



A ENERGIA ELÁSTICA DA FASE NEMÁTICA *TWIST-BEND*.

Michely Patrícia Rosseto¹ (PIBIC/CNPq/Uem), Giovanni Barbero², Ioannis Lelidis³, Rafael Soares Zola⁴ (Coautores), Luiz Roberto Evangelista (Orientador), e-mail: Luiz.Evangelista@pq.cnpq.br.

¹Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR. ²Politecnico di Torino / Department of Applied Science and Technology/ Torino, Itália. ³University of Athens / Department of Physics/ Athens, Greece.

⁴Universidade tecnológica Federal do Paraná/ Campus Apucarana/ Apucarana, PR.

Ciências Exatas e da Terra- Física.

Palavras-chave: elasticidade, cristal líquido, *twist-bend*.

Resumo:

Através de estudos recentes, investiga-se a fase nemática *twist-bend*, caracterizada por uma estrutura molecular em forma de hélice, em torno de um diretor adicional \mathbf{t} . A estabilidade da fase é demonstrada, considerando um prolongamento natural da densidade de energia elástica clássica. Trata-se ainda de um estudo pioneiro, que busca descrever melhor a fase *twist-bend* do ponto de vista da teoria elástica do contínuo.

Introdução

A fase nemática *twist-bend*, recentemente descoberta, foi prevista por Meyer e por Dozov (2001), e tem sido demonstrada por diversos estudos, dos quais, um bom exemplo é o trabalho de Chen (2013). Especulando que a constante elástica K_{33} pode tornar-se negativa. Dozov (2001) emprega um modelo de quarta ordem para a densidade de energia livre, prevendo duas soluções *bend* unidimensionais, a *splay-bend*, caracterizada por uma curva local e mudança periódica de sinal, e a *twist-bend* (TB), o diretor \mathbf{n} gira ao longo um eixo formando assim um cone de revolução com abertura θ .

Levando em conta as propriedades elásticas da fase, Virga (2014) propôs um teoria elástica intrinsecamente quadrática com um diretor extra, em que existem duas variantes da fase nemática helicoidal, com um eixo de hélice \mathbf{t} , não exigindo curvatura negativa. Demonstra-se que a fase nemática *twist-bend* pode ser estabilizada, i.e., o estado fundamental do sistema corresponde a um mínimo de uma teoria elástica quadrática construída utilizando apenas os elementos de simetria da fase.

Materiais e métodos

Consideremos um cristal caracterizado pelo diretor nemático habitual \mathbf{n} e o diretor de torção \mathbf{t} .

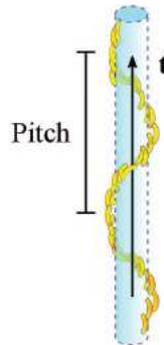


Figura 01- Uma variante da fase nemática helicoidal, em que a hélice pode enrolar para cima ou para baixo. O eixo vertical define a direção de \mathbf{t} .

A densidade de energia elástica de acordo com as regras gerais é

$$f(\mathbf{n}) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + L_{ij}n_{i,j} + K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} \dots \quad (1)$$

em que $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$ representam os componentes das derivadas espaciais do diretor; o parâmetro η representa o acoplamento intrínseco entre \mathbf{n} e \mathbf{t} . Considerando ainda a simetria fundamental $f(\mathbf{n}) = f(-\mathbf{n})$, e os tensores decompostos em termos dos elementos de simetria da fase, \mathbf{n} e \mathbf{t} , do tensor identidade e do tensor antissimétrico, δ_{ij} e ε_{ijk} , respectivamente, teremos portanto

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

Um procedimento de decomposição típico pode ser encontrado em Barbero (2001). No caso mais simples em que $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$ e o diretor \mathbf{n} é do tipo

$$\mathbf{n} = [\cos \varphi(z)\mathbf{u}_x + \sin \varphi(z)\mathbf{u}_y] \sin \theta + \cos \theta \mathbf{u}_z \quad (3)$$

com $\varphi(z) = qz$ e θ representando um ângulo constante, obtém-se para a densidade de energia elástica a seguinte expressão

$$f(q, x) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) - \kappa_2 qx + \frac{1}{2}K_{22}q^2 x^2 + K_{33}q^2 x(1-x) + \nu_4 q^2 x \quad (4)$$

em que $x = \sin^2 \theta$. Se $x=1$, i. e. \mathbf{t} é perpendicular a \mathbf{n} , reduzimos a Eq. (4) à densidade de energia da fase colestérica. Para $x < 1$, minimiza-se agora $f(q, x)$ com relação a x e q . Obtém-se

$$x^* = -\frac{K_{33} + 2\nu_4 + \kappa_2 \sqrt{(K_{33} + 2\nu_4)/\eta}}{K_{22} - K_{33}} \quad \text{e} \quad q^* = \pm \sqrt{\frac{\eta}{K_{22} + 2\nu_4}} \quad (5)$$

O perfil do diretor associado a x^* e q^* corresponde a um mínimo da densidade de energia livre de uma amostra nemática limitada somente se



$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x^*, q^*} \cong 0 \quad (6)$$

e se o determinante Hessiano for definido por

$$H(x^*, q^*) = \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial x} \right\} > 0 \quad (7)$$

Um cálculo simples mostra que

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x^*, q^*} = \eta \frac{K_{22} - K_{33}}{K_{33} + 2v_4} \cong 0 \quad (8)$$

e que

$$H(x^*, q^*) = \kappa_2 \sqrt{\eta(K_{33} + 2v_4)} - \eta(K_{33} + 2v_4) > 0 \quad (9)$$

Estes são requisitos para o estado de equilíbrio.

Resultados e Discussão

Analisando a constante elástica pseudoescalar κ_2 , responsável por quantificar a tendência de torcer das moléculas. Quando $\kappa_2 \neq 0$, moléculas quirais formam a fase colestérica. Já as moléculas aquirais, estrutura em forma de banana. O Hessiano tem mínimo em que $\kappa_2 > \sqrt{\eta(K_{33} + 2v_4)} = \kappa_c$, i. e., para valores de κ_2 maiores que κ_c , caso contrário a fase TB não pode ser estabilizada. Para as Eqs. (8) e (9), dois cenários são possíveis, já que q^* é real. Primeiro, obtemos o estado fundamental estável se $\eta < 0$ e $K_{33} + 2v_4 < 0$. Neste caso, $(K_{22} - K_{33})/K_{33} + 2v_4 \geq 0$ que implica que a constante elástica twist é tal que $K_{22} > K_{33}$, como observado experimentalmente. A Eq. (4) torna-se

$$f(x) = f_1 - \frac{\eta}{2} + Ax + Bx^2 \quad (10)$$

em que $A = -\bar{\kappa}_2 + \eta/2 + \bar{K}_{33}/2$ e $B = \Delta/2$, e sendo $\bar{\kappa}_2 = \kappa_2 q$, com $\bar{K}_{33} = (K_{33} + 2v_4)q^2$. E $\Delta = (K_{22} - K_{33})q^2$.

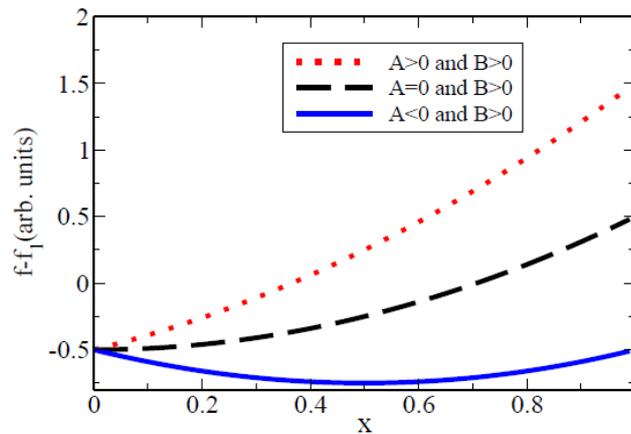


Figura 02- Densidade de energia elástica $F = f - f_1$, dado pela Eq. (18), em função de x , em três situações: 1) para $A > 0$ e $B > 0$ (linha pontilhada), 2) $A = 0$ e $B > 0$ (linha tracejada), e 3) $A < 0$ e $B > 0$ (linha sólida). Para propósitos ilustrativos, a curva é desenhada para $\eta > 0$.



Um simples cálculo mostra que f é mínimo para $x = -A/(2B)$. Esse estado corresponde ao estável se $B > 0$, i. e. $\Delta > 0$ ou $K_{22} > K_{33}$. A fase *twist-bend* para, $x \neq 0$, é energeticamente favorecida somente se $A < 0$ (veja fig. 2). Existe uma transição de fase para o nemático usual ($x=0$). Para um nemático *twist-bend* $x \neq 0$, quando $A=0$, e $2\kappa_2 q^* = \eta + (K_{33} + 2\nu_4)(q^*)^2$, que torna-se $\eta_c = \kappa_2^2 / (K_{33} + 2\nu_4)$. Para esse valor crítico o vetor de onda da fase assume o valor $q_c = |\kappa_2 / (K_{33} + 2\nu_4)|$. Também se pode escrever $A = \eta - \sqrt{\eta\eta_c}$, para quaisquer valores de η . Portanto, podemos concluir que uma transição de fase de segunda ordem ocorre quando $\eta = \eta_c$, se $x = \sin^2 \theta$ é usada como parâmetro de ordem para a fase nemática *twist-bend*. Esse valor crítico de η separa a fase nemática usual da fase N_{TB} .

Conclusões

A fase nemática *twist-bend*, experimentalmente descoberta, pode ser descrita do ponto de vista elástico por meio de uma teoria quadrática, que foi construída considerando apenas os elementos de simetria que caracterizam o sistema. Explica-se, também, por que algumas moléculas do tipo *bent-core* dão origem à fase N_{TB} e outras não, i.e., existe um valor mínimo para o parâmetro $\kappa_2 = \kappa_c$, abaixo do qual a interação molecular não é forte o bastante para introduzir estruturas torcidas (*twisted*).

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- CHEN, D. Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers et al., **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 110, n. 40, p. 15931-15936, 2013.
- VIRGA, E. Double-well elastic theory for *twist-bend* nematic phases, **Phys. Rev. E**, v.89, n. 4, p. 052502, 2014.
- BARBERO, G. and EVANGELISTA, L. R. **An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals**, Singapore: World Scientific, 2001.
- DOZOV, I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana- shaped. **Europhys. Lett.**, v. 56, n. 2, p. 247-253, 2001.