpha v(z), \varphi'(z) + \alpha v'(z); z] dz. \quad (3.4)$$

A Eq. (3.4) mostra que $F[o(z)]$, considerada como uma função ordinária do parâmetro α , por hipótese, deve ser um mínimo em $\alpha = 0$. Desse modo

$$\left\{ \frac{d}{d\alpha} \int_{-d/2}^{d/2} f[\varphi(z) + \alpha v(z), \varphi'(z) + \alpha v'(z); z] dz \right\}_{\alpha=0} = 0.$$

Aplicando a regra básica para a derivação de uma função definida por meio de uma integral, obtemos

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{\partial f}{\partial o} \frac{\partial o}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial o'} \frac{\partial o'}{\partial \alpha} \right]_{\alpha=0} dz = 0.$$

As quantidades $\partial o / \partial \alpha$ e $\partial o' / \partial \alpha$ podem ser facilmente avaliadas a partir da Eq. (3.3), isto é

$$\frac{\partial o(z)}{\partial \alpha} = v(z) \quad \text{e} \quad \frac{\partial o'(z)}{\partial \alpha} = v'(z).$$

Substituindo estas duas últimas relações em (3.4) podemos reescrevê-la na forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{\partial f}{\partial \varphi} v(z) + \frac{\partial f}{\partial \varphi'} v'(z) \right] dz = 0. \quad (3.5)$$

A Eq. (3.5) nos diz que $\varphi(z)$ minimiza F se a primeira variação de F , definida por

$$\delta_1 F = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} \alpha,$$

anular-se para $\forall v(z) \in C_1$. Por outro lado, recordando que

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi'} v'(z) = \frac{d}{dz} \left[\frac{\partial f}{\partial \varphi'} v(z) \right] - \left[\frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \varphi'} \right] v(z).$$

a Eq. (3.5) será reescrita da seguinte maneira

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \varphi'} \right] v(z) dz + \left[\frac{\partial f}{\partial \varphi'} v(z) \right]_{-d/2}^{d/2} = 0. \quad (3.6)$$

No caso de ancoramento forte, os valores de $\varphi(z = \pm d/2)$ estão fixos. Isto implica que tanto $\varphi(z)$ quanto $\phi(z)$ devem satisfazer as condições de contorno definidas na Eq. (3.2). Se levarmos em conta (3.3), concluiremos que a função $v(z)$ deve satisfazer as condições de contorno

$$v(z = \pm \frac{d}{2}) = 0.$$

Conseqüentemente, a Eq. (3.6) pode ser simplesmente escrita na forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \varphi'} \right] v(z) dz = 0, \quad \forall v(z) \in C_1. \quad (3.7)$$

Da Eq. (3.7) segue que as soluções que minimizam $\varphi(z)$ são soluções da equação diferencial de *Euler-Lagrange* [37].

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \varphi'} = 0 \quad \forall z \in \left(-\frac{d}{2}, +\frac{d}{2} \right) \quad (3.8)$$

e que satisfazem as condições de contorno dadas pela Eq. (3.2).

3.1.2 Ancoramento fraco

Passaremos a analisar a situação em que o funcional é dado por

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f[\phi(z), \phi'(z); z] dz + f_{S1}(\phi_1) + f_{S2}(\phi_2) \quad (3.9)$$

e, novamente, $\phi_1 = \phi(-d/2)$ e $\phi_2 = \phi(d/2)$, mas estas quantidades não estão fixas sobre o contorno. O funcional do presente problema contém, além da parte usual integrada sobre a espessura da amostra d , dois outros termos que dependem apenas dos valores da função desconhecida sobre o contorno. Esta situação corresponde ao caso de *ancoramento fraco*, onde, repetimos, os valores de $\phi(\pm d/2)$ não estão fixos.

O procedimento variacional se desenvolve do mesmo modo. Se $\varphi(z)$ é a função que minimiza o funcional $F[\phi(z)]$ dado pela Eq. (3.1), uma função $\phi(z)$, próxima de $\varphi(z)$, pode ser do tipo mostrado na Fig. 3.2. Portanto, tomemos $\phi(z)$, $\varphi(z)$ e α tais que $\phi(z) = \varphi(z) + \alpha v(z)$ defina uma função próxima de $\varphi(z)$.

Neste caso os valores $v(\pm d/2)$ são arbitrários. Indicando por $\varphi_1 = \varphi(z = -d/2)$ e $\varphi_2 = \varphi(z = d/2)$ os valores da função $\varphi(z)$ sobre os contornos, temos

$$f_{S1}(\phi_1) = f_{S1} \left[\varphi_1 + \alpha v \left(-\frac{d}{2} \right) \right]$$

e

$$f_{S_2}(\phi_2) = f_{S_2} \left[\varphi_2 + \alpha v \left(\frac{d}{2} \right) \right].$$

Conseqüentemente

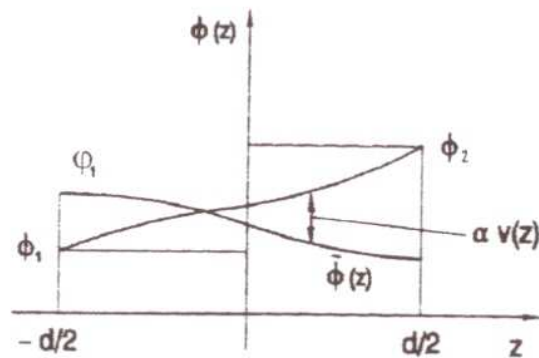


Figura 3.2 $\varphi(z)$ é uma função que extremiza o funcional F e $\phi(z)$ é uma função próxima de $\varphi(z)$. No caso de ancoramento fraco o valor da função que extremiza o funcional não está fixo nas bordas. Visto que $\varphi(\pm d/2) \neq \phi(\pm d/2)$ e a função arbitrária $v(z)$ não se anula para $z = \pm d/2$.

$$\frac{df_{S_1}(\phi_1)}{d\alpha} = \frac{df_{S_1}}{d\phi_1} \frac{d\phi_1}{d\alpha} = \frac{df_{S_1}}{d\phi_1} v \left(-\frac{d}{2} \right) \quad (3.10)$$

e

$$\frac{df_{S_2}(\phi_2)}{d\alpha} = \frac{df_{S_2}}{d\phi_2} \frac{d\phi_2}{d\alpha} = \frac{df_{S_2}}{d\phi_2} v \left(\frac{d}{2} \right). \quad (3.11)$$

Assim sendo, podemos escrever

$$\left. \frac{dF}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \left[\frac{d}{d\alpha} \int_{-d/2}^{d/2} f[\phi(z), \phi'(z); z] dz + \frac{df_{S_1}(\phi_1)}{d\alpha} + \frac{df_{S_2}(\phi_2)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} \quad (3.12)$$

Agora, levando em conta as Eq. (3.6) e as equações (3.10) e (3.11) reescrevemos a

Eq. (3.12) como

$$\begin{aligned} \left[\frac{dF}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} &= \left\{ \int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \phi'} \right] v(z) dz \right\}_{\alpha=0} \\ &+ \left\{ \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \phi'} \right)_{d/2} + \frac{df_{s2}}{d\phi_2} \right] v \left(\frac{d}{2} \right) \right\}_{\alpha=0} \\ &+ \left\{ \left[- \left(\frac{\partial f}{\partial \phi'} \right)_{-d/2} + \frac{\partial f_{s1}}{\partial \phi_1} \right] v \left(-\frac{d}{2} \right) \right\}_{\alpha=0}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Uma vez que, por hipótese, $\varphi(z)$ minimiza F , deduzimos que

$$\delta_1 F = \left(\frac{dF}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = 0, \quad \forall v(z) \in C_1.$$

Conseqüentemente, da Eq. (3.13) segue que $\varphi(z)$ será solução da Eq. (3.8), mas deverá satisfazer as condições de contorno

$$-\frac{\partial f}{\partial \varphi'} + \frac{df_{s1}}{d\phi_1} = 0, \quad \text{para } z = -\frac{d}{2} \quad (3.14)$$

e

$$+\frac{\partial f}{\partial \varphi'} + \frac{df_{s2}}{d\phi_2} = 0, \quad \text{para } z = \frac{d}{2}. \quad (3.15)$$

Com os resultados apresentados até aqui para as situações de ancoramento forte e fraco, dispomos dos instrumentos matemáticos básicos necessários para a análise preliminar de problemas reais na física dos cristais líquidos. A próxima seção será dedicada a uma importante aplicação da teoria elástica, o estudo da Transição de Fréedericksz.

3.2 Transição de Fréedericksz

Em 1927, Fréedericksz observou pela primeira vez que as propriedades ópticas de um cristal líquido nemático eram muito sensíveis à aplicação de um campo externo. Em particular, quando um campo é aplicado perpendicularmente à orientação média das moléculas, estas respondem de maneira a buscar uma nova configuração de equilíbrio [31]. Portanto, quando um campo externo aplicado nessas condições excede um determinado valor, poderemos ter uma transição de ordem, ou seja, o parâmetro de ordem (que deve ser uma medida da deformação relativamente a um alinhamento uniforme) varia continuamente com o campo aplicado. Vejamos, em detalhe, como ocorre esse processo.

3.2.1 Ancoramento forte

Para exemplificar, analisemos o efeito de um campo elétrico sobre a configuração de equilíbrio da amostra nemática em uma situação simplificada. Nossa amostra será um *slab* preenchido com o material nemático e cujas superfícies planas encontram-se localizadas em $z = \pm d/2$. Portanto, o eixo z é perpendicular às paredes (ver Fig. 3.3) que limitam a amostra, e o problema será tratado como unidimensional. Nesse caso, podemos considerar que $\vec{n} = (\cos \phi(z), 0, \sin \phi(z))$. Aqui, $\phi(z) = \arccos(\vec{n} \cdot \vec{z})$ é o ângulo formado pelo diretor com o eixo z . O problema será tratado inicialmente na situação de ancoramento forte.

Consideremos uma amostra alinhada homeotropicamente, isto é, com as moléculas alinhadas perpendicularmente à superfície (ao longo do eixo z). Isso equivale a considerar que o eixo fácil, \vec{n}_0 (veja a seção 2.2) aponta ao longo de z . O campo elétrico é aplicado perpendicularmente às paredes da amostra (isto é, paralelamente à orientação média das moléculas).

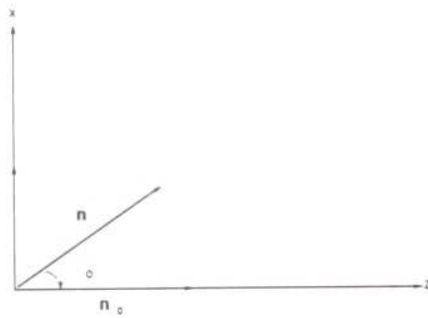


Figura 3.3 Amostra semi-infinita com a parede localizada em $z=0$, onde \vec{n} representa a orientação média das moléculas e \vec{n}_0 é o eixo fácil. ϕ é o ângulo formado entre \vec{n} e o eixo z .

Para simplificar um pouco mais a análise, trabalharemos na aproximação de uma constante elástica, ou seja, consideramos que $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Consideraremos ainda que $\epsilon_a/\epsilon_- \ll 1$, ou seja, que a anisotropia dielétrica é pequena. A densidade de energia elástica de Frank é dada por:

$$f = \frac{K_{11}}{2} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2,$$

como $\vec{n} = (\cos \phi(z), 0, \sin \phi(z))$

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = 0.$$

portanto, com a aproximação considerada acima, a densidade de energia elástica é dada por

$$f = \frac{1}{2} K \phi'^2.$$

onde $\phi' = d\phi/dz$.

A contribuição elétrica conforme Eq. 2.18 é dada por

$$f_E = \frac{D^2}{8\pi\epsilon} - \left(\frac{\epsilon_a}{8\pi}\right) \left(\frac{D^2}{\epsilon^2}\right) \cos^2 \phi(z),$$

conseqüentemente, observando que $E = D/\epsilon$, f_T a densidade de energia total é dada por

$$f_T = f + f_E = \left(\frac{K}{2}\right) \phi'^2 - \left(\frac{\epsilon_a E^2}{8\pi}\right) \cos^2 \phi(z) + \left(\frac{\epsilon E^2}{8\pi}\right).$$

onde o último termo depende da orientação. De acordo com o procedimento variacional que apresentamos anteriormente, poderíamos escrever a equação de Euler-Lagrange para o problema. Contudo, uma primeira integral pode ser obtida imediatamente, pois a quantidade $B = \phi' (\partial f_T / \partial \phi') - f_T$ é independente de z . Portanto, temos apenas de encontrar a solução da equação diferencial

$$\frac{1}{2} K \phi'^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \cos^2 \phi = B, \quad (3.16)$$

que satisfaça as seguintes condições de contorno

$$\phi\left(-\frac{d}{2}\right) = \phi\left(\frac{d}{2}\right) = 0.$$

já que estamos considerando a situação de ancoramento homeotrópico e $\phi(z) = \phi(-z)$, isto é, $\phi(z)$ é uma função par de z . Conseqüentemente, $\phi'(0) = 0$ e $B = (\epsilon_a/8\pi) E^2 \cos^2 \phi_M$, onde $\phi_M = \phi(0)$ é uma constante de integração que representa o ângulo do diretor no centro da amostra. A quantidade ϕ_M desempenha, nesta abordagem, o papel de um parâmetro de ordem. Assim, o alinhamento uniforme de toda a amostra deve corresponder a $\phi_M = 0$.

Reescrevendo a Eq. (3.16) como

$$\phi'^2 = - \left(\frac{\epsilon_a E^2}{4\pi K}\right) [\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi(z)], \quad (3.17)$$

e sendo $\phi(\pm d/2) = 0$, verificamos facilmente que

$$\phi'^2\left(\pm \frac{d}{2}\right) = - \left(\frac{\epsilon_a E^2}{4\pi K}\right) \sin^2 \phi_M. \quad (3.18)$$

A Eq. (3.18) mostra que se $\varepsilon_a > 0$, $\phi_M = 0$ para qualquer campo elétrico aplicado. Neste caso, o campo elétrico aplicado estabiliza o padrão homeotrópico. No caso oposto, $\varepsilon_a < 0$, a solução $\phi_M = 0$ desestabilizará o padrão homeotrópico. Aproveitamos para observar que, para $\varepsilon_a < 0$, a quantidade

$$\xi^{-2} = -\frac{\varepsilon_a E^2}{4\pi K}. \quad (3.19)$$

tem a dimensão de comprimento ao quadrado e ξ é chamado de comprimento de coerência elétrico.

Fixemo-nos, portanto, no caso em que $\varepsilon_a < 0$. Neste caso, fazendo uso da Eq. (3.19), observa-se que a Eq. (3.17) pode ser escrita como

$$\phi'^2 = \xi^{-2}(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi),$$

da qual temos

$$\phi' = \pm \xi^{-1} \sqrt{\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi}. \quad (3.20)$$

que é positiva para $-d/2 \leq z \leq 0$ e negativa para $0 \leq z \leq d/2$.

A Eq. (3.20) fornece

$$\frac{d\phi}{\sqrt{(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi)}} = \frac{dz}{\xi}. \quad (3.21)$$

Integrando o lado esquerdo de (3.21) de $\phi(-d/2) = 0$ a $\phi(0) = \phi_M$ e do lado direito de $z = -d/2$ a $z = 0$ obtemos

$$\int_0^{\phi_M} \frac{d\phi}{\sqrt{(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi)}} = \frac{d}{2\xi}. \quad (3.22)$$

A Eq. (3.22) determina $\phi_M = \phi_M(E)$. Além disso, da Eq. (3.21), obtemos

$$\int_0^{\phi(z)} \frac{d\mu}{\sqrt{(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \mu)}} d\mu = \frac{z}{\xi} \quad \text{para} \quad -\frac{d}{2} \leq z \leq 0,$$

que fornece $z = z(\phi)$, portanto, $\phi = \phi(z)$. O campo crítico $E_{c\infty}$ é obtido efetuando-se o limite $\phi_M \rightarrow 0$ na Eq. (3.17). Observa-se, então, que o lado esquerdo da Eq. (3.22) é uma quantidade não determinada. Contudo, promovendo a substituição

$$\sin \psi = \frac{\sin \phi}{\sin \phi_M},$$

Transição de Freédericksz

teremos $\psi = 0$ em $z = -d/2$ e $\psi = \pi/2$ em $z = 0$. Então, a Eq. (3.22) pode ser escrita como

$$\int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{(1 - \sin^2 \phi_M \sin^2 \psi)}} = \frac{d}{2\xi}, \quad (3.23)$$

que não é mais uma quantidade indeterminada no limite $\phi_M \rightarrow 0$. Uma vez que

$$\lim_{\phi_M \rightarrow 0} \left[\int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \phi_M \sin^2 \psi}} \right] = \frac{\pi}{2},$$

da Eq. (3.23) temos, no limite considerado,

$$\pi = \frac{d}{\xi_c}.$$

Se levarmos em conta (3.19), o campo crítico será escrito na forma

$$E_{c\infty} = \left(\frac{2\pi}{d} \right) \sqrt{\frac{\pi K}{(-\epsilon_a)}}.$$

indicando, claramente, que a instabilidade no padrão homeotrópico ocorrerá apenas na situação em que $\epsilon_a < 0$. No caso que estamos considerando $E = V/d$; conseqüentemente, o fenômeno tem uma voltagem crítica dada por

$$V_{c\infty} = 2\pi \sqrt{\frac{\pi K}{(-\epsilon_a)}}.$$

3.2.2 Ancoramento fraco

Vamos resolver o problema anterior para a situação de ancoramento fraco, fazendo uso das mesmas aproximações. A energia de superfície é do tipo Rapini e Papoular (veja o Capítulo 2), isto é

$$f_S = -\frac{1}{2}W (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2 = -\frac{1}{2}W \cos^2 \phi_S,$$

onde

$$\phi_S = \phi \left(\pm \frac{d}{2} \right).$$

Como discutimos na seção anterior, as condições de contorno para o caso de ancoramento fraco são dadas pela expressão (3.14) e (3.15) que, no caso presente, escrevem-se na forma:

$$-K\phi' + \frac{W}{2} \sin 2\phi_S = 0. \quad \text{para} \quad z = -\frac{d}{2}$$

e

$$+K\phi' + \frac{W}{2} \sin 2\phi_S = 0. \quad \text{para} \quad z = +\frac{d}{2}.$$

Nas expressões acima, supusemos que as superfícies fossem idênticas. O problema no volume é exatamente o mesmo que tratamos no caso de ancoramento forte. Do mesmo modo, podemos normalizar o ângulo do diretor para o seu valor no centro da amostra. O problema, então, pode ser retomado a partir da expressão (3.20), mas agora considerando que o valor do ângulo não está fixo sobre as superfícies, isto é, levando em conta que

$$\phi'(\pm \frac{d}{2}) = \pm \xi^{-1} (\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi)^{1/2},$$

e as condições de contorno darão

$$(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi)^{1/2} = \left(\frac{\xi}{2L}\right) \sin 2\phi_S,$$

onde $L = K/W$ é o comprimento de extrapolação, cujo significado físico ficará mais claro na seqüência. Portanto, a equação

$$\phi'^2 = \xi^{-1} (\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi)$$

torna-se

$$\int_{\phi_S}^{\phi_M} \frac{d\phi}{\sqrt{(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \phi)}} = \frac{d}{2\xi},$$

pois $\phi_S \neq 0$ para $E > E_c$, e

$$\int_{\phi_S}^{\phi(z)} \frac{d\mu}{\sqrt{(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \mu)}} = \frac{z}{\xi} \quad \text{para} \quad -\frac{d}{2} \leq z \leq 0.$$

Para avaliar o campo crítico vamos fazer, novamente,

$$\sin \psi = \frac{\sin \phi}{\sin \phi_M}.$$

Desta maneira $\phi = \phi_S$ corresponde a $\nu = \nu_S = \sin^{-1}(\sin \phi_S / \sin \phi_M)$, e $\phi = \phi_M$ a $\nu = \pi/2$. Assim, teremos

$$\int_{\nu_S}^{\pi/2} \frac{d\nu}{\sqrt{(1 - \sin^2 \phi_M \sin^2 \nu)}} = \frac{d}{2\xi}. \quad (3.24)$$

da qual, no limite $\phi_M \rightarrow 0$, obtemos

$$\lim_{\phi_M \rightarrow 0} \left[\int_{\nu_S}^{\pi/2} \frac{d\nu}{\sqrt{(\sin^2 \phi_M - \sin^2 \nu)}} \right] = \left(\frac{\pi}{2} \right) - \lim_{\phi_M \rightarrow 0} \nu_S \quad (3.25)$$

No limite considerado, (3.25) fornece

$$\phi_M^2 - \phi_S^2 = \left(\frac{\xi}{L} \right)^2 \phi_S^2.$$

Desse modo

$$\phi_S = \frac{\phi_M}{\left[\left(\frac{\xi}{L} \right)^2 + 1 \right]^{1/2}}.$$

e, conseqüentemente,

$$\lim_{\phi_M \rightarrow 0} \nu_S = \tan^{-1} \left(\frac{L}{\xi_c} \right). \quad (3.26)$$

Vamos reescrever a Eq. (3.24) levando em conta as equações (3.25) e (3.26). Teremos

$$\left(\frac{\pi}{2} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{L}{\xi_c} \right) = \frac{d}{2\xi_c}. \quad (3.27)$$

que é usualmente escrita como

$$\cot \left(\frac{d}{2\xi_c} \right) = \frac{L}{\xi_c}. \quad (3.28)$$

A expressão anterior é conhecida como relação de Rapini-Papoular e determina o campo crítico E_c . No limite de d grande temos

$$\bar{\pi} = \frac{d}{\xi_c}$$

que corresponde ao caso de ancoramento forte. O comprimento de extrapolação que aparece na Eq. (3.27) para uma amostra com ancoramento forte é uma quantidade

pequena. Conseqüentemente, $\tan^{-1}(L/\xi_c) \simeq L/\xi_c$. Com esta aproximação a Eq. (3.27) torna-se

$$\bar{\pi} = \frac{(d + 2L)}{\xi_c}.$$

Esta relação mostra que no caso de energia de ancoramento finita, a espessura da amostra é efetivamente $d + 2L$, ao invés de d , ou, em outras palavras,

$$o(\pm \frac{d}{2}) = o_S.$$

onde

$$o\left(\pm \frac{d}{2} + L\right) = 0.$$

Para analisar a estabilidade do padrão distorcido para $E > E_c$, vamos tomar a equação para a energia elástica nas vizinhanças de o_M , que faz o papel de um parâmetro de ordem. Não é difícil mostrar que

$$F_T = \left(\frac{K}{\xi}\right) \left[\left(\frac{\bar{\pi}}{2}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{L}{\xi}\right) - \left(\frac{d}{2\xi}\right) \right] o_M^2 + o(o_M)^4.$$

Indicando que, justamente quando o coeficiente do termo quadrático se anula, teremos a determinação do campo crítico. Como é usual, F_T mostra que, para $E > E_c$, $o_M = 0$ corresponde a uma configuração instável. Quando as duas superfícies são caracterizadas por ancoramento forte ($W(-d/2) = W_1$ e $W(d/2) = W_2$), o problema não é simétrico: $o(z) \neq o(-z)$. O procedimento acima obviamente permanece válido, mas, no caso, é preferível seguir um outro método, baseado na linearização das equações no volume. Essa equação era:

$$K o'' - \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \sin 2o = 0$$

e torna-se

$$o''(z) + \xi^{-2} o(z) = 0. \quad (3.29)$$

As condições de contorno linearizadas, são escritas como

$$o' - \left(\frac{1}{L_1}\right) o_1 = 0, \quad z = -\frac{d}{2}, \quad o_1 = o\left(-\frac{d}{2}\right) \quad (3.30)$$

e

$$o' + \left(\frac{1}{L_2}\right) o_2 = 0, \quad z = \frac{d}{2}, \quad o_2 = o\left(\frac{d}{2}\right). \quad (3.31a)$$

A solução geral da Eq. (3.29) é da forma

$$\phi(z) = A \sin\left(\frac{z}{\xi}\right) + B \cos\left(\frac{z}{\xi}\right). \quad (3.32)$$

onde A e B são duas constantes de integração.

No caso de ancoramento forte, $\phi_1 = \phi_2 = 0$. Da Eq. (3.32) temos, então

$$A = 0 \quad \text{e} \quad B \cos\left(\frac{d}{2\xi}\right) = 0.$$

O resultado obtido mostra que $\phi(z)$, neste caso, é uma função de z , e que as condições $\phi_1 = \phi_2 = 0$ podem ser satisfeitas apenas se

$$\frac{d}{2\xi_c} = \frac{\pi}{2}.$$

novamente fornecendo $\pi = d/\xi_c$.

No caso de ancoramento fraco (com $W_1 \neq W_2$, e portanto $\phi_1 \neq \phi_2$), substituindo a Eq. (3.32) nas equações (3.30), (3.31a) obteremos

$$A \left[\left(\frac{L_1}{\xi} \right) \cos\left(\frac{d}{2\xi}\right) + \sin\left(\frac{d}{2\xi}\right) \right] - B \left[- \left(\frac{L_1}{2\xi} \right) \sin\left(\frac{d}{2\xi}\right) + \cos\left(\frac{d}{2\xi}\right) \right] = 0.$$

$$A \left[\left(\frac{L_2}{\xi} \right) \cos\left(\frac{d}{2\xi}\right) + \sin\left(\frac{d}{2\xi}\right) \right] + B \left[- \left(\frac{L_2}{\xi} \right) \sin\left(\frac{d}{2\xi}\right) + \cos\left(\frac{d}{2\xi}\right) \right] = 0.$$

que admite uma solução diferente da trivial $A = B = 0$ apenas se o determinante dos coeficientes se anular. Esta condição fornece para o campo crítico a relação

$$\tan\left(\frac{d}{\xi_c}\right) = \frac{(L_1 + L_2) \xi_c}{(L_2 L_2 - \xi_c^2)}. \quad (3.33)$$

que, no caso de $L_1 = L_2 = L$ (ou seja $A = 0$), reduz-se a Eq. (3.28). Neste caso para $E \geq E_c$ e L pequeno temos, como já mencionado

$$\xi_c = \frac{(d + 2L)}{\pi}.$$

Portanto, a Eq. (3.32) pode ser escrita na forma

$$\phi(z) = B \cos\left[\frac{\left(\frac{\pi}{2}\right) z}{\left(L + \frac{d}{2}\right)} \right].$$

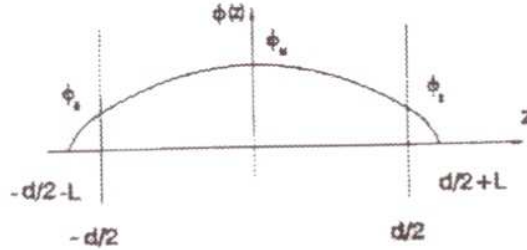


Figura 3.4 Interpretação geométrica do comprimento de extrapolação. Uma amostra de espessura d e comprimento de extrapolação L pode ser considerada para pequenas deformações, caracterizada por ancoramento forte com uma espessura efetiva $d + 2L$.

mostrando que $\phi(z)$ se anula em $z = \pm(d/2 + L)$, isto é, uma amostra de espessura $d^* = d + 2L$ pode sempre ser considerada como estando fortemente ancorada no limite da parede (ver Fig. 3.4). Naturalmente, neste caso não é possível determinar A e B , e, portanto, $\phi(z)$ para $E \geq E_c$, já que apenas as versões linearizadas das equações foram consideradas. Contudo, será possível analisar a instabilidade do padrão distorcido para $E > E_c$. De fato, substituindo a Eq. (3.32) em

$$f_T = \left(\frac{K}{2}\right)\phi'^2 + \left(\frac{\epsilon_a E^2}{8\pi}\right)\phi^2 + C.$$

obtemos $f_T = f_T(A, B)$. A energia total F da amostra, levando em conta a contribuição na superfície, é então uma função ordinária de A e B . Impondo a condição de mínimo

$$\frac{\partial F}{\partial A} = \frac{\partial F}{\partial B} = 0$$

reobteremos as condições de contorno deste problema. Impondo além disso que

$$\frac{\partial^2 F}{\partial A^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = 0$$

e

$$H(A, B) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial A^2}\right)\left(\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial A \partial B}\right)^2 > 0$$

é fácil mostrar que $H(A, B) < 0$ se $E > E_c$, dado pela Eq. (3.33) onde $H(A, B) > 0$ para $E < E_c$. Isto mostra que $A = B = 0$ corresponde a uma configuração estável apenas se $E < E_c$.

Capítulo 4

MODELO ELETROSTÁTICO PARA UMA AMOSTRA SEMI-INFINITA

Neste capítulo apresentamos nosso modelo eletrostático o mais geral possível para investigar os efeitos de um campo elétrico de superfície - produzido por adsorção iônica - sobre a orientação nemática, em uma amostra semi-infinita. O nosso objetivo é o de investigar a possibilidade de desestabilização do padrão homeotrópico na presença do campo. Inicialmente, consideramos, de modo resumido, o fenômeno da adsorção iônica. Em seguida, apresentamos as equações fundamentais do modelo. Finalmente, o problema de auto-valores que surge na determinação dos campos críticos das instabilidades é resolvido de modo mais preciso, por meio de soluções em séries de potências.

4.1 Adsorção iônica

Adsorção iônica é um processo que ocorre apenas entre interfaces, e consiste no depósito de partículas sobre uma superfície (Fig. 1). Diferentemente do que ocorre na absorção, as partículas não penetram nos interstícios da superfície. Um possível mecanismo para o fenômeno é o seguinte: o volume do cristal líquido é neutro, mas contém cargas positivas e negativas de concentração fixa, provenientes de impurezas ou da dissociação espontânea das próprias moléculas. Quando o cristal líquido é colocado em contato com a superfície, devido à existência de forças eletroquímicas, esta passa a adsorver seletivamente cargas do volume. Se a superfície adsorve cargas positivas (por exemplo) ela irá repelir fortemente as cargas negativas. Porém, a camada de cargas positivas formada na parede passará a atrair as cargas negativas do volume, dando origem, assim, a uma dupla camada de comprimento λ_D (chamado de comprimento de Debye)[11]. Nesta camada há a formação de um campo elétrico que, próximo à superfície, é suficientemente grande para modificar a configuração de equilíbrio presente na ausência deste campo.

No contexto dos cristais líquidos, a adsorção iônica tem sido invocada para explicar, também, a dependência com a espessura muitas vezes encontrada na energia de ancoramento de algumas amostras nemáticas. Ocorre que o campo elétrico produzido pelas cargas superficiais é, normalmente, dependente da espessura da amostra. E, assim, esse campo de superfície pode afetar, de modo significativo, as propriedades

de superfície da amostra.

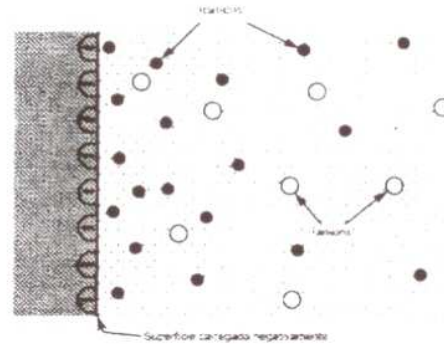


Figura 4.1 Superfície adsorvendo seletivamente cargas negativas e repelindo cargas positivas.

Neste capítulo consideraremos uma amostra semi-infinita para analisar os efeitos de um campo de superfície produzido nessas condições. A existência de instabilidades no padrão homeotrópico já foi apontada em um tratamento aproximado do modelo [32]. Nas próximas seções consideraremos o modelo completo, e faremos uso de um método mais preciso de análise. Nesse sentido, a abordagem que passamos a apresentar é uma generalização dos tratamentos anteriormente dedicados ao problema, ou a problemas similares. Nossa análise permite estabelecer, em bases matemáticas mais sólidas, as condições de existência de campos críticos para a transição de fase de um alinhamento uniforme para um padrão distorcido, provocada pela presença do campo.

4.2 O modelo

Vamos considerar inicialmente o caso específico de um cristal líquido nemático confinado entre duas placas de vidro tratadas de modo a favorecer o alinhamento homeotrópico, isto é, um alinhamento tal que o eixo fácil, \vec{n}_0 , aponta na direção de z , normal às superfícies que limitam a amostra. O ângulo $\varphi(z)$ é o ângulo polar, formado pelo diretor com o eixo z (ver Fig. 3.3). O problema é considerado unidimensional, isto é, consideramos que a superfície tem propriedades uniformes no plano xy . Assim, $\vec{n} = (\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z))$. Levamos em conta que a amostra contém impurezas iônicas e que esses íons são adsorvidos seletivamente pela superfície, dando origem a um campo elétrico. As interações que devemos levar em conta para escrever a energia total por unidade de área são as descritas no Capítulo 2. Nas vizinhanças de um campo crítico, em uma geometria homeotrópica, somente a constante elástica K_{33}

é relevante. Assim sendo, trabalharemos, também, na aproximação de uma única constante elástica, isto é, faremos $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. A última simplificação que faremos é a seguinte: o campo elétrico é intenso apenas nas vizinhanças da superfície, isto é, sobre um comprimento de Debye λ_D ; tipicamente, $\lambda_D/d \ll 1$, onde d é a espessura da amostra. Assim sendo, vamos-nos restringir ao caso de uma amostra semi-infinita, com uma única superfície localizada em $z = 0$ e o meio nemático em $z > 0$ (Fig. 2). Neste problema, a densidade de energia livre no volume apresenta três contribuições, e pode ser escrita, em forma simplificada como

$$f = f_{\text{el}} + f_{\text{diel}} + f_{\text{flexo}},$$

onde

$$f_{\text{el}} = \frac{1}{2} K \phi'^2(z),$$

representa a densidade de energia elástica, com $\phi' = d\phi/dz$,

$$f_{\text{diel}} = -\frac{\epsilon_a}{8\pi} (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 = -\frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2(z) \cos^2 \phi(z),$$

representa a densidade de energia relacionada ao acoplamento dielétrico com o campo de superfície \vec{E} (expressa no sistema cgs de unidades), e

$$f_{\text{flexo}} = -\vec{P} \cdot \vec{E} = -\frac{\epsilon}{2} \sin 2\phi(z) \phi'(z) E(z),$$

representa a densidade de energia do acoplamento flexoelétrico com o campo de superfície, onde $\epsilon = \epsilon_{11} + \epsilon_{33}$ é a soma dos coeficientes flexoelétricos introduzidos no Capítulo 2.

A contribuição da superfície à energia livre provém de dois termos que devem ser levados em conta. O primeiro que consideraremos é a energia de superfície usual, dada pela expressão de Rapini-Papoular [25], que se escreverá na forma

$$f_W = -\frac{1}{2} W (\vec{n} \cdot \vec{k})^2 = -\frac{1}{2} W \cos^2 \phi_0,$$

onde, como vimos, W é a energia de ancoramento, $\phi_0 = \phi(z=0)$ é o ângulo polar na superfície e \vec{k} representa a normal à superfície (aponta na direção do eixo z).

A segunda contribuição surge no problema porque nossa geometria é homeotrópica. Trata-se da polarização de superfície \vec{P}_S , que deve acoplar-se ao campo elétrico, dando origem a uma energia de superfície na forma

$$f_{SP} = -\vec{P}_S \cdot \vec{E} = -P_S E_0 \cos \varphi_0.$$

onde E_0 é o valor do campo elétrico na superfície, ou seja, $E_0 = E(z=0)$. Portanto, a energia total, por unidade de área, pode ser obtida somando-se todas as contribuições anteriormente apresentadas. Teremos

$$\begin{aligned} F &= \int_0^{\infty} f dz + f_W + f_{SP} \\ &= \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} K \varphi'^2(z) - \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2(z) \cos^2 \varphi(z) - \frac{\epsilon}{2} \sin 2\varphi(z) \varphi'(z) E(z) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} W \cos^2 \varphi_0 - P_S E_0 \cos \varphi_0. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Como discutido no Capítulo 2, o perfil (ótimo) de $\varphi(z)$ é obtido por meio da minimização da energia total dada por (4.1). Assim procedendo, devemos encontrar solução para a seguinte equação de Euler-Lagrange

$$K \varphi''(z) - \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2(z) \sin 2\varphi(z) - \frac{\epsilon}{2} E'(z) \sin 2\varphi(z) = 0. \quad (4.2)$$

que satisfaça as condições de contorno

$$-K \varphi' + \frac{1}{2} (\epsilon E_0 + W) \sin 2\varphi_0 + P_S E_0 \sin \varphi_0 = 0. \quad (4.3)$$

em $z=0$, e

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \varphi'(z) = 0. \quad (4.4)$$

Como mencionamos acima, este problema já foi resolvido de maneira aproximada, considerando uma solução exponencialmente decrescente, uma vez que o campo elétrico de superfície - que é a fonte de desestabilização - é significativo apenas nas vizinhanças da superfície. Entretanto, nosso objetivo é justamente o de resolvê-lo por meio de técnicas matemáticas mais precisas. Dessa forma, teremos a oportunidade de analisá-lo em todos os seus pormenores e dele extrair conclusões mais sólidas e mais gerais.

4.3 O Problema de auto-valores

Nosso objetivo nesta seção é o de procurar soluções em forma de séries de potência para a versão linearizada da equação diferencial (4.2). Esse procedimento de linearização se justifica porque estamos interessados em determinar os campos críticos existentes no problema. Em termos práticos, aquilo que investigamos é a

existência de deformações pequenas no padrão homeotrópico. Como, portanto, as distorções devem ser pequenas, podemos trabalhar na hipótese de que $|\phi(z)| \ll 1$. Com efeito, as transições de ordem que - eventualmente - se fizerem presentes, serão sempre de segunda ordem. Isto é, o ângulo na superfície, que será considerado por nós como o parâmetro de ordem do modelo, muda continuamente com o campo elétrico superficial. Podemos, também, por consistência, linearizar a condição de contorno dada em Eq. (4.3). Desse modo, teremos

$$K\phi''(z) - \left[\frac{\epsilon_a}{4\pi} E^2(z) + \epsilon E'(z) \right] \phi(z) = 0. \quad (4.5)$$

para a equação diferencial (4.2) e

$$-K\phi' + (\epsilon E_0 + W + P_S)\phi_0 = 0 \quad (4.6)$$

para a condição de contorno (4.3).

Tomaremos, para ao campo elétrico, a distribuição abaixo [11], que para o caso considerado é consistente com o perfil esperado para o campo elétrico, que seja máximo na superfície e que decresça rapidamente em uma região de comprimento λ_D .

$$E(z) = E_0 e^{-z/\lambda_D},$$

que sugere, para o nosso problema, a seguinte transformação de variáveis

$$t = e^{-z/\lambda_D}. \quad (4.7)$$

Para investigar soluções em forma de séries de potência é conveniente transformar também o ângulo polar. Se supusermos que

$$\phi = \frac{T}{\sqrt{t}}. \quad (4.8)$$

então a equação diferencial (4.5) poderá ser escrita na forma mais simples abaixo

$$T'' + \left(A + \frac{B}{t} + \frac{1}{4t^2} \right) T = 0. \quad (4.9)$$

que é adequada para o tratamento pelo método de Frobenius [12]. Na Eq. (4.9) introduzimos as seguintes quantidades

$$A = -\frac{\epsilon_a \lambda_D^2 E_0^2}{4\pi K} \quad \text{e} \quad B = \frac{\lambda_D \epsilon E_0}{K}. \quad (4.10)$$

Como discutido no Apêndice, uma solução particular de (4.9) tem a forma

$$\phi(t) = \sum_0^{\infty} c_n t^{n+1/2} = \sqrt{t} \sum_0^{\infty} c_n t^n. \quad (4.11)$$

e fornece a seguinte relação de recorrência

$$c_n = -\frac{Bc_{n-1} + Ac_{n-2}}{n^2}, \quad \text{para } n \geq 2. \quad (4.12)$$

com $c_0 \neq 0$, e $c_1 = -Bc_0$. Alguns exemplos são os seguintes

$$\begin{aligned} c_2 &= \frac{-A + B^2}{4} c_0, \\ c_3 &= \frac{B(5A - B^2)}{36} c_0, \\ c_4 &= \frac{9A^2 - 14AB^2 + B^4}{576} c_0. \end{aligned}$$

Da expressão acima fica claro que todos os coeficientes - tanto os pares quanto os ímpares - podem ser escritos em termos de c_0 , isto é

$$c_n = f_n(A, B)c_0. \quad (4.13)$$

onde $f_n(A, B)$ são funções dos parâmetros A e B definidos em Eqs. (4.10).

O problema apresenta, ainda, uma segunda solução, de acordo com o teorema de Fuchs [12]. Ela pode ser escrita na forma (ver o Apêndice)

$$T_2(t) = \ln t T_1(t) + \sum_{m=0}^{\infty} a_m t^{m+3/2},$$

onde

$$\begin{aligned} a_0 &= -2c_1 = 2Bc_0, \\ a_1 &= -\frac{4c_2 + Bc_0}{4} = \frac{A - 3B^2}{4} c_0, \\ a_m &= -\frac{2m c_m + B a_{m-1} + A a_{m-2}}{1/4 + (m + 1/2)(m + 3/2)}, \end{aligned}$$

para $m \geq 2$. Assim sendo, a solução geral terá a forma

$$T(t) = \gamma_1 T_1(t) + \gamma_2 T_2(t).$$

onde γ_1 e γ_2 são constantes arbitrárias. Note-se, agora, que a transformação dada pela Eq. (4.7) implica que, quando $z \rightarrow \infty$, $t \rightarrow 0$, e quando $z \rightarrow 0$, $t \rightarrow 1$. Com essas transformações, a Eq. (4.4) pode ser escrita na forma

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{T}{2\lambda_D \sqrt{t}} - \sqrt{t} \frac{T'}{\lambda_D} \right] = 0. \quad (4.14)$$

Para aplicar a condição acima ao caso $t \rightarrow 0$ é suficiente considerar que

$$\begin{aligned} T_1(t) &= \sqrt{t}[c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + \mathcal{O}(t^3)], \\ T_2(t) &= \ln t T_1(t) + \sqrt{t}[a_0 t + a_1 t^2 + \mathcal{O}(t^3)]. \end{aligned}$$

Assim, no limite $t \rightarrow 0$ a Eq. (4.14) fornece

$$-c_0 \gamma_2 = 0.$$

Contudo, como $c_0 \neq 0$, o resultado acima implica que $\gamma_2 = 0$. Conseqüentemente, é suficiente considerar, doravante, que $T(t) = T_1(t)$. Nesse caso, γ_1 será incorporada ao coeficiente c_0 , que permanece indeterminado (veja a Eq. (4.12) e as considerações que se seguem).

Apliquemos, agora, a condição de contorno (4.6) depois das transformações propostas em (4.7) e (4.8). Podemos reescrever

$$\lim_{t \rightarrow 1} \left[\frac{T}{2\lambda_D \sqrt{t}} - \sqrt{t} \frac{T'}{\lambda_D} - \alpha T(t) \right] = 0. \quad (4.15)$$

onde

$$\alpha = \frac{\epsilon E_0}{K} + \frac{W}{K} + \frac{P_S E_0}{K}.$$

Substituindo $T_1(t)$ na Eq. (4.15) obtém-se

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_D} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n c_n}{\sum_{n=0}^{\infty} c_n}.$$

Usando a definição de α dada acima, obtemos a seguinte equação de auto-valores

$$E_0 = - \left[W - \frac{K}{\lambda_D} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n c_n}{\sum_{n=0}^{\infty} c_n} \right] (\epsilon + P_S)^{-1}. \quad (4.16)$$

A Equação (4.16) é independente de c_0 e fornece os valores característicos de E_0 para os quais a solução (4.11) é válida como função dos parâmetros materiais do problema, que são ϵ , P_S , K , W e o comprimento de Debye λ_D .

A conclusão mais importante da análise acima é que o perfil do ângulo do diretor pode ser descrito pelas soluções gerais

$$\phi_H = 0 \quad \text{e} \quad \phi_D = \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^n = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-n z / \lambda_D}, \quad (4.17)$$

onde as Eqs. (4.7), (4.8) e (4.11) foram usadas, e os coeficientes c_n são dados pela Eq. (4.12). A primeira das soluções acima (com o subscrito H, de homeotrópico)

descreve uma amostra uniformemente orientada. A segunda solução (com o subscrito D, para indicar o padrão distorcido) pode ser favorecida energeticamente para aqueles valores do campo elétrico de superfície E_0 que são soluções de Eq. (4.16). Nesse caso, o padrão homeotrópico pode ser desestabilizado. Note-se, ainda, que o ângulo do diretor na superfície pode ser obtido a partir da Eq. (4.17) para $z = 0$ (ou $t = 1$) na forma

$$\phi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} c_n = c_0 \varphi(A, B), \quad (4.18)$$

onde $\varphi(A, B) = \sum_n c_n / c_0$ é independente de c_0 (veja a Eq. (4.13)). No outro limite, quando $z \rightarrow \infty$ (ou $t \rightarrow 0$) $\phi \rightarrow c_0$.

Na aproximação linear que estamos empregando, a energia total por unidade de área (veja a Eq. (4.1)) é explicitamente dada por

$$\begin{aligned} F &= \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} K \phi'^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \phi^2 - \epsilon E \phi \phi' \right] dz \\ &+ \frac{1}{2} (W + P_S) \phi_0^2 \\ &= F_{\text{el}} + F_{\text{diel}} + F_{\text{flexo}} + F_S. \end{aligned} \quad (4.19)$$

onde o significado dos subscritos em F_i é bastante evidente. É conveniente realizar as integrações em termos da variável t introduzida em (4.7). Temos

$$\begin{aligned} F_{\text{el}} &= \int_0^{\infty} \frac{1}{2} K \phi'^2(z) dz \\ &= \frac{K}{2\lambda_D} \sum_{n=0}^{\infty} n c_n \sum_{m=0}^{\infty} m c_m \int_0^1 t^{n+m-1} dt \\ &= \frac{K}{2\lambda_D} \sum_{n=0}^{\infty} n c_n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m}{m+n} c_m. \end{aligned}$$

para a contribuição elástica à energia total. Do mesmo modo, obtemos

$$\begin{aligned} F_{\text{diel}} &= \frac{\epsilon_a}{8\pi} \int_0^{\infty} E(z)^2 \phi(z)^2 dz \\ &= \frac{\epsilon_a \lambda_D E_0^2}{8\pi} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sum_{m=0}^{\infty} c_m \int_0^1 t^{n+m+1} dt \\ &= \frac{\epsilon_a \lambda_D E_0^2}{8\pi} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{c_m}{m+n+2}. \end{aligned}$$

para a contribuição da parte dielétrica e

$$\begin{aligned}
F_{\text{flexo}} &= -\epsilon \int_0^{\infty} E(z) \phi(z) \phi'(z) dz \\
&= -\epsilon E_0 \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sum_{m=0}^{\infty} m c_m \int_0^1 t^{n+m} dt \\
&= \epsilon E_0 \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m c_m}{m+n+1} c_m.
\end{aligned}$$

para a contribuição flexoelétrica. Finalmente, para a parte da superfície temos

$$F_S = \frac{1}{2} (W + P_S E_0) \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sum_{m=0}^{\infty} c_m. \quad (4.20)$$

A Eq. (4.19) permite uma análise da dependência da energia total (por unidade de área) com os campos críticos que eventualmente surjam da solução de (4.16), quando os valores dos parâmetros materiais forem fixados.

Para investigar as soluções estáveis minimizaremos F no coeficiente c_0 . Pode-se observar, por meio da Eq. (4.18), que minimizar em c_0 equivale a minimizar em E_0 . A energia total por unidade de área é quadrática nos coeficientes c_n . Se usarmos a Eq. (4.13) ela pode ser reescrita na forma

$$F = c_0^2 F_1(E_0).$$

onde $F_1(E_0) = F(c_0 = 1, E_0)$. Portanto,

$$\frac{\partial F}{\partial c_0} = 2c_0 F_1(E_0) = 0.$$

A condição acima é trivialmente satisfeita se $c_0 = 0$, que corresponde à solução homeotrópica. Para um padrão distorcido, $c_0 \neq 0$. Dessa forma, a solução distorcida será a solução estável para aquelas raízes da Eq. (4.16) que são, também, zeros da energia total. Além disso, observa-se facilmente que $\partial^2 F / \partial c_0^2 = 2F_1(E_0)$. Assim, os zeros da energia total, escritos em termos dos parâmetros materiais e do campo elétrico de superfície são, precisamente, os campos críticos para a transição de fase homeotrópico - distorcido.

Capítulo 5

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nossa análise dos campos críticos que podem ser encontrados parte da solução numérica da Eq. (4.16). Um cristal líquido nemático típico geralmente apresenta $K = 10^{-7}$ dyn [13] e $\lambda_D = 10^{-5}$ cm [33, 34]. Investigaremos os efeitos dos campos produzidos por adsorção iônica nas situações de ancoramento forte e fraco. Para isso consideraremos os seguintes parâmetros: $\epsilon_a > 0$ ($\epsilon_a = 1$), $\epsilon_a < 0$ ($\epsilon_a = -1$), $P_S = 0$, $P_S \neq 0$ ($P_S = 10^{-3}$ esu) [30, 35], $\epsilon > 0$ ($\epsilon = 5 \times 10^{-4}$ esu) e $\epsilon < 0$ ($\epsilon = -5 \times 10^{-4}$ esu) [36]. Os campos elétricos obtidos por meio da Eq. (4.16) são fornecidos em stavolts/cm. O potencial elétrico na dupla camada formada devido a presença dos íons é dado por $V_{th} = \lambda_D E_0$. Os resultados que nos interessam, após termos resolvido a Eq. (4.16), são os zeros da Eq. (4.19). Tomaremos como campo crítico aquele de menor valor que obedeça esta condição.

5.1 Ancoramento forte

A Eq. (4.16) foi resolvida efetuando as somas indicadas até $n_{max} = 30$ e $n_{max} = 60$. Quando efetuamos as somas até $n_{max} = 60$ obtivemos um conjunto maior de valores, mas os novos valores incorporados são numericamente maiores do que aqueles obtidos para $n_{max} = 30$. Como estamos interessados em resultados para os campos elétricos que produzam voltagens possíveis de ser alcançadas na prática, não julgamos necessário considerar os maiores auto-valores. Portanto, o conjunto de valores apreciado está contido nas somas efetuadas até $n_{max} = 30$. Para uma melhor visualização dos resultados obtidos na Eq. (4.16) os valores serão apresentados em tabelas. A nossa análise será dividida em três casos.

I: $\epsilon_a > 0$. Os valores obtidos para a Eq. (4.16) estão relacionados na Tabela 1. Para o caso $P = 0$ e $\epsilon > 0$, a primeira raiz é dada por $E_0 \approx -W/\epsilon$. Esta raiz não é um zero de F . A última raiz está relacionada com uma voltagem que não pode ser obtida para amostras reais. Temos, então, três valores que correspondem a voltagens

facilmente alcançáveis na prática, e que são zeros de F .

Tabela 1

$(P_S = 0)$		$(P_S = 10^{-3})$	
$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$	$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$
-2.0×10^6	-1074.0	-6.7×10^5	-2.0×10^6
29.2	-522.0	29.2	-1074.0
166.2	-166.2	166.2	-522.0
522.0	-29.2	522.0	-166.2
1074.0	2.0×10^6	1074.0	29.2

Como já foi mencionado, o campo crítico será aquele de menor valor. Portanto o campo crítico é $E_0 = 29.2$, que corresponde a uma voltagem aproximada de 90 mV. Observamos que $|\phi| \ll 1$, o que está de pleno acordo com a condição imposta para a linearização das equações de Euler-Lagrange (lembre-se que estabelecemos que as distorções são pequenas).

Na Fig. 5.1 nós mostramos o perfil do ângulo polar na parede para as três raízes menores. Observe que a parede está localizada em $t = 1$. Na situação de ancoramento forte percebemos que o perfil do ângulo polar na parede corresponde a uma orientação homeotrópica, ou seja, $\phi = 0$. Isso deixa de ser verdade quando nos afastamos da superfície, como é esperado. Observamos também que o auto-valor mais baixo corresponde a uma solução sem nós, o segundo tem um nó e o terceiro corresponde a uma solução com dois nós. Esta é uma característica própria deste tipo de problema de auto-valores [37].

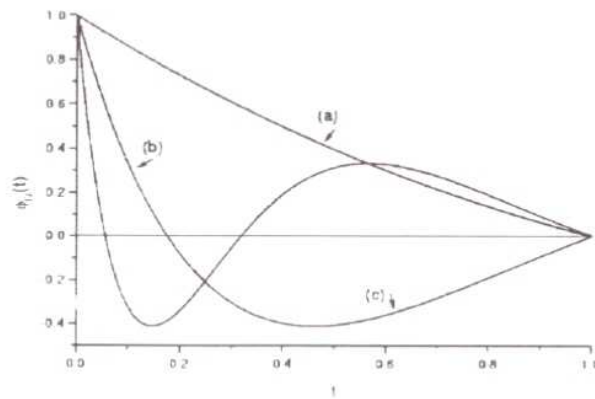


Figura 5.1 Perfil do ângulo polar na superfície em ancoramento forte para $\epsilon_a < 0$. (a) $E_0 = 29.2$ (b) $E_0 = 166.2$ (c) $E_0 = 522.0$

Portanto, é possível concluir que o padrão homeotrópico é estável para valores de E_0 menores do que a raiz mais baixa. Para valores acima desse limite temos o favorecimento de um padrão distorcido. É um resultado muito interessante, pois mesmo impondo que a energia na superfície é predominante, ou seja, é suficientemente grande para garantir o alinhamento homeotrópico inicial, temos a presença de distorções na amostra. Desse modo concluímos que o campo gerado por íons é suficientemente grande para desestabilizar o padrão homeotrópico.

Para $\epsilon < 0$ temos que os auto-valores são os mesmos do caso anterior, mas com sinal trocado. A existência de campos críticos negativos está associada ao fato de a superfície poder adsorver também cargas negativas.

Considerando $P = 10^{-3}$, percebemos que a situação não apresenta mudanças significativas. De fato, observamos dos resultados da Tabela 1, que apenas a raiz mais alta sofre alteração, pois é dada agora por $E_0 = -W/(\epsilon + P_S)$, enquanto as outras permanecem as mesmas. Como observamos que a polarização superficial não tem notável influência no caso de ancoramento forte centramos nossa análise no caso $P_S = 0$.

II: $\epsilon_a < 0$. Vamos relacionar na Tabela 2 os valores obtidos para a Eq. (4.16) para esta situação.

Tabela 2

$P_S = 0$	$P_S = 0$
$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$
-2.0×10^6	-7327.6
-1157.4	-1069.1
28.6	-798.1
142.4	-545.8
322.1	-322.1
545.8	-142.4
798.1	-28.7
1069.1	1157.4
7327.6	2.0×10^6

Considerando $\epsilon > 0$, observamos que apenas quatro valores estão de acordo com voltagens obtidas em situações práticas. Comparando esta situação com a anterior, percebemos que são similares; entretanto, como é esperado para $\epsilon_a < 0$, os valores são obviamente menores. Recordamos que, se a anisotropia é negativa, a molécula tende a se orientar perpendicularmente ao campo aplicado. Como o campo gerado pelos íons é perpendicular à superfície e estamos considerando que a molécula está alinhada perpendicularmente à parede, o padrão distorcido é amplamente favorecido. Isto justifica que nesta situação o campo necessário para causar uma distorção seja menor. Perceba que, como no caso anterior, $\epsilon < 0$ apenas inverte o sinal do campo. Usando os mesmos critérios estabelecidos no caso I, o menor valor do campo para que

ocorra uma desestabilização é tanto para $\epsilon < 0$ como $\epsilon > 0$, sem considerar o sinal, $E_0 \approx 28.6$.

III: $\epsilon_a = 0$. Finalizando a nossa análise para o caso de ancoramento forte, vamos relacionar na Tabela 3 as raízes da Eq. (4.16) para esta situação.

Tabela 3

$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$
-2.0×10^6	-2849.3
28.9	-2249.7
152.3	-1632.8
374.4	-1114.6
695.2	-695.2
1154.6	-374.4
1632.8	-152.3
2849.3	-28.9

Como nos casos anteriores temos para $\epsilon > 0$ a primeira raiz sendo dada por $E_0 = -W/\epsilon$. As três seguintes correspondem a voltagens facilmente obtidas na prática. As quatro últimas correspondem a voltagens muito altas. Observe que, sendo a anisotropia nula, o mecanismo responsável pela desestabilização é o acoplamento do coeficiente flexoelétrico com o campo na superfície, o que justifica que o menor auto-valor para este caso seja maior do que na situação anterior, que conta com um termo a mais na energia favorecendo a desestabilização. Por outro lado, este valor é menor do que no caso $\epsilon_a > 0$ que por sua vez, tem na energia o acoplamento da anisotropia com o campo na superfície favorecendo o alinhamento homeotrópico.

Para $\epsilon < 0$, constatamos mais uma vez que o seu efeito é realmente o de inverter o sinal das raízes da Eq. (4.16).

Diante de todos estes resultados podemos concluir que, de fato, as afirmações em [3] são corretas. Campos elétricos gerados por íons realmente podem ser suficientemente grandes para causar desestabilização no padrão homeotrópico para o qual a amostra foi preparada, mesmo que estejamos considerando a situação de ancoramento forte. O que nos deixa bastante confiantes nestes resultados é o fato de que os campos exigidos para que ocorra a desestabilização estarem associados a voltagens que facilmente podem ser alcançadas em amostras reais.

5.2 Ancoramento fraco

Analisaremos agora todos os casos da seção anterior na situação de ancoramento fraco. Efetuaremos os cálculos considerando $W = 10^{-2}$ erg/cm² [32]. Os valores para os demais parâmetros são os mesmos da seção anterior. Como foi feito na seção 4.1 vamos dividir a nossa análise em três casos.

I: $\epsilon_a > 0$. Os valores obtidos para a Eq. (4.16) estão relacionados na Tabela 4. Para $\epsilon > 0$ e $P = 0$ observamos que a solução negativa não está relacionada com

uma voltagem muito alta, entretanto $|\phi| > 1$.

Tabela 4

$P_S = 0$		$P_S \neq 0$	
$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$	$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$
-45.1	-1059.0	-9.2	-1105.3
18.0	-502.4	23.5	-542.3
148.0	-148.0	159.6	-186.7
502.4	-18.0	515.4	-49.9
1059.0	45.1	1068.1	-87.0

Das soluções positivas, o menor auto-valor fornece uma voltagem de aproximadamente 60 mV. Para $\epsilon < 0$, como no caso de ancoramento forte, há apenas mudança no sinal do campo crítico. Considerando $P_S = 10^{-3}$, diferentemente do que foi observado para a situação de ancoramento forte, a presença de P_S reforça o alinhamento homeotrópico, o que justifica o fato de o campo crítico com $P_S = 10^{-3}$ ser maior do que para $P = 0$.

II: $\epsilon_a < 0$. As raízes obtidas para este caso estão colocadas na Tabela 5. Observe que temos um número grande de raízes.

Tabela 5

$P_S = 0$		$P_S \neq 0$	
$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$	$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$
-1177.45	-7309.2	-1164.1	-7349.4
-42.8	-1049.8	-9.2	-1089.2
17.6	-778.7	23.0	-818.0
124.8	-526.6	136.0	-565.7
303.3	-303.3	315.6	-342.1
526.6	-124.8	539.1	-162.5
778.7	-17.6	791.5	-48.9
1049.8	42.8	1062.5	-8.6
7309.2	1177.4	7321.2	1137.6

Para $\epsilon > 0$ e $P = 0$ as duas raízes negativas tem $|\phi| > 1$, que não é consistente com o nosso argumento para a linearização das equações. O menor auto-valor corresponde a uma voltagem aproximada de 50 mV. Na Fig. 5.2 nós mostramos o perfil do ângulo polar na superfície correspondendo aos cinco primeiros auto-valores. Observe que na superfície ($t = 1$) a orientação correspondente não é homeotrópica. Isto não é surpreendente já que os termos de volume na energia são dominantes e estes da nossa construção são mecanismos que provocam distorções na amostra, temos que $\phi \neq 0$ ocorre sempre, ou seja, a amostra já está distorcida na parede.

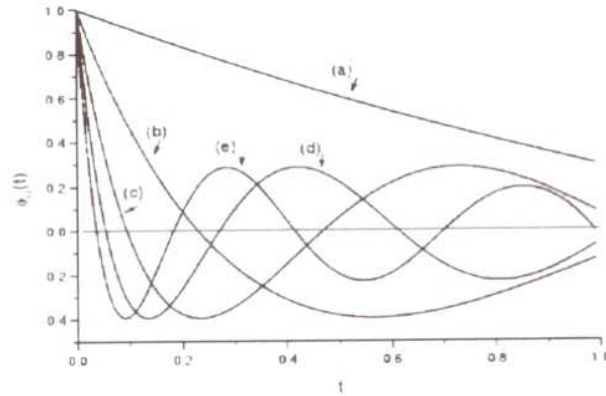


Figura 5.2 Perfil do ângulo polar na superfície na situação de ancoramento fraco para $\epsilon_a < 0$. (a) $E_0 = 17.7$ (b) $E_0 = 124.8$ (c) $E_0 = 303.3$ (d) $E_0 = 526.6$ (e) $E_0 = 778.7$

Para $\epsilon < 0$ e $P = 0$ constatamos apenas mudança no sinal das raízes, como já é esperado. Considerando $P = 10^{-3}$ percebemos que tanto para $\epsilon > 0$, como para $\epsilon < 0$ os campos críticos são maiores: isto expressa o fato de a polarização reforçar o padrão homeotrópico.

III: $\epsilon_a = 0$. Finalmente, apresentamos na Tabela 6 as raízes obtidas para anisotropia nula. Para $\epsilon > 0$ temos oito raízes positivas e uma negativa que são todas zeros da energia: a última tem $|\phi| > 1$ que, como já foi mencionado, não é consistente com a linearização das equações. O menor auto-valor corresponde a uma voltagem aproximada de 50mV. Para $\epsilon < 0$ temos as mesmas raízes com sinal trocado.

Considerando $P = 10^{-3}$ obtivemos para o campo crítico uma voltagem correspondente de 70 mV para $\epsilon > 0$ e 150 mV para $\epsilon < 0$.

Concluimos que para a situação de ancoramento fraco sempre existe um auto-valor positivo para $\epsilon > 0$ que é um zero da energia, ou um valor negativo para $\epsilon < 0$, que também obedece a esta condição. Fica evidente, dos resultados obtidos, que o

campo gerado pela adsorção iônica pode de fato provocar distorções na amostra.

Tabela 6

$P_S = 0$		$P_S \neq 0$	
$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$	$E_0(\epsilon > 0)$	$E_0(\epsilon < 0)$
-43.9	-2830.7	-9.2	-2871.0
17.8	-2229.9	23.2	-2269.8
134.5	-1613.0	145.9	-1652.9
355.3	-1095.0	367.8	-1134.7
675.7	-675.7	688.6	-715.7
1095.0	-355.3	1108.0	-394.6
1613.0	-134.5	1626.2	-172.7
2229.9	-17.8	2243.1	-49.4
2830.0	43.9	2842.8	-8.7

As voltagens associados aos campos necessários para destruir o padrão homeotrópico são pequenas e podem ser facilmente encontradas em amostras não purificadas. Percebemos também que o efeito da polarização superficial é mais pronunciado na situação de ancoramento fraco: ela atua de maneira a reforçar o alinhamento uniforme, visto que os campos críticos na presença da polarização estão associados com voltagens maiores.

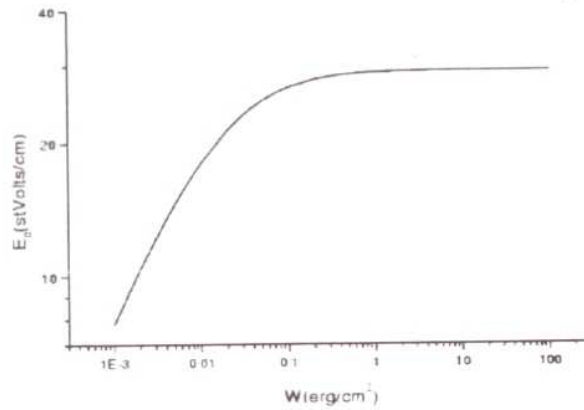


Figura 5.3 Evolução do campo crítico com a energia de ancoramento.

Como no caso de ancoramento forte, o sinal de ϵ determina o sinal do campo elétrico na superfície. Na Fig. 5.3 mostramos a evolução do auto-valor mais baixo

com a energia de ancoramento, para $\epsilon_a > 0$, $\epsilon > 0$ e $P_S = 0$. Na situação de ancoramento fraco observa-se que o campo crítico é uma função linear da energia de ancoramento (W). Na região de ancoramento forte há uma tendência de saturação do campo crítico.

5.3 Meio não flexoelétrico

Discutiremos agora a situação onde $\epsilon = 0$ e $P_S = 0$. A Eq. (4.16) para esta situação torna-se

$$\frac{\lambda_D}{L} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n c_n}{\sum_{n=0}^{\infty} c_n} \quad (5.1)$$

onde L é o comprimento de extrapolação. Vamos dividir a nossa análise em dois casos.

I: *Ancoramento forte*. Nesta situação, quando consideramos $\epsilon_a > 0$ não encontramos raízes reais para a Eq. (5.1), isto é, o padrão homeotrópico é favorecido e não existe voltagem que seja suficiente para destruir o padrão estabelecido na superfície. Isso deve-se ao fato de que não temos, para esta situação, mecanismo de desestabilização, pois quando temos $\epsilon \neq 0$ e contamos com $\epsilon_a = 0$, surge a possibilidade de destruir o padrão devido a presença da flexoeletricidade. Perceba a importância da flexoeletricidade como mecanismo desestabilizador na superfície na situação de ancoramento forte. Para $\epsilon_a < 0$ relacionamos as raízes obtidas para a Eq. (5.1) na Tabela 7. Observe que $\epsilon = 0$ implica $B = 0$ e, desse modo, a Eq. (5.1) envolve apenas potências pares em E_0 . Note que, neste caso, o menor auto-valor corresponde a uma voltagem na dupla camada de 0.7 V, que não é tão alta por estarmos considerando que a molécula está ancorada fortemente na superfície.

Tabela 7

$E_0(\epsilon_a > 0)$	-1457.8	-1326.9	-970.1	-618.8	-269.6
	269.6	618.7	970.1	1326.9	1457.8

A notável diferença entre esta situação e as outras que analisamos é que temos um campo crítico negativo indicando que a adsorção de cargas neste caso é negativa, e um campo crítico positivo associado com a adsorção de cargas positivas. Isto significa que para valores do campo elétrico onde $-269.6 < E_0 < 269.6$ o padrão homeotrópico é favorecido.

II: *Ancoramento fraco*. Para este caso colocamos as raízes obtidas da Eq. (5.1) na Tabela 8. Veja que para $\epsilon_a > 0$, não existe campo elétrico que consiga desestabilizar

o padrão homeotrópico.

Tabela 8

$P_S = 0$	$P_S = 10^{-3}$
$E_0(\epsilon_a < 0)$	$E_0(\epsilon_a > 0)$
-1405.8	-1469.5
-1151.5	-1336.7
-802.2	-980.1
-457.3	-628.8
-140.7	-279.8
140.7	-10.0
457.3	259.8
802.2	608.9
1151.5	960.1
1405.8	1316.8
-	1449.1

Para $\epsilon_a < 0$ a voltagem crítica é aproximadamente 0.4 V, que é menor do que na apresentada na situação de ancoramento forte. Considerando a presença de P_S as raízes mais baixas são $E_0 = -279.8$ e $E_0 = 259.8$, isto é, o padrão distorcido é favorecido por cargas negativas adsorvidas se $E_0 < -279.8$ e por adsorção de cargas positivas se $E_0 > 259.8$. Observe que estes valores estão associados com voltagens que podem ser obtidas por amostras reais.

Concluimos que a presença do termo flexoelétrico acoplado ao campo na superfície é um mecanismo de relevada importância quando queremos estudar pequenas flutuações do diretor. Os resultados mostrados acima evidenciam essa tendência, já que as voltagens obtidas na ausência de flexoeletricidade são bem maiores do que na sua presença.

CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolvemos uma análise detalhada dos efeitos de um campo elétrico de superfície sobre a orientação molecular de uma amostra de cristais líquidos nemáticos. O campo elétrico considerado é aquele gerado por adsorção iônica seletiva, que pode ocorrer sempre que a amostra contiver impurezas iônicas.

Para a análise consideramos um modelo eletrostático o mais completo possível, que levasse em conta os principais efeitos de volume e de superfície. Além disso, para que as conclusões fossem mais gerais, desenvolvemos uma análise matemática mais precisa, considerando, quando necessário, valores físicos característicos para os parâmetros materiais do meio.

O tratamento do modelo é relativamente simples e permite concluir, que a presença de íons no meio nemático é um elemento decisivo na estabilização do alinhamento que se queira favorecer para toda a amostra. De fato, os campos elétricos gerados por essa adsorção iônica podem produzir voltagens atingíveis em amostras reais, dando origem a instabilidades no alinhamento. Para que esse efeito ocorra, a presença da flexoeletricidade e da polarização de superfície mostram-se de extrema relevância, sendo, em muitos casos, decisivas para a estabilização de um determinado perfil para o diretor.

Para se certificar do que foi dito acima, basta considerar a existência de voltagens críticas facilmente atingíveis mesmo na situação de ancoramento forte. Nesse caso, como observamos, a polarização de superfície não é relevante, mas a presença da flexoeletricidade torna-se decisiva, indicando, inclusive, o sinal do campo elétrico de superfície que pode desestabilizar o padrão de alinhamento da amostra. Esses efeitos são ainda mais pronunciados no caso de ancoramento fraco. Nessa situação estabelece-se uma competição clara entre os vários termos que formam a energia total da amostra, no sentido de favorecer ou não uma determinada configuração para o campo do diretor.

Relativamente aos trabalhos anteriormente dedicados ao problema vale a pena salientar alguns fatos. Até onde vai nosso conhecimento, esta é a primeira abordagem do problema que permite determinar, de modo matemático preciso, a dependência dos campos críticos com todos os elementos constituintes do meio nemático. Em particular permite determinar a correta dependência do campo crítico com a energia de ancoramento, levando em conta a presença da flexoeletricidade e da polarização de

superfície, que não era conhecida. É verdade que, para isso, tivemos de nos valer de um tratamento numérico para a equação de autovalores. Contudo, como se constata facilmente, esse tratamento numérico revela-se bastante simples, e pode ser conduzido sem maiores problemas.

Como a presença do campo se faz sentir de modo intenso nas imediações da parede que limita a amostra, pudemos considerar um modelo semi-infinito para o problema. Uma extensão natural desta abordagem é a consideração de uma amostra de espessura finita. Nesse caso, porém, para uma descrição correta da situação física envolvida no problema, não basta considerar o campo na forma como o apresentamos. Na verdade, há evidências experimentais de que o campo elétrico de superfície depende da espessura da amostra, já que a densidade de carga superficial é uma grandeza dependente da espessura. Assim, a consideração de uma amostra finita, para ser correta, deve levar em conta esses fatos.

APÊNDICE

7.1 Método de Frobenius

Neste Apêndice faremos uma breve apresentação do *método de Frobenius*, que utilizamos para resolver o problema de autovalores do Capítulo 3. Neste método, supõe-se a existência de uma solução da equação diferencial homogênea [12, 38]

$$T'' + P(t)T' + Q(t)T = 0. \quad (7.1)$$

na forma

$$T = t^s \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^n.$$

onde a constante s é determinada por uma equação quadrática, chamada equação indicial. As duas raízes da equação indicial podem ser reais ou complexas. Se complexas, aparecerão em pares complexos conjugados, e as soluções complexas que elas determinam podem ser combinadas (utilizando-se as relações de Euler e a identidade $t^{a-ib} = t^a \epsilon^{-ib \ln t}$) para formar soluções reais. Neste Apêndice consideramos apenas os casos em que ambas as raízes da equação indicial são reais. Então, se tomamos s como a maior raiz indicial, $s = s_1 \geq s_2$, o *método de Frobenius* sempre dará uma solução na forma

$$T_1(t) = t^{s_1} \sum_{n=0}^{\infty} c_n(s_1) t^n \quad (7.2)$$

para a Eq. (7.1), onde $c_n(s_1)$ indicam os coeficientes produzidos pelo método quando $s = s_1$.

A solução geral da Eq. (7.1) pode ser obtida a partir do teorema abaixo.

Seja $t = 0$ um ponto singular regular da Eq. (7.1) e sejam s_1 e $s_2 \leq s_1$ as raízes da equação indicial associada. Então, a solução geral da Eq. (7.1) é

$$T = \alpha_1 T_1(t) + \alpha_2 T_2(t)$$

onde α_1 e α_2 são constantes arbitrárias e $T_1(t)$ é dada por (7.2).

Caso 1: Se $s_1 - s_2$ não é inteiro, então

$$T_2(t) = t^{s_2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n(s_2) t^n; \quad (7.3)$$

Caso 2: Se $s_1 = s_2$, então

$$T_2(t) = T_1(t) \ln t + t^{s_1} \sum_{n=0}^{\infty} b_n(s_1) t^n;$$

Caso 3: Se $s_1 - s_2 = N$, inteiro positivo, então

$$T_2(t) = d_1 T_1(t) \ln t + t^{s_2} \sum_{n=0}^{\infty} d_n(s_2) t^n.$$

Os coeficientes $c_n(s_1)$, $c_n(s_2)$, $b_n(s_1)$ e $d_n(s_2)$ são todos constantes e podem eventualmente ser zero. Em todos os casos, a solução é válida em um intervalo $0 < t < R$.

7.1.1 Exemplo

Para exemplificar, vamos resolver a equação de autovalores do Capítulo 3, que é

$$T'' + \left(A + \frac{B}{t} + \frac{1}{4t^2}\right)T = 0. \quad (7.4)$$

A solução proposta tem a forma

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^{s+n}. \quad (7.5)$$

É fácil verificar que

$$T' = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (s+n) t^{s+n-1}$$

e que

$$T'' = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (s+n-1) t^{s+n-2}$$

Substituindo os resultados acima na Eq. (7.4) e multiplicando o resultado por t^2/t^s chegamos à seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & (s-1)sc_0 + s(s+1)c_1t + \dots(s+n-1)c_{n-1} \\ & + c_n(n+s-1)(n+s)t^n + (s+n+1)(s+n)c_{n+1}t^{n+1} \\ & + \dots Ac_0t^2 + \dots Ac_1t^3 + \dots Ac_{n-1}t^{n+1} + Ac_nt^{n+2} \\ & + Ac_{n+1}t^{n+3} + \dots Bc_0t + Bc_1t^2 + \dots Bc_{n-1}t^n \\ & + Bc_nt^{n+1} + Bc_{n+1}t^{n+2} + \dots 1/4c_0 \\ & + 1/4c_1t + \dots 1/4c_{n-1}t^{n-1} + 1/4c_nt^n + 1/4c_{n+1}t^{n+1} A + \dots = 0 \end{aligned}$$

Igualando os coeficientes de cada potência de t a zero temos

$$c_0[s^2 - s + \frac{1}{4}] = 0.$$

que é a equação indicial mencionada. As raízes são $s_1 = s_2 = 1/2$ pois supomos $c_0 \neq 0$. Portanto, a solução da Eq. (7.4) deve ser da forma da Eq. (7.3). Ainda podemos determinar que para $n = 1$

$$s(s+1)c_1 + Bc_0 + \frac{1}{4}c_1 = 0.$$

ou seja

$$c_1 = -Bc_0.$$

Da mesma forma, para $n \geq 2$ temos a equação de recorrência

$$c_n = -\frac{Ac_{n-2} + Bc_{n-1}}{(n+s)(n+s-1) + 1/4}.$$

que é utilizada para o cálculo dos coeficientes $c_n (n \geq 2)$ em termos de c_0 . Como $s = 1/2$, a equação acima se torna

$$c_n = -\frac{Ac_{n-2} + Bc_{n-1}}{n^2}.$$

Para determinar a segunda solução sob a forma generalizada do método de Frobenius vamos escrevê-la na forma

$$T(t) = \ln t T_1(t) + \sum_{m=0}^{\infty} a_m t^{m+r}$$

com $c_0 \neq 0$ e $a_0 \neq 0$. Introduzindo

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^{n+s} \tag{7.6}$$

e

$$v = \sum_{m=0}^{\infty} a_m t^{m+r}$$

podemos escrever a solução na forma

$$T(t) = u \ln t + v.$$

Derivando duas vezes, obtemos

$$T'' = u'' \ln t + v'' + \frac{2u'}{t} - \frac{u}{t^2}.$$

Substituindo as duas últimas equações na Eq. (7.4), ficamos com

$$\ln t \left[u' + uA + \frac{uB}{t} + \frac{u}{4t^2} \right] + \frac{2u'}{t} + v'' - \frac{u}{t^2} + Av' + \frac{Bv'}{t} + \frac{v'}{4t^2} = 0$$

onde

$$u' = \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)c_n t^{n+s-1},$$

$$v' = \sum_{m=0}^{\infty} (m+r)a_m t^{m+r-1},$$

e

$$v'' = \sum_{m=0}^{\infty} (m+r-1)(m+r)a_m t^{m+r-2}. \quad (7.7)$$

Todos os termos entre parênteses são séries de Frobenius e como $\ln t$ não pode ser escrito na forma de uma série de Frobenius, conclui-se que

$$u'' + \left(A + \frac{B}{t} + \frac{1}{4t^2} \right) u = 0.$$

Isso simplifica consideravelmente o problema. É necessário, agora, considerar

$$Av' + \frac{Bv'}{t} + \frac{v'}{4t^2} + v'' = \frac{u}{t^2} - \frac{2u'}{t}$$

Utilizando as Eqs. (7.6)-(7.7) obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^{n+s-2} + \sum_{n=0}^{\infty} c_n (n+s) t^{n+s-2} &= \sum_{m=0}^{\infty} A a_m t^{m+r} + \sum_{m=0}^{\infty} B a_m t^{m+r-1} + \\ &\sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m}{4} t^{m+r-2} + \\ &\sum_{m=0}^{\infty} (m+r-1)(m+r) a_m t^{m+r-2}. \end{aligned}$$

O próximo passo é igualar os coeficientes das potências iguais de t para obter

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^{n+s-2} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)c_n t^{n+s-2} &= \sum_{m=2}^{\infty} a_{m-2} t^{m+r-2} + \sum_{m=1}^{\infty} B a_{m-1} t^{m+r-2} + \\ &\sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m}{4} t^{m+r-2} + \\ &\sum_{m=0}^{\infty} (m+r-1)(m+r)a_m t^{m+r-2}. \end{aligned}$$

Explicitando as somas até $m=2$ chegamos em

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^{n+s-2} [-2(n+s) + 1] &= B a_0 t^{r-1} + \frac{a_0}{4} t^{r-2} + \frac{a_1}{4} t^{r-1} + r(r-1)a_0 t^{r-2} + \\ &r(r+1)a_1 t^{r-1} + \sum_{m=2}^{\infty} t^{m+r-2} [A a_{m-2} + B a_{m-1} + \\ &\frac{a_m}{4} + (m+r-1)(m+r)a] \end{aligned}$$

A menor potência de t à esquerda é, portanto, a primeira potência. Por conseguinte, a escolha $r = 3/2$ pode ser tentada. Então

$$a_0 = -2c_1.$$

$$a_1 = \frac{-4c_2 + B a_0}{4}.$$

e

$$a_m = -\frac{2m c_m + B a_{m-1} + A a_{m-2}}{1/4 + (m+1/2)(m+3/2)} \quad \text{para } m \geq 2.$$

Portanto, a solução geral de (7.4) pode ser escrita como

$$T(t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^{n+1/2} \ln t + \sum_{m=0}^{\infty} a_m t^{m+3/2}.$$

REFERÊNCIAS

1. Barbero, G. e Durand, G. *J. Phys.* (France), **51**, 281 (1990).
2. Valenti, B., Grillo, M., Barbero, G. e Taverna Valabrega P. *Europhysics Lett.* **12**, 407 (1990).
3. Barbero, G., Evangelista, L.R. e Madhusudana, N. V. *Eur. Phys. J.* **B1**, 327 (1998).
4. Barbero, G., Zvezdin, A. K. e Evangelista, L. R. *Phys. Rev.* **E59**, 1846 (1999).
5. Kühnau, U. A., Petrov, G., Close, G. e Schmiedel, H. *Phys. Rev.* **E59**, 578 (1999).
6. Kaznachev, A. V. e Sonin, A. A. *Soviet Phys. Solid State* **25**, 528 (1983).
7. Sonin, A. A. e Kaznachev, A. V. *Soviet Phys. Solid State* **26**, 486 (1984).
8. Barbero, G. e Durand, G. *Liq. Cryst.* **2**, 401 (1987).
9. Alexe-Ionescu, A. L., Barbero, G. e Petrov, A. G. *Phys. Rev. E* **48**, 1631 (1993).
10. Nazarenko, V. G. e Lavrentovich, O. D. *Phys. Rev. E* **49**, R990 (1994).
11. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press (London, 1985).
12. Butkov, E. *Mathematical Physics*. Addison-Wesley Publishing Co., Reading (1973).
13. de Gennes, P. G. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford, 1974.
14. Priestley, E. B., Wojtowickz, P.G. e Sheng, P. *Introduction to Liquid Crystals* (1979).
15. Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*. Cambridge University, Cambridge (1977).
16. Friedel, G. *Ann. Phys.* (Leipzig), **4**, 273 (1922).
17. Tsvetkov, V. *Acta Physicochim.* (USSR), **16**, 132 (1942).
18. Barbero, G. e Barberi, G. B. *The Physics of Liquid Crystalline Materials*. Editado por J. C. khoo e F. Simoni. Gordon and Breach (1988).
19. Gelfand, I. M. e Fomin, S. V. *Calculus of Variations*. 5 ed., Prentice - Hall, Englewood Cliffs (1963).
20. Evangelista, L. R. e Barbero, G. *Comunicação Privada*.
21. McConnell, A. J. *Applications of Tensor Analysis*. New York (1957).
22. Lichnerowicz, A. *Elementos de Cálculo Tensorial*. 3 ed., Madrid, (1972).
23. Frank, F. C. *Discuss Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
24. Prost, J. e Pershan, P. S. *J. Appl. Physics.* **47**, 2298 (1976).
25. Rapini, A. e Papoular, M. *J. of Physics (Paris) Colloq.* **30**, C4-54 (1969).
26. Castellan G. W. *Físico-Química*. Rio de Janeiro, (1973).

27. Meyer, R. B. *Appl. Phys. Lett.* **12**, 281 (1969).
28. Prost, J. e Macerou, J. P. *J. of Physics.* **38**, 315 (1977).
29. Madhusudana, N. V. e Chandrasekhar, S. *Pramana Supplement.* (1976).
30. Petrov, A. G. e Derzhanski, A. I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **41**, 41 (1976).
31. Fréedericksz, V. e Zolina, V. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 (1933).
32. Blinov, L. M., Kabaenkov, A. Yu. e Sonin, A. A. *Liq. Cryst.* **5**, 645 (1989).
33. Thurston, R. N., Cheng, P., Meyer, R. B. e Boyd, G. D. *J. Appl. Physics.* **56**, 264 (1984).
34. Thurston, R. N. *J. Appl. Physics.* **55**, 4154 (1984).
35. Monkade, M., Martinot-Lagarde, Ph. e Durand, G. *Eur. Physics Lett.* **2**, 299 (1986).
36. Madhusudana, N. V. e Durand, G. *J. Physique Lett.*, **46**, L-200 (1985).
37. Morse, P. M. *Methods of Theoretical Physics.* McGraw-Hill Book Company, INC. (1953).
38. Bronson, R. *Moderna Introdução às equações Diferenciais.* McGraw-Hill do Brasil. (1976).