



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FERNANDO DA SILVA ALVES

**GEOMETRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS
SUBMETIDOS A CISALHAMENTO E CONEXÃO ENTRE OS
COEFICIENTES DE LESLIE**

Londrina
2008

FERNANDO DA SILVA ALVES

**GEOMETRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS
SUBMETIDOS A CISALHAMENTO E CONEXÃO ENTRE OS
COEFICIENTES DE LESLIE**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho.

Londrina
2008

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

A474g Alves, Fernando da Silva.
Geometria dos cristais líquidos nemáticos submetidos a cisalhamento e conexão entre os coeficientes de Leslie / Fernando da Silva Alves – Londrina, 2008, 114 f. : il..

Orientador: Manuel Simões Filho.
Tese (Doutorado em Física) Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2008.
Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Cristais líquidos – Viscosidade – Teses. I. Simões Filho, Manuel. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Universidade Estadual de Maringá. IV. Título.

CDU 539.2

FERNANDO DA SILVA ALVES

**GEOMETRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS SUBMETIDOS
A CISALHAMENTO E CONEXÃO ENTRE OS
COEFICIENTES DE LESLIE**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, para obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer
UFPR –Pr.

Prof. Dr. Roberto André Kraenkel
(IFT) UNESP

Prof. Dr. Antonio Edson Gonçalves
UEL – Londrina – Pr.

Profa. Dra. Sandra Mara Domiciano
UEL – Londrina – Pr.

Prof. Dr. Manuel Simões Filho
UEL – Londrina – Pr.

Londrina, ____ de _____ de _____.

DEDICATÓRIA

Ao meu filho, Luiz Fernando, à minha família, pois sem o apoio e a dedicação de meus pais não seria o que sou à minha esposa Waléria que me apoiou durante todo o tempo e inclusive neste trabalho e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Tomo esta oportunidade para expressar a minha sincera gratidão pela colaboração e estímulo dos meus pais, mestres e amigos. Estes por me oferecerem disposição em apoiar-me nos momentos de dificuldade e aqueles por me oferecerem valiosas informações. Sem o apoio e o auxílio destes amigos, e outros mais, o presente trabalho não seria possível.

Agradeço em especial a Deus, por ter me abençoado em todos os momentos e por todas as oportunidades que Ele me deu.

Ao professor Dr. Manuel Simões Filho, que me orientou neste trabalho com dedicação, amizade e paciência, será sempre um exemplo em minha vida científica.

A CNPq com seu ótimo programa, que foi fundamental para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que, no anonimato de suas ações, cooperaram para a finalização deste trabalho de Tese.

A todos os colegas e amigos que proporcionaram um ambiente cordial de apoio e incentivo ao longo do curso.

"Não existe nenhum caminho lógico que nos conduza às grandes leis do Universo. Elas só podem ser atingidas por meio de intuições baseadas em algo semelhante a um amor intelectual pelos objetos da experiência".

Albert Einstein

ALVES, Fernando da Silva. **Geometria dos cristais líquidos nemáticos submetidos a cisalhamento e conexão entre os coeficientes de Leslie** 2008. 114 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

Neste trabalho, é proposta uma extensão do modelo de transformação conforme de Hess-Baalss [5]. Este modelo é utilizado para propor uma relação conectando os coeficientes de viscosidade dos cristais líquidos nemáticos. A motivação para essa abordagem é o fato conhecido que, na sua forma habitual, a transformação conforme conduz a resultados que não são observados experimentalmente. Mostra-se que, introduzindo uma torção no campo diretor de um cristal líquido ordenado submetido a cisalhamento, o novo modelo descreve os dados experimentais com eficiência. Além disso, este modelo prevê que os cinco coeficientes de viscosidade do modelo de Leslie não são independentes, mas conectados. É realizada uma comparação da relação obtida com os dados experimentais e um excelente acordo é obtido.

Palavras-chave: Cristais líquidos. Nemáticos. Viscosidade.

ALVES, Fernando da Silva. **Geometry of nematic liquid crystals under shearing flow and a connection between the Leslie coefficients**. 2008. 114 f. Tese (Doutorado em Física) Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

In this work, an extended version of the Hess-Baals conformal approach [5] is used to propose a relation connecting the viscosity coefficients' of the Nematic liquid crystals. Starting from the well-known fact that, in its usual form, the conformal transformation leads to results which are not observed experimentally, it is shown that, when the director field of an ordered nematic liquid under sheared motion is taken as a three dimensional surface with torsion, the resulting theory describes the observed experimental data efficiently. Moreover, this model predicts that the five viscosity coefficients of the Leslie ad-hoc model are not independent, but connected. A comparison of the deduced relationship with experimental data is performed and an excellent agreement is obtained.

Key words: Liquid crystals. Nematic. Viscosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Representação do arranjo molecular dos estados sólido, cristal líquido e líquido em um dado intervalo de temperatura	16
Figura 2-2 – Ordem molecular em um cristal líquido nemático.	17
Figura 2-3 – Moléculas na fase nemática.	18
Figura 2-4 – Alinhamento e torção do diretor na fase colestérica. Nesta figura, esta representada metade do passo do colestérico	19
Figura 2-5 – Configuração de duas fases cristal líquido esmétrico.	20
Figura 2-6 – Cristal líquido discótico nemático e discótico esmétrico.	21
Figura 4-1 – Componentes da tensão num meio contínuo.	31
Figura 4-2 – Componentes da força e da tensão sobre um elemento de área δA_x	33
Figura 4-3 – Distribuição da tensão em um elemento cúbico	34
Figura 4-4 – Representação das componentes de pressão e cisalhamento da tensão no corte de um elemento cúbico do fluido em equilíbrio.	35
Figura 4-5 – As componentes da tensão que contribuem para o momento ao redor do eixo z.	37
Figura 4-6 – Perfil da velocidade de um fluido em um fluxo laminar.	38
Figura 4-7 – Elemento de fluido sobre cisalhamento.	40
Figura 4-8 – O tensor gradiente de velocidade representado pela soma dos fluxos divergente, rotacional e irrotacional	43
Figura 4-9 – Representação do gradiente da velocidade para o caso particular, $\frac{\partial v_m}{\partial x_m} = \nabla \cdot v = 0$	43
Figura 5-1 – Geometria que determina os cinco coeficientes de viscosidade.	50
Figura 6-1 – Componentes covariantes e contravariantes do vetor A.	65
Figura 6-2 – Representação de um percurso infinitesimal fechado em um espaço plano tangente a uma variedade coma) rotação (curvatura), b) translação (torção) e c) ambos	78
Figura 6-3 – Representação de um contorno fechado em uma variedade não plana e aberto em um espaço plano.	79
Figura 6-4 – Representação dos efeitos sobre um caminho fechado quando observados de uma variedade com torção.	80

- Figura 8-1** – Valores de γ_1 em função de $\eta_1 + \eta_2 - 2\eta_3$. A aplicação do modelo de HB resulta em $\gamma_1 = \eta_1 + \eta_2 - 2\eta_3$. Se os dados experimentais fossem de fato conectados por esta equação, no gráfico, os pontos estariam distribuídos ao longo da reta. Isto não é observado..... 97
- Figura 8-2** – Valores experimentais de $\Pi = \frac{\eta_3^2}{\eta_1\eta_2}$ em função da temperatura nemática. O modelo de HB resulta em $\Pi = 1$:..... 98
- Figura 8-3** – Representa o cisalhamento de uma amostra nemática, vista por dois observadores que estão no referencial do fluido, e outro que está no referencial do laboratório, observando o mesmo percurso. Os fundamentos da geometria diferencial mostram que se $A \neq A^*$ a geometria da superfície determinada pelo campo diretor deve conter um termo de torção..... 99
- Figura 8-4** – Esta figura exhibe o conjunto completo de coeficientes de viscosidade do MBBA ao longo da fase nemática e, sobreposto, o resultado do modelo de HB com um termo de torção, para α_1 e γ_1 . Os resultados deste trabalho para os coeficientes α_1 e γ_1 , estão representados por pontos na forma de esferas e de quadrados respectivamente. 105
- Figura 8-5** – Valores experimentais de n_1, n_2, n_3 e γ_1 e os valores previstos de α_1 em função da temperatura nemática para o PAA. 106
- Figura 8-6** – Valores experimentais de n_1, n_2, n_3 e γ_1 e os valores previstos de α_1 em função da temperatura nemática para o N4. 107
- Figura 8-7** – Valores experimentais de n_1, n_2, n_3 e γ_1 e os valores previstos de α_1 em função da temperatura nemática para o HBAB. 107
- Figura 8-8** – Valores experimentais de n_1, n_2, n_3 e γ_1 e os valores previstos de α_1 em função da temperatura nemática para o 5CBP..... 108

SUMÁRIO

CAPITULO 1	12
1 INTRODUÇÃO	13
CAPITULO 2	15
2 INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS	16
CAPITULO 3	22
3 PARÂMETRO DE ORDEM	23
3.1 DEFINIÇÃO DE UM PARÂMETRO DE ORDEM MACROSCÓPICO	23
3.2 RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS MACROSCÓPICOS E MICROSCÓPICOS	26
CAPITULO 4	29
4 VISCOSIDADE EM FLUIDOS	30
4.1 TENSÕES EM FLUIDOS ISOTRÓPICOS	30
4.2 EQUILÍBRIO DE UM ELEMENTO DO FLUIDO	34
4.3 DEFINIÇÃO DE VISCOSIDADE	37
4.4 O TENSOR STRESS	41
CAPITULO 5	44
5 MODELO DE HESS E BAALSS	46
5.1 COEFICIENTES DE VISCOSIDADE	47
5.1.1 Modelo Fenomenológico para o Tensor Stress	47
5.2 MODELO DE TRANSFORMAÇÃO AFIM	47
5.2.1 O Tensor Stress no Modelo de Conexão Afim	55
5.2.2 Matriz Transformação para Elipsóides de Revolução	57
CAPITULO 6	59
6 TÓPICOS EM GEOMETRIA DIFERENCIAL	63
6.1 TENSORES COVARIANTES E CONTRAVARIANTES	64
6.1.1 Espaço Curvo de N-Dimensões	64
6.2 TENSOR DE TORÇÃO	77

CAPITULO 7	81
7 CONSTRUÇÃO DA MÉTRICA PARA UM CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO	82
7.1 PARÂMETRO DE ORDEM ELIPSOIDAL.....	82
7.1.1 Termodinâmica na Métrica.....	86
CAPITULO 8	90
8 GEOMETRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS SOBRE CISALHAMENTO	91
8.1 OS COEFICIENTES DE LESLIE A PARTIR DA TRANSFORMAÇÃO DE HESS E BAALSS.....	92
8.1.1 Transformação Conforme.....	92
8.1.2 Métrica no Modelo de Hess e Baalss	94
8.2 TRANSFORMAÇÃO CONFORME GENERALIZADA	98
8.3 ESTUDO DA CONEXÃO ENTRE OS COEFICIENTES DE VISCOSIDADE NEMÁTICA.....	104
CAPITULO 9	109
9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A anisotropia encontrada nas propriedades físicas da matéria é uma das propriedades observadas nos fenômenos naturais que freqüentemente desafiam nosso entendimento da natureza. Mesmo líquidos podem apresentar comportamento anisotrópico, os cristais líquidos nemáticos (CLNs) são exemplos notáveis na qual há grande quantidade de propriedades físicas com este comportamento [1]. Em 1935, Miesowicz [2] obteve, para cristais líquidos nemáticos, coeficientes de viscosidade anisotrópicos dependentes da direção relativa entre o campo externo e o plano de cisalhamento. Nas últimas décadas, esta propriedade dos cristais líquidos nemáticos tem sido amplamente estudada no intuito de obter uma teoria microscópica que descreva o comportamento dos coeficientes de viscosidade. Uma idéia aparentemente simples é atribuir a origem da anisotropia nemática à forma microscópica das moléculas constituintes dos cristais líquidos como fonte da anisotropia observada na escala macroscópica [3].

A teoria hidrodinâmica mais bem sucedida que descreve a viscosidade anisotrópica dos cristais líquidos nemáticos foi elaborada por Ericksen, Leslie e Parodi [4, 5, 6], que sem uso de qualquer detalhe microscópico, descreveram a viscosidade considerando os cristais líquidos como contínuos. Por outro lado, nos últimos 30 anos dois modelos que levam em conta aspectos microscópicos foram amplamente estudados: o modelo cinético de M. Doi [7] e o modelo de conexão afim de Hess [8]. Porém, estes dois modelos não descrevem relações entre os coeficientes de viscosidade [9], o modelo de Hess tem como base teórica a transformação conforme, que consiste na alteração da simetria da superfície equipotencial de uma molécula hipoteticamente esférica para uma superfície equipotencial de simetria elipsoidal, que representa uma molécula nemática. Os trabalhos de Simões [10], mostram que este conceito pode ser desenvolvido utilizando os fundamentos da geometria diferencial. Essa metodologia permite construir uma métrica que descreve a transformação da simetria do potencial de esférica para a simetria elipsoidal e vice versa. Essa métrica passa a depender do parâmetro de ordem, da temperatura, e ainda determina a curvatura da variedade que descreve a amostra nemática.

O objetivo do trabalho apresentado aqui é utilizar conceitos de geometria diferencial para desenvolver uma extensão do modelo da transformação conforme de Hess e Baalss [3] para obter uma relação que descreva os coeficientes de viscosidade dos cristais líquidos nemáticos. O modelo proposto introduz uma torção na superfície definida pelo campo

diretor de um cristal líquido ordenado submetido a cisalhamento. Este novo modelo descreve os dados experimentais com eficiência.

Para alcançar este objetivo, inicia-se no capítulo 2 com uma introdução aos cristais líquidos descrevendo um pouco da história, e como são caracterizadas as fases em função da forma e orientação das moléculas, cuja geometria e estado termodinâmico são representadas em função do diretor e do parâmetro de ordem. Na sequência, capítulo 3, defini-se o parâmetro de ordem macroscópico e microscópico, bem como a relação entre eles.

No capítulo 4 será estudada a viscosidade dos fluidos isotrópicos através das tensões produzidas quando o fluido está sobre cisalhamento. A viscosidade do fluido surge quando aplica-se forças externas sobre ele, impondo o seu movimento, e o mesmo reage as forças aplicadas escoando em um regime estacionário. As forças de reação têm a mesma intensidade e sentidos contrários, anulando as forças resultantes interna ao fluido. Neste contexto os fluidos são tratados como substâncias inatamente divisíveis, um contínuo, e o comportamento das moléculas individuais são deixados de lado.

No capítulo 5 apresenta-se o modelo de Hess, este modelo propõe que o fluido é constituído de partículas perfeitamente ordenadas e as superfícies equipotenciais são elipsóides de revolução. Os resultados são obtidos a partir de uma transformação afim, que relaciona um potencial de simetria esférica de um líquido isotrópico com um potencial de simetria elipsoidal representando um cristal líquido nemático.

No capítulo 6 são discutidos alguns tópicos em geometria diferencial, como transformações de coordenadas em variedades não planas, métrica e torções. Estes conceitos são necessários para a compreensão do modelo apresentado neste trabalho. A construção de uma métrica elipsoidal e sua dependência com relação ao parâmetro de ordem é discutida no capítulo 7.

Finalmente no capítulo 8, introduzindo a torção no modelo de Hess, encontra-se um tensor de stress com parâmetros suficientes para descrever a viscosidade nemática. Este novo modelo descreve a conexão entre os coeficientes de viscosidade reduzindo de cinco para quatro os coeficientes independentes, conseqüentemente o trabalho apresenta uma previsão teórica para os valores do coeficiente de viscosidade α_1 em função da temperatura nemática para toda a fase, isto é, da transição cristalina nemática até a transição nemática isotrópica

CAPÍTULO 2

2 INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS

A matéria conhecida no universo pode apresentar-se em diferentes estados. Os estados mais comuns são o sólido, o líquido e o gasoso, também chamados de fases da matéria. Estas fases são resultantes da forma do arranjo das moléculas em dada condição termodinâmica, porém existem substâncias que apresentam outros estados ou fases além das três bem conhecidas. Alguns materiais, chamados fluidos complexos, possuem propriedades mecânicas que são intermediárias àquelas dos líquidos e sólidos. Um exemplo é o cristal líquido, que escoia como os líquidos, mas apresentam propriedades mecânicas como os sólidos.

No período de 1850 a 1888 alguns pesquisadores observaram esta fase intermediária [11], mas não souberam explicar o fenômeno observado. Em 1888 o botânico Friedrich Reinitzer descreveu o fenômeno relatando a existência de "dois pontos de fusão", por este motivo, ficou conhecido por ter descoberto os cristais líquidos. Reinitzer enviou amostras ao físico Otto Lehmann que usando luz polarizada observou que, com variação da temperatura, esta substância apesar de líquida, apresentava características ópticas de um sólido. Então, estava sendo descoberta uma nova fase da matéria; Otto Lehmann a denominou de cristal líquido



Figura 2-1 – Representação do arranjo molecular dos estados sólido, cristal líquido e líquido em um dado intervalo de temperatura.

Como pode ser visto na Figura 2-1, a fase cristal líquido é caracterizada basicamente pela forma e alinhamento das moléculas anisotrópicas [12], em um dado intervalo de temperatura. Como essas moléculas anisotrópicas, formadoras dos cristais líquidos, são parecidas com bastões rígidos, a forma apresentada por esta fase pode ser descrita por um fator, dado pela razão entre o comprimento e a espessura dessas moléculas. A direção do alinhamento médio do eixo maior das moléculas é representada por um vetor unitário $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$, chamado de diretor, sendo que em cada ponto, existe uma direção preferencial de alinhamento. O grau de alinhamento é quantificado através de um parâmetro de ordem da fase cristal líquido. A escolha mais conveniente para o parâmetro de ordem escalar de um cristal líquido é dada pela medida da orientação média das moléculas, utilizando uma função distribuição simetricamente cilíndrica em relação ao eixo definido pelo diretor $\hat{\mathbf{n}}$, que depende apenas do ângulo θ médio entre o eixo maior da molécula e o diretor.

A forma mais conveniente encontrada para definir o grau do alinhamento é a média do segundo polinômio de Legendre, na qual θ está definido na Figura 2-2.

$$S = \langle P_2(\cos^2 \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle. \quad (2.1)$$



Figura 2-2 – Ordem molecular em um cristal líquido nemático.

Na fase sólida, todas as moléculas estão alinhadas, desta forma o ângulo θ assume um valor nulo ($\theta = 0$), o que implica em $S \simeq 1$. Na fase isotrópica, as moléculas estão orientadas aleatoriamente, assim o ângulo θ poderá assumir qualquer valor com probabilidades iguais, resultando em $S = 0$. Na fase cristal líquido o parâmetro de ordem assume valores intermediários dependentes da temperatura. Os materiais que apresentam a fase cristal líquido, possuem grande variedade de arranjos moleculares e fases intermediárias. No decorrer do texto discutiram-se resumidamente algumas delas.

Os cristais líquidos, cujas transições de fase são observadas como funções da temperatura, são chamados de termotrópicos. Seus constituintes são moléculas orgânicas pequenas quando comparadas com as estruturas dos liotrópicos que serão mostrados à frente. Os termotrópicos segundo a classificação de G. Griedel[11], apresentam três fases intermediárias: os nemáticos, os colestéricos e os esméticos; sendo que estas fases estão baseadas nas simetrias apresentadas em cada estrutura. Os nemáticos apresentam os centros de massa de suas moléculas dispostos de forma aleatória, ou seja, não possuem ordem de longo alcance, como nos sólidos cristalinos, mas há certa ordem quanto à direção das moléculas. Em média, as moléculas na fase nemática estão com seus eixos longos, paralelos, como mostrados na Figura 2-3.



Figura 2-3 – Moléculas na fase nemática

Os chamados colestéricos, são assim caracterizados devido a sua estrutura, que apresenta o diretor girando ao redor de um eixo perpendicular a ele, descrevendo uma estrutura helicoidal, como é mostrado na Figura 2-4. As distâncias medidas ao longo do eixo de torção, quando o diretor gira uma volta completa, são chamadas de passo do colestérico. O

nome mais apropriado para o cristal líquido colestérico seria nemático quiral (torcido), essas distâncias são tipicamente da ordem do comprimento da luz visível, esta característica produz propriedades ópticas de importante aplicação tecnológica.

Reduzindo-se a temperatura tanto nos nemáticos como nos colestéricos, encontra-se outro tipo de fase cristal líquido. Esta é chamada de fase esmética, que do Grego significa sabão. Os esméticos possuem maior ordem posicional, mantendo as características de um líquido, porém tendem a organizar-se em camadas ao longo da direção do diretor. Dois tipos de esméticos mais conhecidos são o esmético A e o esmético C, mostrados na Figura 2-5. A fase esmética A possui as moléculas dispostas em planos perpendiculares ao diretor, e a fase esmética C também forma planos, contudo, os planos não estão perpendiculares ao diretor.

Em ambas as fases, esmética A e C, as moléculas possuem movimentos randômicos

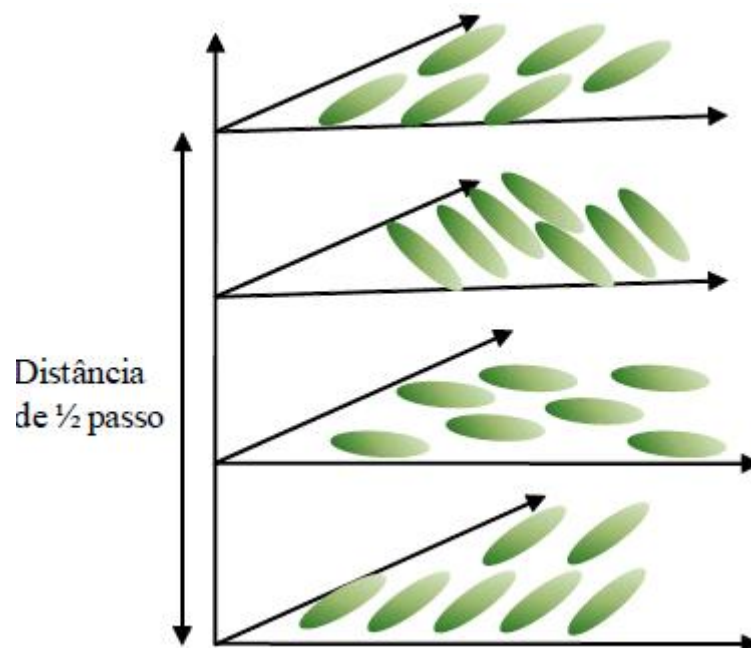


Figura 2-4 – Alinhamento e torção do diretor na fase colestérica. Nesta figura, esta representada metade do passo do colestérico.

em seus planos, entretanto, devido à separação em planos, os esméticos se tornam mais ordenados que os nemáticos.

A estrutura das moléculas apresentadas aqui são todas anisotrópicas, com forma alongada. Essas são conhecidas como moléculas prolatas e formam os cristais líquidos

calamíticos, contudo, existem as formas achatadas, conhecidas como moléculas oblatas que formam o cristal líquido discótico. A fase discótica, a mais simples, é também chamada de nemática, porque possui ordem orientacional, mas não posicional. As moléculas movem-se aleatoriamente, mas na média, os eixos perpendiculares ao plano de cada molécula tendem a se orientar ao longo de uma mesma direção chamada de diretor. As fases cristal líquido discótico esmético e discótico nemático quiral também existem, justamente como nos casos das moléculas calamíticas. A Figura 2-6 mostra o arranjo das moléculas na fase discótica nemática e esmética (ou colunar).

Cristais líquidos não são formados apenas por moléculas do tipo calamíticas ou discóticas, existem alguns polímeros que também apresentam a fase cristal líquido. Podem-se

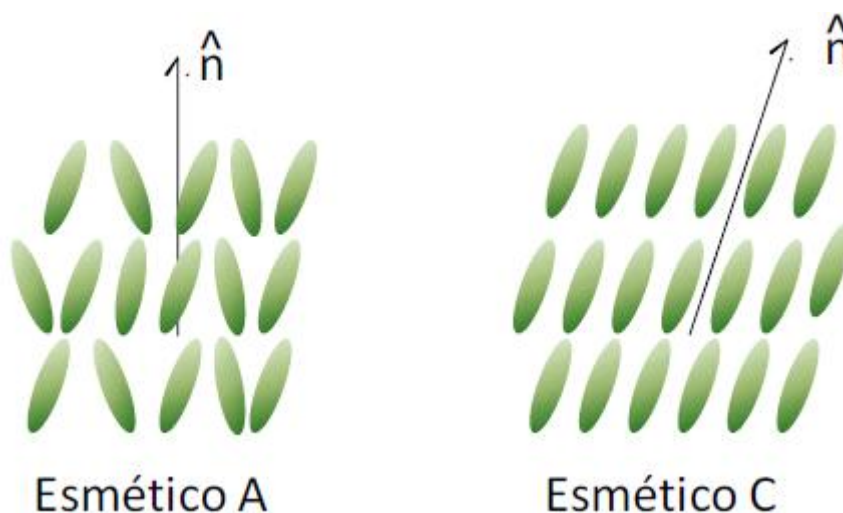


Figura 2-5 – Configuração de duas fases cristal líquido esmético

destacar dois tipos de polímeros, o primeiro formado por segmentos rígidos, como em uma molécula calamítica, ligados um ao outro por um segmento flexível, desta forma as partes rígidas tendem a apontar em uma mesma direção. O segundo tipo de polímero é formado por um simples polímero flexível com rígidos segmentos ligados ao longo de seu comprimento. Esses rígidos segmentos exibem ordem orientacional típica de cristais líquidos. As fases, nemática, esmética e quiral, também são encontradas em polímeros.

Em alguns casos, quando substâncias diferentes são misturadas, a mistura pode exibir fases diferentes que mudam com a variação da temperatura e também com a

variação da concentração dos componentes. Quando a fase é dependente da concentração de um dos componentes denomina-se esta fase de cristal líquido liotrópico.

As micelas que compõe os liotrópicos são maiores que as moléculas dos termotrópicos. Juntando-se as moléculas dos liotrópicos, em que parte de sua estrutura tenha afinidade por água (polar) e a outra parte apolar, os lados que expulsam água acabam se agrupando, formando as micelas. Esse efeito resultará em estruturas de várias formas (esféricas e cilíndricas), com ordem orientacional e posicional apresentado pela fase cristal líquido. Dois exemplos dessa estrutura são sabões em água, que possuem habilidade de dissolver encontrados em sistemas biológicos dentro de células e membranas.

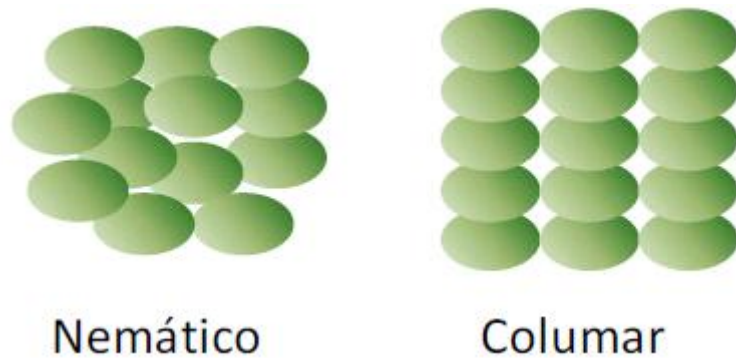


Figura 2-6 – Cristal líquido discótico nemático e discótico esmétrico. óleos e os fosfolipídios

CAPÍTULO 3

3 PARÂMETRO DE ORDEM

No capítulo dois foram descritas as fases mais comuns dos cristais líquidos, em todas elas é evidente que a medida do grau de alinhamento das moléculas é um parâmetro fundamental na caracterização e descrição das fases. A transição entre fases de simetria diferentes pode ser descrita em termos do parâmetro de ordem. Ele expressa o quanto a configuração das moléculas na fase menos simétrica difere daquela mais simétrica. Em geral, um parâmetro de ordem Q , descrevendo uma transição de fase, deve satisfazer os seguintes requisitos: $Q = 0$ na fase mais simétrica, menos ordenada, e $Q \neq 0$ na fase menos simétrica, mais ordenada. Estes requisitos não definem o parâmetro de ordem de maneira única. Em muitos casos a escolha é bastante natural. Por exemplo, na transição de fase líquido-gás o parâmetro de ordem é a diferença na densidade entre as fases. Neste caso, Q é um escalar. Em sistemas ferromagnéticos simples o parâmetro de ordem é a magnetização. Neste caso, Q é um vetor, proporcional ao valor médio $\langle \hat{m} \rangle$, onde \hat{m} é um vetor unitário que dá a direção do momento magnético molecular. Em casos mais complicados, o problema da definição de um parâmetro de ordem pode ser formulado em termos da teoria de grupo, como foi originalmente proposto por Landau para transições de fase de segunda-ordem [13], [14]. No caso de um cristal líquido nemático, a escolha do parâmetro de ordem requer algumas considerações cuidadosas que serão tratadas ao longo das próximas seções

3.1 DEFINIÇÃO DE UM PARÂMETRO DE ORDEM MACROSCÓPICO

A fase nemática apresenta simetria menor do que o líquido isotrópico. Essa diferença de simetria pode ser representada quantitativamente com a introdução de um parâmetro de ordem Q , tal que:

- (1) $Q = 0$ na fase isotrópica,
- (2) $Q \neq 0$ na fase nemática.

O parâmetro de ordem não é determinado diretamente, porém, utilizando as propriedades anisotrópicas dos cristais líquidos, como por exemplo a constante dielétrica, o índice de refração, a susceptibilidade magnética, etc, o parâmetro de ordem pode ser determinado. Em alguns casos, como para a anisotropia da constante dielétrica e o índice de refração, a precisão na determinação do parâmetro de ordem depende da validade de suposições que não foram provadas experimentalmente. Já, a relação entre a anisotropia da susceptibilidade magnética e o parâmetro de ordem podem ser derivados através de um mínimo de suposições [15], [16]. Apesar das dificuldades experimentais para alcançar a precisão necessária nas medidas da susceptibilidade magnética, este método é considerado conveniente para a determinação da dependência da temperatura com o parâmetro de ordem. Aqui, usaremos a susceptibilidade magnética para derivar um parâmetro de ordem macroscópico.

Considere a relação entre o momento magnético \mathbf{M} e o campo magnético \mathbf{H} ;

$$M_{\alpha} = \chi_{\alpha\beta} H_{\beta} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (3.1)$$

onde $\chi_{\alpha\beta}$ é um elemento do tensor susceptibilidade χ . Em geral, o tensor χ é simétrico, tendo a seguinte forma na fase isotrópica,

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.2)$$

Para uma fase nemática uniaxial, χ pode ser escrito na forma diagonal sem qualquer perda de generalidade:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

onde χ_{\parallel} e χ_{\perp} são as susceptibilidades paralela e perpendicular ao eixo de simetria, respectivamente. O eixo de simetria é, por definição, um eixo paralelo ao diretor $\hat{\mathbf{n}}$.

Comparando as equações (3.2) e (3.3), observa-se que as condições impostas para obter o parâmetro de ordem são satisfeitas pela parte anisotrópica da susceptibilidade magnética:

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\chi_{\gamma\gamma}. \quad (3.4)$$

Desta forma, um tensor parâmetro de ordem \mathbf{Q} é definido como [17]:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\chi_{\alpha\beta}}{\Delta\chi_{\max}}, \quad (3.5)$$

onde $\Delta\chi_{\max}$ é a anisotropia máxima que seria observada para uma fase nemática perfeitamente ordenada. A definição dada pela equação (3.5) representa uma escolha simples de um parâmetro de ordem que considera as propriedades de simetria das fases.

Nos casos mais gerais, \mathbf{Q} é um tensor simétrico de segunda ordem com cinco elementos independentes. Sendo assim, é sempre possível encontrar um sistema de referência em que ele é diagonal e cujos elementos diagonais são os autovalores de \mathbf{Q} , ou seja:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x-y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Esta parametrização geral permite que os três autovalores sejam diferentes ($x \neq 0, y \neq 0$). Tal condição corresponde a uma fase nemática biaxial que poderia ocorrer, em acréscimo, a uma fase nemática axial ($x \neq 0, y = 0$) e uma fase isotrópica ($x = y = 0$).

Um sistema de referência arbitrário, $Q_{\alpha\beta}$, em termos dos parâmetros x e y pode ser dado por

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}x \left(n_{\alpha}n_{\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) - \frac{1}{2}y [m_{\alpha}m_{\beta} - (\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{m}})_{\alpha}(\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{m}})_{\beta}] \quad (3.7)$$

onde $\hat{\mathbf{n}}$, $\hat{\mathbf{m}}$ e $\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{m}}$ são os autovetores de \mathbf{Q} correspondendo aos autovalores x , $-\frac{1}{2}(x+y)$ e $-\frac{1}{2}(x-y)$, respectivamente [18].

3.2 RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS MACROSCÓPICOS E MICROSCÓPICOS

Na seção anterior o parâmetro de ordem nemático foi introduzido sem qualquer referência às propriedades moleculares. Entretanto, os parâmetros de ordem são freqüentemente construídos em relação a modelos moleculares específicos. Este parâmetro de ordem é chamado microscópico.

O parâmetro de ordem microscópico pode ser construído ao usar modelos moleculares simples. Por exemplo, alguns modelos consideram as moléculas como sendo longas rígidas e axialmente simétricas. Tal suposição torna possível especificar a orientação molecular por um vetor unitário $\hat{\mathbf{n}}$, que é paralelo ao eixo molecular longo. Neste caso, não é possível representar o parâmetro de ordem através de quantidades escalares ou vetoriais. Por exemplo, um parâmetro de ordem escalar envolveria o produto $\langle \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \rangle$, que é unitário por definição, enquanto que, um parâmetro de ordem vetorial envolveria $\langle \hat{\mathbf{n}} \rangle$, que é nulo devido ao fato de não haver polarização macroscópica, além disso, um valor não nulo poderia violar a equivalência entre as orientações \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$. Então, a possibilidade mais simples, é considerar um tensor de segunda ordem. Desta forma, um parâmetro de ordem para descrever o ordenamento nemático macroscópico é definido por [14]:

$$Q_{\alpha\beta}^M = \langle n_{\alpha}n_{\beta} \rangle - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}, \quad (3.8)$$

onde n_{α} são as componentes de $\hat{\mathbf{n}}$ em um sistema de referência fixo.

Analogamente ao parâmetro de ordem \mathbf{Q} , o parâmetro de ordem macroscópico \mathbf{Q}^M é um tensor de segunda ordem, com traço nulo e que pode ser conduzido de modo que as fases isotrópica, nemática uniaxial e nemática biaxial, podem ser identificadas como antes.

Apenas as fases isotrópica e nemática uniaxial, serão discutidas neste texto. Cabe lembrar, que na fase isotrópica, todos os três autovalores são nulos. Enquanto que, na fase nemática uniaxial, dois dos autovalores são iguais. Tomando o eixo z de um sistema de referência como o eixo de ordenamento, o parâmetro de ordem assume a forma:

$$\mathbf{Q}^M = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}, \quad \text{com} \quad S = \frac{3}{2} \langle n_z^2 \rangle - \frac{1}{2}. \quad (3.9)$$

Em um sistema de referência arbitrário:

$$Q_{\alpha\beta}^M = S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (3.10)$$

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (3.11)$$

onde n_α são as componentes do diretor, θ é o ângulo entre o eixo molecular longo e \hat{n} , e $P_2(\cos \theta)$ é o segundo polinômio de Legendre. Observe que a equação (3.10) é idêntica à equação (3.7) quando $y = 0$ e $x = \frac{2}{3}S$. A relação entre \mathbf{Q} e \mathbf{Q}^M pode ser obtida para o modelo de moléculas prolatas rígidas ao mostrar que a parte anisotrópica da susceptibilidade magnética é, no modelo de moléculas prolatas rígidas, proporcional a $S_{\alpha\beta}$.

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = N\chi_a Q_{\alpha\beta}^M \quad (3.12)$$

onde N é a densidade de partículas e χ_a é a anisotropia da susceptibilidade magnética. Por definição, $\Delta\chi_{\max} = N\chi_a$, sendo assim, encontramos para a estrutura do modelo prolato rígido [14] e [16]:

$$Q_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\beta}^M. \quad (3.13)$$

A maior parte dos nemáticos conhecidos são macroscopicamente uniaxiais. Isso permite o uso de S ao invés de \mathbf{Q}^M como o parâmetro de ordem. Além disso, S é normalizado de tal modo que $S = 1$ corresponde a um estado perfeitamente ordenado e $S = 0$ corresponde a um estado desordenado.

CAPÍTULO 4

4 VISCOSIDADE EM FLUIDOS

A viscosidade é um fenômeno particularmente importante na descrição da dinâmica de fluidos. Como visto no capítulo anterior, os cristais líquidos são anisotrópicos e conseqüentemente a viscosidade apresentada por estes materiais também é anisotrópica. Os cristais líquidos nemáticos possuem cinco coeficientes de viscosidade independentes [19], mas um dos principais resultados deste trabalho é mostrar que estes coeficientes se reduzem para quatro. Este tema será abordado novamente no final deste trabalho. Neste capítulo será estudada a viscosidade de fluidos através das tensões produzidas quando o fluido está sujeito a cisalhamento.

A viscosidade do fluido surge quando se aplica forças externas sobre ele, impondo o seu cisalhamento, e o mesmo reage às forças aplicadas. Escoando em um regime estacionário, as forças de reação têm a mesma intensidade e sentidos contrários, anulando a força resultante interna ao fluido. Na maioria das aplicações o fluido é tratado como uma substância inatamente divisível, um contínuo, e o comportamento das moléculas individuais é deixado de lado.

O conceito de um contínuo é a base da mecânica dos fluidos, sendo válido para a descrição do comportamento dos fluidos sob condições normais. Entretanto, ele passa a ser insuiciente sempre que a trajetória média livre das moléculas se torna da mesma ordem de grandeza da menor dimensão característica significativa do problema. Em conseqüência da hipótese do contínuo, as propriedades do fluido podem assumir valores diferentes em cada ponto do espaço, sendo portanto, funções contínuas da posição e do tempo. Em outras palavras, podemos dizer que é possível, descrever as propriedades de um fluido por meio de campos.

4.1 TENSÕES EM FLUIDOS ISOTRÓPICOS

As forças que atuam em um meio contínuo podem ser separadas em duas: as forças externas, que atuam sobre todas as partículas do corpo como resultado de algum efeito externo, por exemplo, gravitação, Coriolis, forças elétricas ou magnéticas. Estas podem ser chamadas de força de corpo e as forças internas ou de contato que atuam através da superfície

do corpo, tais como as forças de pressão e as tensões de cisalhamento. O conceito de tensão é uma forma conveniente de descrever o modo pelo qual as forças atuantes nas fronteiras do meio. Para especificar de maneira mais geral a tensão local em um fluido são necessárias nove quantidades, das quais, seis são para especificar as tensões de cisalhamento [20].

Para isso, imaginemos uma superfície qualquer no interior de um fluido em escoamento, e consideremos a força de contato transmitida de uma face da superfície para a outra. Considere uma porção, δA , da superfície na vizinhança de um ponto C . A orientação de δA é dada pelo vetor unitário, \hat{n} , mostrado na Figura 4-1. O vetor \hat{n} é normal à superfície apontando para fora dela, ou seja, no sentido da transmissão da força de contato.

A força, δF , atuando sobre δA , pode ser decomposta em duas componentes: uma tensão normal σ_n e uma tensão cisalhante τ_n à área, definidas como [21]:

$$\sigma_n = \lim_{\delta A_n \rightarrow 0} \frac{\delta F_n}{\delta A_n} \quad (4.1)$$

$$\tau_n = \lim_{\delta A_n \rightarrow 0} \frac{\delta F_t}{\delta A_n} \quad (4.2)$$

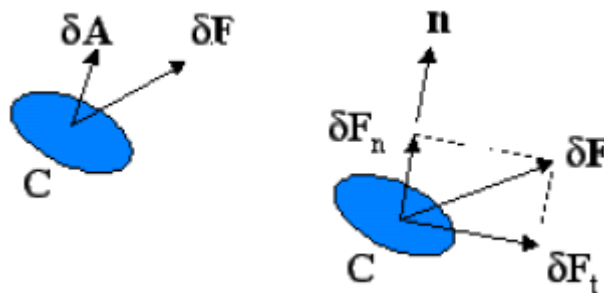


Figura 4-1 – Componentes da tensão num meio contínuo.

O índice n na tensão utilizado para especificar que as tensões estão associadas com a superfície δA que passa por C , tendo uma normal com a direção e sentido de \hat{n} . Para qualquer outra superfície passando por C , os valores das tensões são diferentes.

Em coordenadas ortogonais, podemos considerar as tensões atuando nas direções x , y , e z . Na Figura 4-2(a), considere a tensão no elemento δA_x cuja normal orientada para fora está na direção do eixo x . A força, $\delta \mathbf{F}$, foi decomposta em componentes ao longo de cada eixo coordenado. Dividindo cada componente da força pela área, δA_x , e tomando o limite quando δA_x se aproxima de zero, definimos as três componentes da tensão mostradas na Figura 4-2(b):

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \lim_{\delta A_x \rightarrow 0} \frac{\delta F_x}{\delta A_x}, \\ \tau_{xy} &= \lim_{\delta A_x \rightarrow 0} \frac{\delta F_y}{\delta A_x}, \\ \tau_{xz} &= \lim_{\delta A_x \rightarrow 0} \frac{\delta F_z}{\delta A_x}.\end{aligned}\tag{4.3}$$

Para descrever as tensões são necessários dois índices. O primeiro índice (neste caso, x) indica a direção da normal do plano e o segundo índice (neste caso y) indica a direção da força aplicada. Da mesma forma, ao considerarmos a área elementar δA_y , definiremos as

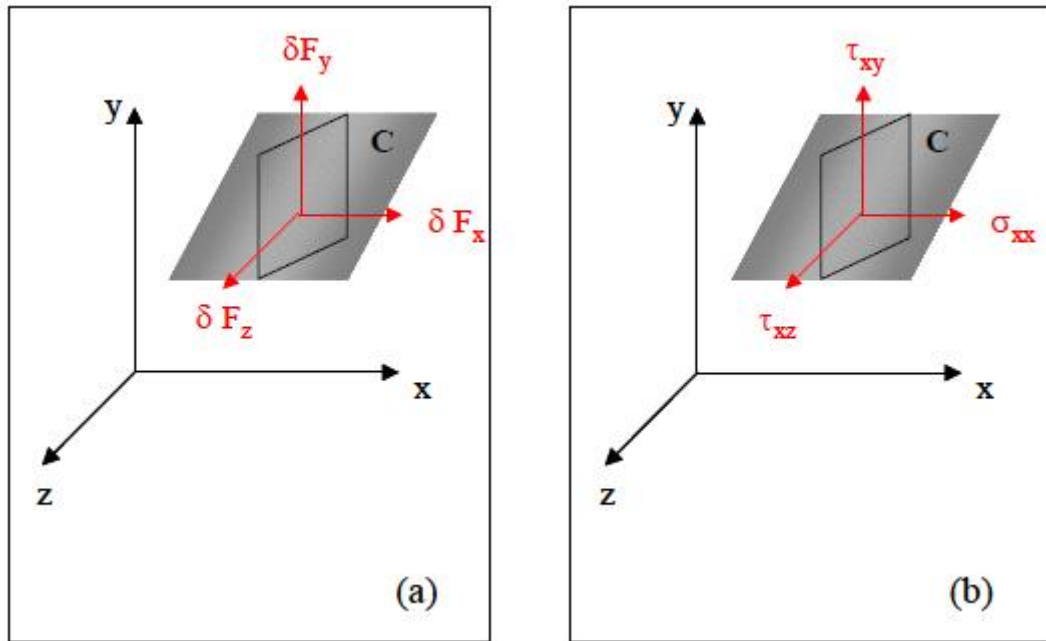


Figura 4-2 – Componentes da força e da tensão sobre um elemento de área δA_x

tensões σ_{yy} , τ_{yx} , τ_{yz} e a utilização da área elementar δA_x levaria, de modo semelhante, à definição de σ_{zz} , τ_{zx} , τ_{zy} .

Um número infinito de planos pode passar pelo ponto C , resultando num número infinito de tensões associadas a estes planos. Mas, felizmente, o estado de tensão num ponto pode ser completamente descrito apenas pela especificação das tensões atuando nos três planos que passam por ele e que são mutuamente perpendiculares. Portanto, a tensão num ponto é especificada pelas nove componentes abaixo

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

onde σ foi usado para denotar a tensão normal, e τ para denotar a tensão de cisalhamento. Estas nove componentes são mostradas na Figura 4-3.

As três componentes σ_{xx} , σ_{yy} e σ_{zz} são as componentes normais que correspondem à pressão, que em geral é isotrópica. Quando estas forças por unidade de área atuarem

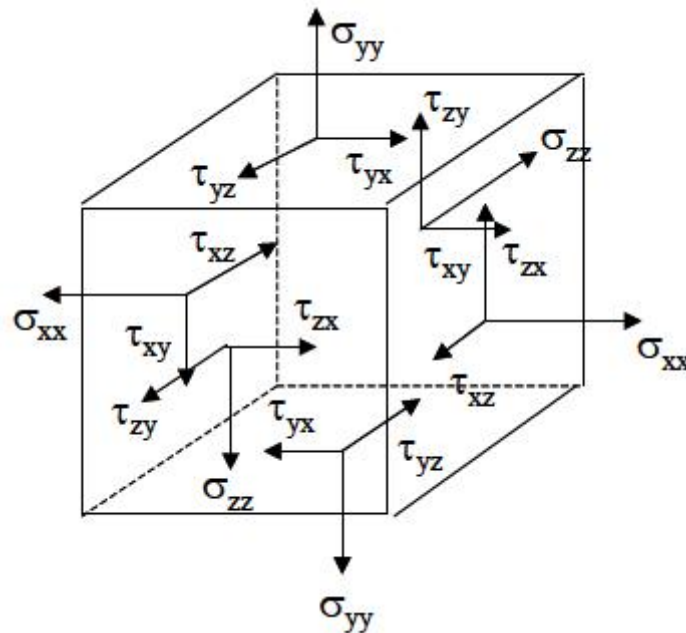


Figura 4-3 – Distribuição da tensão em um elemento cúbico.

no sentido de dentro para fora da superfície, serão consideradas positivas. Portanto, σ_{ii} é equivalente a $-p_i$. Das outras seis, vamos demonstrar agora que quando não houver momento angular intrínseco associado ao volume delimitado pela superfície S , os pares das tensões de cisalhamento, com índices diferenciando apenas em sua ordem, são iguais, isto é, $\tau_{ij} = \tau_{ji}$.

4.2 EQUILÍBRIO DE UM ELEMENTO DO FLUIDO

Para explicar melhor, considere um elemento cúbico infinitesimal com sistema de referência no centro e com faces que medem d , perpendiculares aos eixos cartesianos x , y e z . Estes elementos estão representados na Figura 4-4.

As setas P_x e P_y , na figura, indicam as forças com magnitude $d^2 P_x$ e $d^2 P_y$ respequiti-vamente, exercidas sobre o cubo por duas componentes das tensões normais, ou pressão, que atuam nos planos AB e BC . As setas chamadas de

τ_{yx} e τ_{xy} indicam forças de magnitude $d^2\tau_{yx}$ e $d^2\tau_{xy}$ exercidas pelas componentes da tensão de cisalhamento "shear"

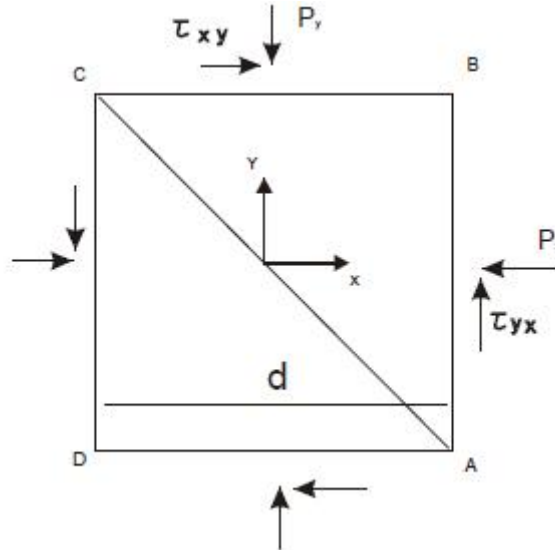


Figura 4-4 – Representação das componentes de pressão e cisalhamento da tensão no corte de um elemento cúbico do fluido em equilíbrio.

stress “atuando sobre os mesmos planos. As setas não nominadas indicam as forças responsáveis pelo equilíbrio mecânico, por consequência estão nas faces opostas CD e DA.

A condição de equilíbrio é obtida impondo duas condições, que a resultante das forças e do momento seja nula. A tensão é definida como sendo uma função contínua e a força que atua no elemento do fluido como, $f_i dx dy dz$.

Para isso, considere a Figura 4-5. Resolvendo para direção x a soma das forças é dada por,

$$\begin{aligned}
 & \left(\sigma_{xx} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx \right) dz dy - \sigma_{xx} dy dz \\
 & + \left(\tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \right) dx dz - \tau_{yx} dz dy \\
 & + \left(\tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz \right) dx dy - \tau_{zx} dx dy \\
 & + f_x dx dy dz \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Dividindo a equação acima por $dx dy dz$, encontra-se,

$$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + f_X = 0, \quad (4.6)$$

ser generalizada para os três eixos na forma a seguir,

$$\frac{\partial \tau_{ji}}{\partial x_j} + f_i = 0. \quad (4.7)$$

Observando na Figura 4-5, vemos que as componentes da força paralelas a Oz não contribuem para qualquer momento, só contribuem aquelas que aparecem na figura. Assim, o momento ao redor do eixo z pode ser escrito como [20]:

$$\begin{aligned} & - \left(\sigma_{xx} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx \right) dx dz \frac{dy}{2} + \sigma_{xx} dy dz \frac{dy}{2} \\ & + \left(\tau_{xy} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} dx \right) dx dy dz - \left(\tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \right) dx dy dz \\ & + \left(\sigma_{yy} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} dy \right) dx dz - \sigma_{yy} dx dz \frac{dx}{2} \\ & + \left(\tau_{zy} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} dz \right) dx dy \frac{dx}{2} - \tau_{zy} dx dy \frac{dx}{2} \\ & - \left(\tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz \right) dx dy \frac{dx}{2} - \tau_{zx} dx dy \frac{dy}{2} \\ & - f_X dx dy dz \frac{dy}{2} + f_Y dx dy dz \frac{dx}{2} = 0. \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde f_X e f_Y são forças por unidade de volume. Dividindo por $dx dy dz$ e tomando o limite de $dx \rightarrow 0$, $dy \rightarrow 0$ e $dz \rightarrow 0$, obtemos:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx}. \quad (4.9)$$

Considerações similares levam ao mesmo resultado dado pela equação (4.9) quando os eixos Ox e Oy são considerados. Portanto, segue da conservação das forças, que as tensões de cisalhamento τ_{ij} e τ_{ji} , exercidas sobre faces opostas, devem ser sempre iguais, estando ou não o fluido em equilíbrio [20], [19].

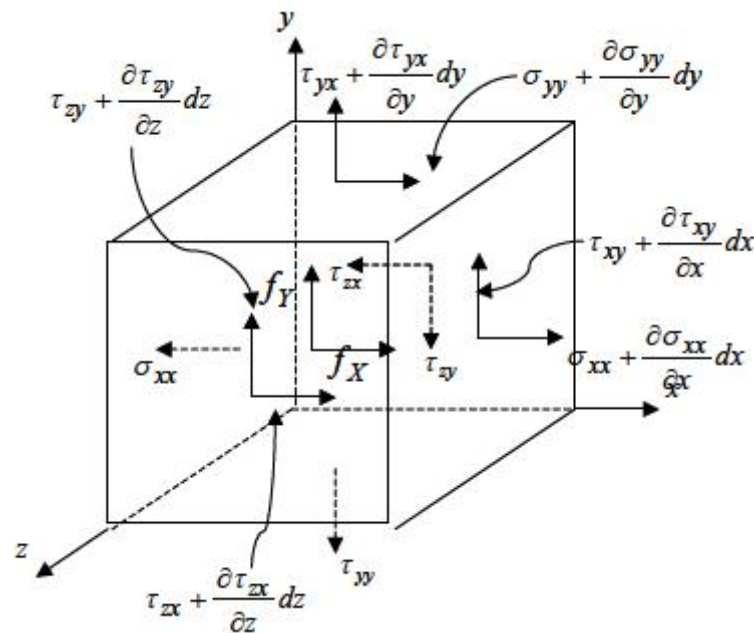


Figura 4-5 – As componentes da tensão que contribuem para o momento ao redor do eixo Z .

O fato do tensor de cisalhamento ser sempre simétrico é um fato comum da teoria da elasticidade e da mecânica dos fluidos. Porém, o princípio falha se o meio está sujeito a um torque. Este é o caso dos cristais líquidos que, possuindo moléculas anisotrópicas, podem gerar torques internos, que levam à violação dessa regra.

4.3 DEFINIÇÃO DE VISCOSIDADE

A viscosidade é a propriedade dos fluidos relacionada como o transporte microscópico de quantidade de movimento, este fenômeno ocorre quando o fluido é submetido a uma tensão que produz um cisalhamento na amostra.

Considerando uma configuração onde o fluido escoar ao longo do eixo x e que sua velocidade depende apenas da sua posição em relação ao eixo y . Pode-se assumir que o fluido, estando em movimento, é composto por camadas que se deslocam com velocidade constante ao longo de x , Figura 4-6. Nesta configuração, observando uma dessas camadas, nota-se que existe uma camada superior a esta que se desloca com velocidade maior e, outra inferior, que se desloca com velocidade menor. As moléculas estão distribuídas sobre estas camadas e podem interagir. Como resultado destas interações, as moléculas na camada superior atuam sobre as moléculas da camada inferior produzindo um acréscimo de velocidade. Da mesma forma, as moléculas da camada inferior atuam sobre as moléculas da camada superior produzindo um decréscimo na velocidade. Esta interação produz um transporte de momento proporcional a tensão de cisalhamento, [22]

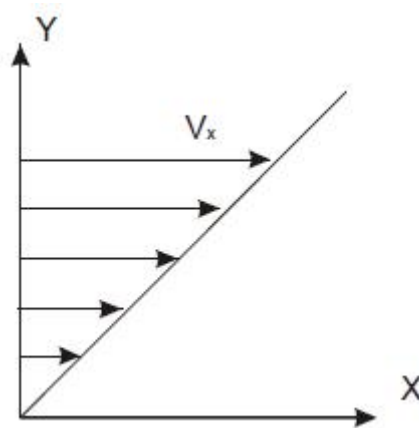


Figura 4-6 – Perfil da velocidade de um fluido em um fluxo laminar

Este resultado pode ser observado fazendo a mesma consideração anterior, ou seja, um elemento fluido, estando entre duas placas infinitas move-se com velocidade constante, v_x , sob a influência de uma força aplicada δF_x , ver Figura 4-6. Conforme discutido na seção anterior, a tensão de cisalhamento, τ_{yx} , aplicada ao elemento fluido é dada por

$$\tau_{yx} = \lim_{\delta A_y \rightarrow 0} \frac{\delta F_x}{\delta A_y}, \quad (4.10)$$

onde δA_y é a área do elemento fluido em contato com a placa, e δF_x é a força exercida pela placa sobre esse elemento. Durante o intervalo de tempo δt , o elemento fluido é deformado da posição $MNOP$ para a posição $M'NOP'$. A taxa de deformação do fluido é dada por [21]

$$\text{taxa de deformação} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta \alpha}{\delta t} = \frac{\partial \alpha}{\partial t}. \quad (4.11)$$

Para calcular a tensão de cisalhamento τ_{yx} , é preciso expressar $\frac{d\alpha}{dt}$ em função de quantidades mensuráveis. Isso pode ser feito da seguinte forma: a distância, δl , entre os pontos M e M' é dada por

$$\delta l = \delta v_x \delta t \quad (4.12)$$

ou, alternativamente, para pequenos ângulos,

$$\delta l = \delta y \delta \alpha. \quad (4.13)$$

igualando as equações (4.12) e (4.13), temos:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial v_x}{\partial y}. \quad (4.14)$$

Este resultado revela que o elemento fluido da Figura 4-7 quando submetido à tensão de cisalhamento, τ_{yx} , experimenta uma taxa de deformação dada por $\frac{\partial v_x}{\partial y}$, o gradiente de velocidade.

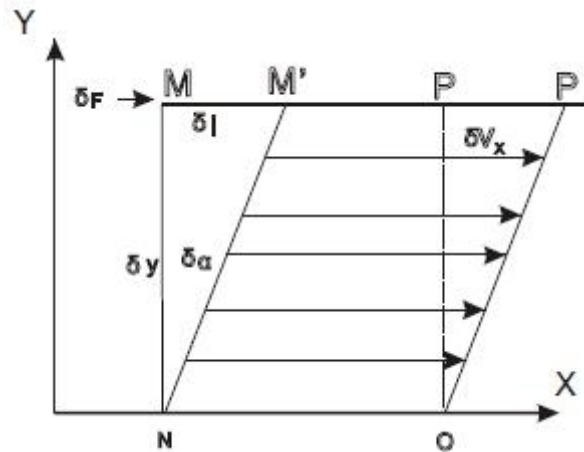


Figura 4-7 – Elemento de fluido sobre cisalhamento

Em alguns fluidos a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação é diretamente proporcional, ou seja,

$$\tau_{yx} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y}, \quad (4.15)$$

onde η é a constante de proporcionalidade conhecida como viscosidade. Esta relação foi introduzida por Newton e, a partir de então, fluidos que obedecem a equação (4.15) são, chamados de fluidos newtonianos. Para muitos fluidos, a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade não é linear. Esses fluidos são chamados de fluidos não-newtonianos. Exemplos incluem, clara de ovo, leite condensado, shampoo, sangue, soluções poliméricas, cristais líquidos e outros.

Uma característica interessante observada nessas matérias é que, uma vez que sejam formados por moléculas anisotrópicas, estas tendem a se orientar na direção do cisalhamento [20]. Por exemplo: as moléculas anisotrópicas em água, que formam uma pasta lida, tendem a se alinharem na direção do cisalhamento ou então, em uma solução polimérica, as moléculas que formam cadeias longas, apesar de estarem emaranhadas, tendem a se orientarem na direção do cisalhamento. Esses dois exemplos, mostram que as moléculas dos fluidos não-newtonianos tendem a se orientarem na direção do cisalhamento que, conseqüentemente, altera a estrutura do fluido. Na literatura encontra-se que os cristais líquidos nemáticos apresentam cinco coeficientes de viscosidade. Um dos resultados deste

trabalho, apresentado no último capítulo, é que, para um cristal líquido nemático, dos cinco coeficientes, apenas quatro são independentes.

4.4 O TENSOR STRESS

Como já discutido anteriormente, a tensão em cada ponto de um meio contínuo é descrita por nove componentes representadas por σ_{ij} , onde suas componentes que apresentam $i \neq j$, $\sigma_{ij} = \tau_{ij}$, descrevem as tensões de cisalhamento e suas componentes que apresentam $i = j$, σ_{ii} , descrevem as tensões normais, ou seja, a pressão.

Em um meio fluido, a taxa de deformação $\frac{\partial v_j}{\partial x_i}$ é muito importante, pois ela está relacionada com a tensão de cisalhamento τ_{ij} . Além disso, ambos são tensores de segunda ordem e podem ser escritos como a soma de três partes: uma parte isotrópica e duas partes anisotrópicas [19]. As duas partes anisotrópicas são tensores de traço nulo, sendo uma simétrica e a outra anti-simétrica. As componentes da parte anti-simétrica mudam de sinal quando os eixos são refletidos, mas as componentes da parte simétrica são inalteradas por reflexão.

Dessa forma, o tensor stress, pode ser escrito como:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\sigma_{mm} + \frac{1}{2}\left(\sigma_{ij} + \sigma_{ji} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\sigma_{mm}\right) + \frac{1}{2}(\sigma_{ij} - \sigma_{ji}), \quad (4.16)$$

onde o primeiro termo representa a parte isotrópica do tensor stress, o segundo representa a parte anisotrópica simétrica e o terceiro, a parte anisotrópica anti-simétrica. O termo σ_{mm} da parte isotrópica pode ser escrito como:

$$\sigma_{mm} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} = -3p, \quad (4.17)$$

onde σ_{mm} é necessariamente uma quantidade escalar, inalterada por mudanças no sistema de referências.

Usando o fato que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$: então, podemos escrever a parte anisotrópica simétrica do tensor stress como sendo:

$$\frac{1}{2} \left(\sigma_{ij} + \sigma_{ji} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \sigma_{mm} \right) = \sigma_{ij} + \delta_{ij} p = q_{ij}, \quad (4.18)$$

e a parte anti-simétrica, evidentemente, deve desaparecer.

Se o mesmo procedimento é usado para o tensor gradiente de velocidade (taxa de deformação), então, ele assume a forma:

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_m}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_m}{\partial x_m} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (4.19)$$

onde a parte isotrópica é representada pelo termo:

$$\frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_m}{\partial x_m} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (4.20)$$

enquanto que suas partes anisotrópicas simétricas e anti-simétricas são respectivamente:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_m}{\partial x_m} \right) = \gamma_{ij} \quad (4.21)$$

e

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = W_{ij}. \quad (4.22)$$

O símbolo W é usado de forma apropriada na equação (4.22) porque W_{ij} descreve a taxa de rotação local do meio. Suas seis componentes não nulas são as

componentes dos vetores $+\frac{1}{2}\omega$ e $-\frac{1}{2}\omega$, onde ω é a vorticidade. Adicionalmente, γ_{ij} descreve um fluxo sujeito a um cisalhamento, livre de vorticidade. A decomposição do tensor gradiente de velocidade em uma parte isotrópica e duas partes anisotrópicas significa que, localmente, o fluxo pode ser descrito como uma superposição de um fluxo divergente, de um fluxo irrotacional ($\gamma \neq 0$) e um fluxo rotacional ($W \neq 0$) como mostra a Figura 4-8 [21]

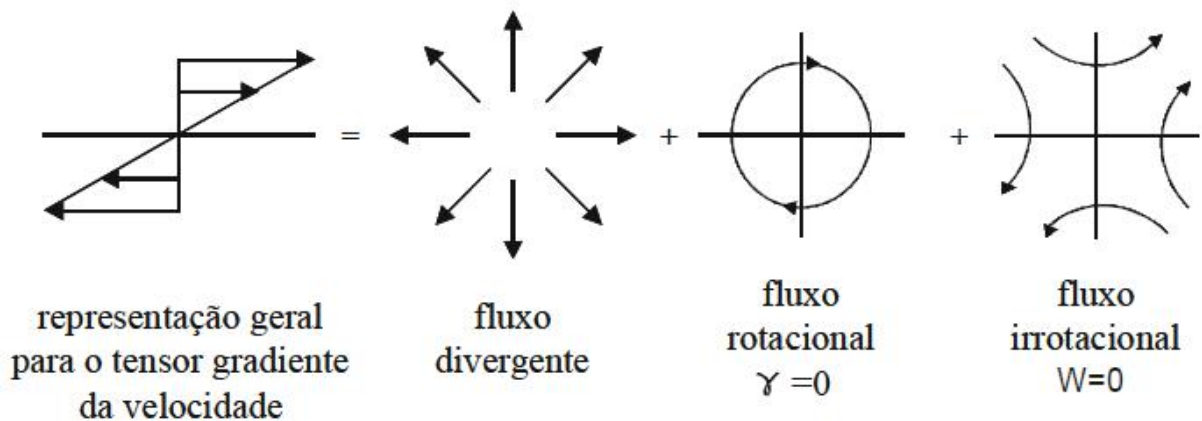


Figura 4-8 – O tensor gradiente de velocidade representado pela soma dos fluxos divergente, rotacional e irrotacional.

Para a situação em que o fluido é incompressível, ou seja, $\frac{\partial v_m}{\partial x_m} = \nabla \cdot v = 0$, as componentes do fluxo são representadas na Figura 4-9

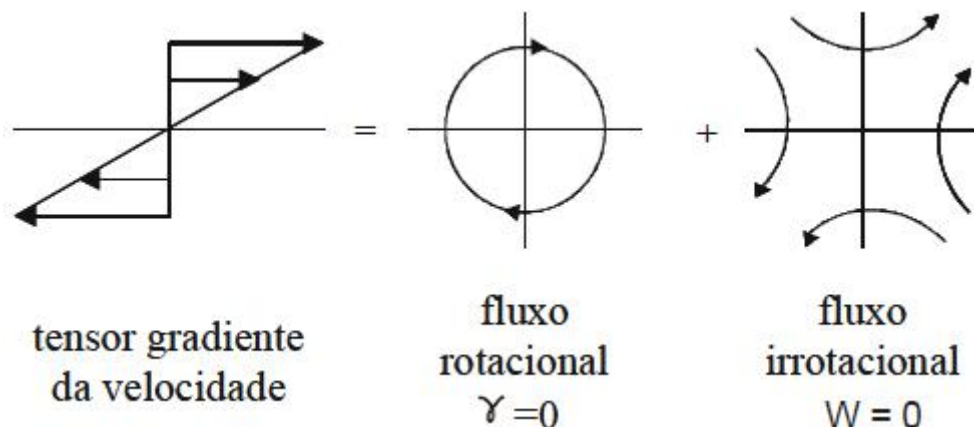


Figura 4-9 – Representação do gradiente da velocidade para o caso particular, $\frac{\partial v_m}{\partial x_m} = \nabla \cdot v = 0$

4.5 VISCOSIDADE EM UM LÍQUIDO UNIAXIAL

Como discutido anteriormente, um exemplo de um fluido anisotrópico uniaxial é o cristal líquido nemático. As moléculas num cristal líquido apresentam uma direção preferencial de orientação, contudo os centros de massa dessas moléculas estão aleatoriamente distribuídos como em um líquido isotrópico. Assim, os cinco coeficientes de viscosidade presentes nas relações constitutivas [21] são o resultado do acoplamento entre o movimento do fluido e a orientação do diretor. A orientação do diretor em um nemático fluido é o resultado de alguns fatores. Primeiro, a influência do alinhamento do fluxo. No caso de um cisalhamento simples, o fluxo tende a girar o diretor até que ele esteja na direção em que o fluido está se movendo. Segundo, a influência exercida por campos externos. Terceiro, a influência exercida por superfícies que contêm a amostra e por último, a influência exercida pela curvatura elástica do próprio nemático.

Alguns líquidos tornam-se anisotrópicos somente quando estão em movimento. Contudo, existem fluidos cujo movimento não afeta sua anisotropia. Nesta seção, vamos discutir a viscosidade de um cristal líquido nemático uniaxial cujo eixo de simetria rotacional, que concorda com a direção do diretor e mantém sua anisotropia quer o fluido esteja em movimento ou não.

Fixando o diretor por meio de um campo externo, os princípios até aqui discutidos da teoria da mecânica dos fluidos falham, e σ_{ij} deixa de ser simétrico. Isso acontece porque sendo as moléculas anisotrópicas elas podem girar levando a não conservação do momento angular, que é a hipótese usada na dedução da equação (4.9).

Assim, em circunstâncias onde o diretor, de um fluido uniaxial, está fixo na direção z , a equação linear (4.15) não é suficiente para descrever o tensor cisalhamento. É preciso considerar que o fluido não se move apenas ao longo da direção x , mas também ao longo de y . Neste caso, um tensor de cisalhamento existe nos planos normais ao eixo x e pode ser representado pela equação:

$$\tau_{xy} = \eta \frac{\partial v_y}{\partial x} \quad (4.23)$$

onde o coeficiente de proporcionalidade é idêntico ao coeficiente de proporcionalidade da equação (4.15) se as propriedades do fluido são isotrópicas, como estamos assumindo ser neste caso. Como as equações (4.15) e (4.23) não satisfazem o requisito de simetria, elas são escritas da seguinte forma para tornarem simétricas,

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right). \quad (4.24)$$

CAPÍTULO 5

5 MODELO DE HESS E BAALSS

Hess e Baalss [23] formularam um modelo para descrever a anisotropia dos coeficientes de viscosidade dos cristais líquidos nemáticos. Neste modelo, supõe-se que o fluido é constituído de partículas perfeitamente ordenadas, suas superfícies equipotenciais têm a forma de elipsóides de revolução, os coeficientes de viscosidade são obtidos em função da forma da molécula e da viscosidade de um líquido isotrópico hipotético. Este modelo foi usado de início por Helfrich [24]. Os resultados são obtidos a partir de uma transformação aim que deforma os potenciais esféricos dessas moléculas para que eles assumam a forma elipsoidal dos potenciais de interação dos aglomerados moleculares dos cristais líquidos.

5.1 COEFICIENTES DE VISCOSIDADE

5.1.1 Modelo Fenomenológico para o Tensor Stress

O modelo fenomenológico para o tensor stress de acordo com a notação de Hess [8], é descrito pela equação de conservação de momento na seguinte forma:

$$\rho \frac{d}{dt} v_j + \nabla_i P_{ij}^{eq} + \nabla_i \sigma_{ij} = 0, \quad (5.1)$$

onde ρ é densidade de massa, \mathbf{v} a velocidade do fluido e o tensor pressão total P_{ij} é a soma dos tensores equilíbrio P_{ij}^{eq} e o tensor stress σ_{ij} . Os índices subscritos indicam as componentes cartesianas, sendo também usada, a convenção da soma dos índices.

A viscosidade aparece na relação linear entre σ_{ij} e o gradiente de velocidade $\nabla_i v_j$. Este tensor de segunda ordem pode ser decomposto em suas partes

isotrópica e anisotrópica simétrica e anti-simétrica, conforme discutido no capítulo anterior. De forma que:

$$\nabla_i v_j = \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{ij} + \varepsilon_{ij\lambda} \omega_\lambda + \gamma_{ij} \quad (5.2)$$

na qual

$$\omega_\lambda = \frac{1}{2} \varepsilon_{\lambda\alpha\beta} \nabla_\alpha v_\beta \quad (5.3)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) - \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{ij}. \quad (5.4)$$

A equação (5.4) representa a parte simétrica de traço nulo do tensor gradiente de velocidade associada a taxa de deformação do fluido, as quantidades ω_λ representam a velocidade angular do fluido. Para um nemático, com campo diretor dado por $\mathbf{n} = \mathbf{n}(t, \mathbf{r})$, o movimento do diretor em relação a sua vizinhança não é dada apenas por $dn/dt = \dot{n}$, se o fluido possui uma velocidade angular ω_λ , a velocidade angular relativa ao fluido é dada por,

$$\Psi_{ik} n_k = \dot{n}_i - \varepsilon_{ij\lambda} \omega_j n_\lambda \quad (5.5)$$

A primeira suposição do modelo de Ericksen-Leslie-Parodi (ELP) [4, 5, 6], diz respeito à dinâmica de um cristal líquido nemático que deve ser especificada pelo fluxo de matéria através do campo de velocidade, e do estado de alinhamento local descrito pelo diretor. Quando são consideradas as dependências lineares em γ_{ij} e $\Psi_{ik} n_k$, o tensor de stress deve ser uma função par em n , ou seja, $\sigma_{ij}(n) = \sigma_{ji}(-n)$. Sendo assim, a forma mais geral para o tensor de stress que satisfaz estes requisitos é escrito como [1]:

$$\begin{aligned}
-\sigma_{ij} = & \alpha_1 n_i n_j n_\lambda n_k \gamma_{\lambda k} + \alpha_2 n_i \Psi_{jk} n_k + \alpha_3 n_j \Psi_{ik} n_k + \\
& + \alpha_4 \gamma_{ij} + \alpha_5 n_i n_\lambda \gamma_{\lambda j} + \alpha_6 n_j n_\lambda \gamma_{\lambda i} + \\
& + \zeta_1 n_\lambda n_k \gamma_{\lambda k} \delta_{ji} + \zeta_2 n_i n_j \nabla_\lambda v_\lambda + \zeta_3 \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{ji}
\end{aligned} \tag{5.6}$$

na qual $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_6$ são os coeficientes de Leslie e os coeficientes $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ também possuem dimensão de viscosidade.

Contudo, os coeficientes de Leslie não são medidos diretamente, então estes são determinados em função dos coeficientes de Miesowicz e do coeficiente de viscosidade, γ_1 . Para um CLN incompressível a equação (5.2) resulta,

$$\partial_i v_j = A_{ij} + W_{ij}, \tag{5.7}$$

onde

$$A_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_i v_j + \partial_j v_i) \quad \text{e} \quad W_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_i v_j - \partial_j v_i). \tag{5.8}$$

A equação (5.6), adquire a forma mais conhecida,

$$\sigma_{ij} = \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i \Psi_{jk} n_k + \alpha_3 n_j \Psi_{ik} n_k + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i A_{kj} n_j + \alpha_6 n_j A_{ki} n_i. \tag{5.9}$$

Parodi [6] mostrou que de acordo com as relações recíprocas de Onsager [44], os seis coeficientes de Leslie não são independentes, mas conectados pela relação,

$$\alpha_6 = \alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_5. \tag{5.10}$$

Então, a condição da equação (5.10) reduz os coeficientes de Leslie na equação (5.9) de seis para cinco coeficientes independentes, ou seja, a viscosidade dos CLNs passam a ser descritos por cinco coeficientes independentes. As condições em que são

determinados experimentalmente os cinco coeficientes de viscosidade é apresentada na Figura 8-1, e a relação destes com os coeficientes de Leslie será apresentada a seguir.

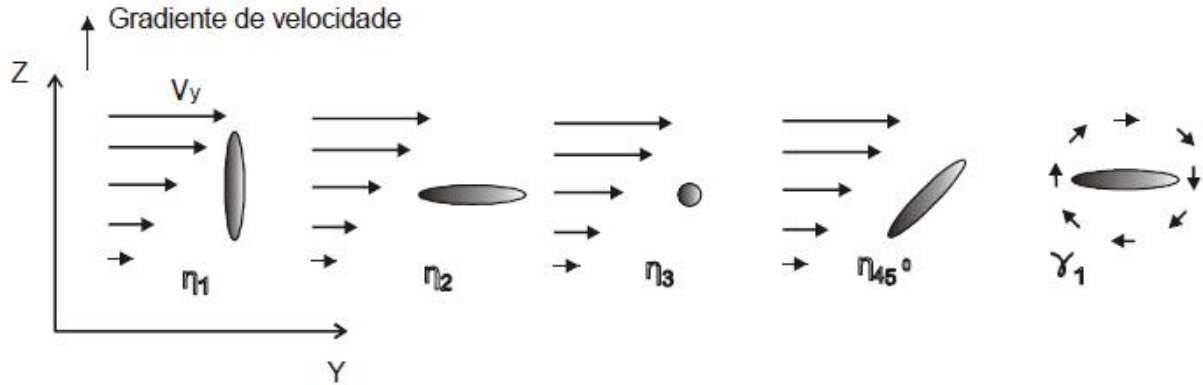


Figura 5-1 – Geometria que determina os cinco coeficientes de viscosidade.

O primeiro coeficiente será dado por

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \quad (5.11)$$

na qual o coeficiente γ_1 descreve a relação entre a componente anti-simétrica do tensor de stress com a componente anti-simétrica do gradiente de velocidade da equação (5.7), representando desta forma a viscosidade associada com a rotação da molécula nemática [1]. Os outros quatro coeficientes serão usados para descrever os termos não rotacionais.

Supondo uma amostra de CLN submetida a um fluxo ao longo da direção \vec{e}_y , com a velocidade variando ao longo da direção \vec{e}_z . Sobre estas condições, as componentes relevantes do tensor de tensão são as que contêm as derivadas $\partial_z v_y$, e são determinadas pela componente σ_{zy} . Impondo estas condições no tensor de stress, equação (5.9), encontra-se,

$$\sigma_{zy} = \alpha_1 n_z n_y (n_y n_z A_{yz} + n_z n_y A_{zy}) + \alpha_2 n_z W_{yz} n_z + \alpha_3 n_y W_{zy} n_y + \alpha_4 A_{zy} + \alpha_5 n_z A_{yz} n_z + \alpha_6 n_y A_{yz} n_z. \quad (5.12)$$

Para as orientações da velocidade e do gradiente de velocidade consideradas neste exemplo, quando aplicadas na equação (5.8), encontram-se as relações,

$$\begin{aligned} A_{yz} &= A_{zy} = \frac{1}{2} \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ W_{yz} &= -W_{zy} = -A_{zy}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Substituindo as relações acima na equação (5.12), encontra-se o tensor de stress para a coniguração de cisalhamento descrita acima,

$$\sigma_{zy} = 2\alpha_1 n_z^2 n_y^2 A_{zy} + (\alpha_5 - \alpha_2) n_z^2 A_{zy} + \alpha_4 A_{zy} + (\alpha_6 + \alpha_3) n_y^2 A_{zy}. \quad (5.14)$$

Para obter os coeficientes de Miesowicz é necessário introduzir na equação acima o valor das componentes do diretor nas respectivas conigurações deinidas na Figura 5-1. Desta forma, quando o diretor é ixado ao longo da direção da variação da velocidade do fluido, $\vec{n} = (0, 0, 1)$, obtém-se o coeficiente de Miesowicz η_1 ,

$$\eta_1 = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2). \quad (5.15)$$

Por outro lado quando o diretor é fixado ao longo da velocidade do fluido, $\vec{n} = (0, 1, 0)$, obtém se o coeiciente de Miesowicz η_1 ,

$$\eta_2 = \frac{1}{2} (\alpha_3 + \alpha_6 + \alpha_4). \quad (5.16)$$

Finalmente, quando o diretor é perpendicular a velocidade do luido e sua variação, $\vec{n} = (1, 0, 0)$, obtém se o coeficiente de Miesowicz

$$\eta_3 = \frac{1}{2} \alpha_4. \quad (5.17)$$

O último coeficiente de viscosidade nemático revela uma propriedade interessante, quando o diretor não está paralelo a um dos três eixos ortogonais determinados pelos coeficientes η_1 , η_2 e η_3 , a viscosidade observada não é determinada por nenhuma combinação dos coeficientes de Miesowicz. Quando o diretor está igualmente projetado nas direções correspondentes a η_1 e η_2 , $\vec{n} = \sqrt{2}(0, 1, 1)/2$, encontra-se para o tensor de stress,

$$\sigma_{zy} = \frac{1}{2}\alpha_1 A_{zy} + \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) A_{zy} + \alpha_4 A_{zy} + \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_6 + \alpha_4) A_{zy}. \quad (5.18)$$

na qual a viscosidade correspondente, η_{45° , não é dada pela média de η_1 e η_2 , mas um novo coeficiente, η_{12} , dado por,

$$\eta_{45^\circ} = \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) + \frac{1}{4}\eta_{12}, \quad (5.19)$$

na qual,

$$\eta_{12} = \alpha_1. \quad (5.20)$$

Retornando a forma mais geral desenvolvida nos trabalhos do Hess [25], o mesmo procedimento usado na equação (5.2), foi usado para decompor o tensor pressão e o resultado é como se segue:

$$\overline{\sigma_{ij}} = -2\eta\gamma_{ij} - 2\tilde{\eta}_1\overline{n_i n_\lambda \gamma_{\lambda j}} - 2\tilde{\eta}_2\overline{n_i \Psi_{jk} n_k} - 2\tilde{\eta}_3\overline{n_i n_j n_\lambda n_x \gamma_{\lambda x}} - \zeta_2\overline{n_i n_j} \nabla_\lambda v_\lambda \quad (5.21)$$

$$p_{ij}^\alpha = \gamma_1(n_i \Psi_{jk} n_k)^\alpha + \gamma_2(n_i n_\lambda \gamma_{\lambda j})^\alpha \quad (5.22)$$

$$\frac{1}{3}p_{\lambda\lambda} = -\eta_v \nabla_\lambda v_\lambda - x n_\lambda n_x \gamma_{\lambda x} \quad (5.23)$$

na qual a barra sobre as quantidades acima, indica que as mesmas possuem seu traço nulo. O símbolo $()^a$ indica a parte anti-simétrica de um tensor de segunda ordem e os coeficientes de viscosidade das equações (5.21) e (5.23) estão associados àqueles da equação (5.6) através da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{1}{2} \left[\alpha_4 + \frac{1}{3}(\alpha_5 + \alpha_6) \right], & \gamma_1 &= \alpha_3 - \alpha_2, \\
 \tilde{\eta}_1 &= \frac{1}{2}(\alpha_5 + \alpha_6), & \gamma_2 &= \alpha_6 - \alpha_5, \\
 \tilde{\eta}_2 &= \frac{1}{2}(\alpha_2 + \alpha_3), & \eta_v &= \frac{1}{3}\zeta_2 + \zeta_3, \\
 \tilde{\eta}_3 &= \frac{1}{2}\alpha_1, & x &= \zeta_1 + \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_5 + \alpha_6).
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

Assim, esses quatro coeficientes relacionam-se com àqueles das equações (5.6) e (5.23) através das seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 \eta_1 &= \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_3) = \eta + \frac{1}{6}\tilde{\eta}_1 + \frac{1}{2}\tilde{\eta}_2 + \frac{1}{4}(\gamma_1 + \gamma_2), \\
 \eta_2 &= \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) = \eta + \frac{1}{6}\tilde{\eta}_1 - \frac{1}{2}\tilde{\eta}_2 + \frac{1}{4}(\gamma_1 - \gamma_2), \\
 \eta_3 &= \frac{1}{2}\alpha_4 = \eta + \frac{1}{3}\tilde{\eta}_1 \quad \text{e} \\
 \eta_{12} &= \alpha_1 = 2\tilde{\eta}_3.
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Caso nenhum campo orientacional externo é aplicado, então, o diretor \mathbf{n} no cristal líquido luindo, orienta-se de tal modo que a parte anti-simétrica do tensor pressão, associado com o torque atuando sobre o fluido, desaparece. Isto leva a [1, 12, 27],

$$n_\mu = \cos(\phi_0)e_\mu^x + \sin(\phi_0)e_\mu^y \tag{5.26}$$

onde $e^{x,y,z}$ são os vetores unitários paralelos aos eixos x , y e z , e

$$\cos 2\phi_0 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \tag{5.27}$$

com $|\gamma_2| > \gamma_1$. O ângulo ϕ_0 refere-se ao ângulo de alinhamento do fluido.

Para um cristal líquido nemático escoando livremente com o diretor n_μ determinado pelo alinhamento produzido pelo fluxo, temos

$$\eta_S = \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2 - \gamma_1) + \frac{1}{4}\eta_{12} \left(1 - \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^2 \right) \quad (5.28)$$

ou, fazendo uso das expressões dadas pela equação (5.25) encontramos:

$$\eta_S = \eta + \frac{1}{6}\tilde{\eta}_1 - \frac{1}{4}\gamma_1 + \frac{1}{2}\tilde{\eta}_3 \left(1 - \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^2 \right). \quad (5.29)$$

Hess [8] mostrou que para um fluido perfeitamente alinhado onde $\mathbf{n} = \mathbf{u}$, a equação (5.6) assume a forma:

$$\begin{aligned} -\sigma_{ij}^{ord} = & \alpha_1^{ord} u_i u_j u_\lambda \gamma_{\lambda k} + \alpha_2^{ord} u_i U_j + \alpha_3^{ord} u_j U_i + \\ & + \alpha_4^{ord} \gamma_{ij} + \alpha_5^{ord} u_i u_\lambda \gamma_{\lambda j} + \alpha_6^{ord} u_j u_\lambda \gamma_{\lambda i} + \\ & + \zeta_1^{ord} u_\lambda u_k \gamma_{\lambda k} \delta_{ji} + \zeta_2^{ord} u_i u_j \nabla_\lambda v_\lambda + \zeta_3^{ord} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{ji}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

com $U_i = \dot{u}_i - \epsilon_{i\lambda k} \omega_{\lambda k} u_k$ e o sobrescrito "ord" refere-se a palavra "ordenado", ou seja, partículas perfeitamente ordenadas ($S = 1$). Além disso, ele mostrou que supondo que a orientação molecular é praticamente perfeita nos elementos de volume pequenos e que $S_2 < 1$ é obtido por mudanças orientacionais que não afetam as propriedades viscosas, como àquelas expressas pelos coeficientes da equação (5.30), então o tensor pressão de um fluido parcialmente alinhado é obtido por calcular a média de σ_{ij}^{ord} ; ou seja, $\sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij}^{ord} \rangle$. Realizando estes cálculos e comparando com a equação (5.6), os coeficientes de Miesowicz e η_{12} foram escritos como:

$$\begin{aligned}
\eta_1 &= \eta^{ord} + \frac{1}{6}S_2\tilde{\eta}_1^{ord} + \frac{1}{2}S_2\tilde{\eta}_2^{ord} + \frac{2}{15}\left(1 + \frac{5}{7}S_2 - \frac{12}{7}S_4\right)\tilde{\eta}_3^{ord} + \frac{1}{12}(2 + S_2)\gamma_1^{ord} + \frac{1}{4}S_2\gamma_2^{ord} \\
\eta_2 &= \eta^{ord} + \frac{1}{6}S_2\tilde{\eta}_1^{ord} - \frac{1}{2}S_2\tilde{\eta}_2^{ord} + \frac{2}{15}\left(1 + \frac{5}{7}S_2 - \frac{12}{7}S_4\right)\tilde{\eta}_3^{ord} + \frac{1}{12}(2 + S_2)\gamma_1^{ord} - \frac{1}{4}S_2\gamma_2^{ord} \\
\eta_3 &= \eta^{ord} - \frac{1}{3}S_2\tilde{\eta}_1^{ord} + \frac{2}{15}\left(1 - \frac{10}{7}S_2 + \frac{3}{7}S_4\right)\tilde{\eta}_3^{ord} + \frac{1}{6}(1 - S_2)\gamma_1^{ord} \\
\eta_{12} &= S_4\tilde{\eta}_{12}^{ord}.
\end{aligned} \tag{5.31}$$

Para o alinhamento perfeito com $S_2 = S_4 = 1$, as relações dadas pela equação (5.31) reduzem a equação (5.25).

5.2 MODELO DE TRANSFORMAÇÃO AFIM

Para líquidos o tensor de pressão é composto pela soma das contribuições cinéticas e potenciais [23]:

$$P_{\nu\mu} = P_{\nu\mu}^{kin} + P_{\nu\mu}^{pot}, \tag{5.32}$$

sendo que a contribuição do potencial é dominante nos líquidos densos. Estas expressões podem ser escritas microscopicamente na forma,

$$VP_{\nu\mu}^{kin} = \sum_i mc_\nu^i c_\mu^i \tag{5.33}$$

e

$$VP_{\nu\mu}^{pot} = \sum_i r_\nu^i F_\mu^i = - \sum_i r_\nu^i \frac{\partial \phi^{(N)}}{\partial r_\mu^i}, \tag{5.34}$$

na qual $i = 1, 2, \dots, N$, para moléculas com massa m contidas no volume V . As quantidades r^i e c^i são as posições e velocidades das moléculas. A quantidade $\phi^{(N)}$ é o potencial de N partículas resultante da soma de interações binárias,

$$\phi^{(N)} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_A(r^{ij}), \quad (5.35)$$

com $r^{ij} = r^i - r^j$.

Neste modelo, um cristal líquido nemático na presença de um campo orientacional forte é encarado como o um fluido anisotrópico composto de moléculas não esféricas com uma orientação fixa ($S = 1$). Além disso, o modelo consiste em propor que o potencial de interação não esférico $\phi_A = \phi_A(\mathbf{r})$, para elipsóides de revolução, pode ser obtido a partir de um potencial de interação esférico $\phi_S(\mathbf{r}_A)$ através de uma transformação afim. Qualquer efeitos associados com a forma das moléculas não esféricas são descritos por

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \phi_S(\mathbf{r}_A), \quad (5.36)$$

onde o vetor \mathbf{r}_A está associado a \mathbf{r} também pela transformação afim e ϕ_S é o potencial de interação esférico.

As superfícies equipotenciais para as moléculas não esféricas orientadas são elipsóides descritos pela expressão:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} = r_A^2 = \underline{cte}, \quad (5.37)$$

cuja matriz \mathbf{A} é a matriz transformação que caracteriza a forma das moléculas. Ela descreve o mapeamento da esfera $\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_A = \underline{cte}$ sobre um elipsóide. Além disso, se os autovalores A_i ($i = 1, 2, 3$) obedecem a relação $A_1 A_2 A_3 = 1$, a superfície equipotencial esférica $\phi_S(\mathbf{r}_A)$ contém o mesmo volume que a superfície potencial elíptica, ou seja, o volume é conservado.

$$A_1 r_x^2 + A_2 r_y^2 + A_3 r_z^2 = r_A^2. \quad (5.38)$$

Assumindo-se que todas as moléculas estão uniformemente orientadas, a mesma transformação, dada pela equação (5.37), pode ser usada para todas as coordenadas. Isso significa, que o fluido de partículas não esféricas orientadas está relacionado a um fluido de partículas esféricas. Dessa forma, a equação (5.37) o-reduz a:

$$A_1 r_x^2 + A_2 r_y^2 + A_3 r_z^2 = r_A^2. \quad (5.38)$$

Para elipsóides de rotação, dois dos três coeficientes A^\perp são iguais e representados por A^\parallel , enquanto o outro é representado por A^\perp . A razão, Q , entre o eixo da superfície potencial $(\cdot)_A$ paralelo à direção de simetria e o outro eixo, está associado a A^\parallel e A^\perp por $Q^2 = A^\perp (A^\parallel)^{-1}$. Como os autovalores obedecem à relação $A_1 A_2 A_3 = 1$, ou seja, $(A^\perp)^2 A^\parallel = 1$, esses coeficientes assumem a seguinte forma:

$$A^\perp = Q^{\frac{2}{3}} \quad \text{e} \quad A^\parallel = Q^{-\frac{4}{3}}, \quad (5.39)$$

onde partículas prolatas corresponde a $Q > 1$ e $A^\perp > A^\parallel$ e partículas esféricas correspondem a $Q = 1$ e $A^\perp = A^\parallel$.

5.2.1 O Tensor Stress no Modelo de Conexão Afim

O tensor pressão de um fluido é a soma das contribuições cinética e potencial. Para fluidos densos a última contribuição domina. Devido a equação (5.37), a derivada espacial $\partial/\partial r_\mu = \nabla_\mu$ está associada a ∇_μ^A no espaço afim por:

$$\nabla_\mu^A = A_{\mu\nu}^{-1/2} \nabla_\nu. \quad (5.40)$$

A relação entre a contribuição do potencial e o tensor de pressão no espaço afim e real assume a forma:

$$P_{\mu\nu}^A = A_{\mu\nu}^{1/2} P_{\lambda x} A_{x\nu}^{-1/2}. \quad (5.41)$$

No equilíbrio térmico, $P_{\mu\nu}^A = P_A \delta_{\nu\mu}$. Isso implica que $P_{\nu\mu} = P_A \delta_{\nu\mu}$, isto é, o tensor pressão do fluido de partículas não isotrópicas é também isotrópica.

Desta forma, a equação (5.41) também aplica à contribuição potencial para o tensor stress σ_{ij}^A que é assumido ser determinado pelo modelo padrão para um fluido isotrópico no espaço afim:

$$\sigma_{ij}^A = \alpha_4^A \gamma_{ij}^A + \eta_v^A \nabla_\lambda^A v_\lambda^A \delta_{ij}. \quad (5.42)$$

Nesta equação, $\nabla_\lambda^A v_\lambda^A$ e γ_{ij}^A estão associados ao gradiente de velocidade no espaço real por:

$$\nabla_\lambda^A v_\lambda^A = \nabla_\lambda v_\lambda \quad (5.43)$$

e

$$\gamma_{ij}^A = \frac{1}{2} (A_{i\lambda}^{-1/2} A_{jx}^{1/2} + A_{j\lambda}^{-1/2} A_{ix}^{1/2}) \nabla_\lambda v_x - \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{ij}. \quad (5.44)$$

Fazendo uso das equações (5.43) e (5.44) na equação (5.42) temos:

$$\sigma_{ij}^A = \alpha_4^A \left[\frac{1}{2} (A_{i\lambda}^{-1} \nabla_\lambda v_x A_{xj} + \nabla_j v_i) - \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{ij} \right] + \eta_v^A \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{ij}. \quad (5.45)$$

Este resultado significa que as contribuições potenciais aos coeficientes de Viscosidade podem ser expressos em termos dos coeficientes α_4^A e η_v^A e também em termos

das propriedades da matriz transformação afim A_{ij} que contém informações sobre a direção do diretor das moléculas e sua forma não esférica.

5.2.2 Matriz Transformação para Elipsóides de Revolução

Para elipsóides de revolução, cujo eixo de simetria é paralelo ao Vetor unitário \mathbf{u} , a matriz transformação assume a forma:

$$A_{ij} = \left[\left(1 - \frac{1}{3}A\right)^2 \left(1 + \frac{2}{3}A\right) \right]^{\frac{1}{3}} (\delta_{ij} + A\overline{u_i u_j}), \quad (5.46)$$

onde A é um parâmetro não esférico que assume o Valor $-3/2 < A < 3$. O fator dentro do colchetes garante que o Volume é conservado. Além disso, $\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_A = cte$ mapeia um elipsóide com semi-eixos descritos por:

$$\begin{aligned} a &= \left[\left(1 - \frac{1}{3}A\right) \left(1 + \frac{2}{3}A\right)^{-1} \right]^{\frac{1}{3}} r_A \\ b &= c = \left[\left(1 + \frac{2}{3}A\right) \left(1 - \frac{1}{3}A\right)^{-1} \right]^{\frac{1}{6}} r_A. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Então para a razão Q entre os eixos temos:

$$Q = \frac{a}{b} = \left[\left(1 - \frac{1}{3}A\right) \left(1 + \frac{2}{3}A\right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.48)$$

e

$$A = 3(1 - Q^2)(1 + Q^2)^{-1}. \quad (5.49)$$

Como discutido anteriormente, moléculas prolatas correspondem a $Q > 1$ e $A < 0$ e moléculas esféricas correspondem a $Q = 1$ e $A = 0$. Em geral, a matriz transformação e sua inversa podem também ser escritas, respectivamente, na forma

$$A_{ij} = Q^{\frac{2}{3}} [\delta_{ij} + (Q^{-2} - 1)u_i u_j] \quad (5.50)$$

e

$$A_{ij}^{-1} = Q^{-\frac{2}{3}} [\delta_{ij} + (Q^2 - 1)u_i u_j]. \quad (5.51)$$

Fazendo uso das equações (5.50) e (5.51) na equação (5.45) e comparando com a equação (5.6), temos a seguinte contribuição potencial para os coeficientes de viscosidade:

$$\begin{aligned} \alpha_4^{ord} &= \alpha_4^A \\ \alpha_1^{ord} &= -\frac{1}{2}(Q - Q^{-1})^2 \alpha_4^A \\ \alpha_2^{ord} &= \frac{1}{2}(1 - Q^2) \alpha_4^A \\ \alpha_3^{ord} &= \frac{1}{2}(Q^{-2} - 1) \alpha_4^A \\ \alpha_5^{ord} &= \frac{1}{2}(Q^2 - 1) \alpha_4^A = -\alpha_2^A \\ \alpha_6^{ord} &= \frac{1}{2}(Q^{-2} - 1) \alpha_4^A = \alpha_3^A \\ \eta_v &= \eta_v^A \\ x^{ord} &= \zeta_2^{ord} = 0. \end{aligned} \quad (5.52)$$

Com $\alpha_4^A = 2\eta_{ref}$, onde o subscrito "ref" refere-se ao fluido de partículas esféricas tomado como referência. Os coeficientes são dados por

$$\begin{aligned}
\eta^{ord} &= \left(1 + \frac{1}{6}(Q - Q^{-1})^2\right) \eta_{ref} \\
\tilde{\eta}_1^{ord} &= \frac{1}{2}(Q - Q^{-1})^2 \eta_{ref} \\
\tilde{\eta}_2^{ord} &= \frac{1}{2}(Q^{-2} - Q^2) \eta_{ref} \\
\tilde{\eta}_3^{ord} &= -\tilde{\eta}_1^{ord} \\
\gamma_1^{ord} &= (Q - Q^{-1})^2 \eta_{ref} = 2\tilde{\eta}_1^{ord} \\
\gamma_2^{ord} &= (Q^{-2} - Q^2) \eta_{ref} = 2\tilde{\eta}_2^{ord}
\end{aligned} \tag{5.53}$$

Similarmente, para os coeficientes de Miesowicz e para η_{12} e η_s temos

$$\begin{aligned}
\eta_1^{ord} &= Q^{-2} \eta_{ref} \\
\eta_2^{ord} &= Q^2 \eta_{ref} \\
\eta_3^{ord} &= \eta_{ref} \\
\eta_{12}^{ord} &= -\gamma_1^{ord} \\
\eta_s^{ord} &= 4(Q + Q^{-1})^{-2} \eta_{ref}
\end{aligned} \tag{5.54}$$

Substituindo os coeficientes da equação (5.54) nos coeficientes da equação (5.31) encontramos as seguintes expressões para os coeficientes de Miesowicz:

$$\begin{aligned}
\eta_1 &= \left\{ 1 + S_2(Q^{-2} - 1) + \frac{4}{15} \left(1 - \frac{10}{7}S_2 + \frac{3}{7}S_4 \right) (Q - Q^{-1})^2 \right\} \eta_{ref} \\
\eta_2 &= \left\{ 1 + S_2(Q^2 - 1) + \frac{4}{15} \left(1 - \frac{10}{7}S_2 + \frac{3}{7}S_4 \right) (Q - Q^{-1})^2 \right\} \eta_{ref} \\
\eta_3 &= \left\{ 1 - \frac{1}{15} \left(-4 + \frac{25}{7}S_2 + \frac{3}{7}S_4 \right) (Q - Q^{-1})^2 \right\} \eta_{ref}.
\end{aligned} \tag{5.55}$$

Analogamente

$$\eta_{12} = \{-S_4(Q - Q^{-1})^2\} \eta_{ref} \quad (5.56)$$

e

$$\gamma_2 = \{S_2(Q^{-2} - Q^2)^2\} \eta_{ref}. \quad (5.57)$$

Observe que η_3 e η_{12} são invariantes sobre a substituição de Q por Q^{-1} , γ_2 muda de sinal e η_1 e η_2 trocam seus papéis, isto é

$$\gamma_2(Q) = -\gamma_2(-Q) \quad \text{e} \quad \eta_1(Q) = \eta_2(-Q). \quad (5.58)$$

Estas propriedades de simetria, relacionando os coeficientes de compostos calamíticos e discóticos nemáticos, é uma consequência do modelo de Conexão Afim.

Trabalhos de Simões e Domiciano [31, 9, 21], fazem um estudo comparativo entre os resultados destas equações e os dados experimentais, encontrando que estas equações não descrevem o comportamento da viscosidade observado experimentalmente

CAPÍTULO 6

6 TÓPICOS EM GEOMETRIA DIFERENCIAL

Como foi discutido no capítulo anterior, juntamente com outros pesquisadores Hess [3, 8], propôs um método para obter as propriedades reológicas anisotrópicas de um cristal líquido. Parte-se de um fluido isotrópico de moléculas esféricas, e, por meio de uma transformação aim, deformam-se os potenciais esféricos dessas moléculas para que eles assumam a forma elipsoidal dos potenciais de interação dos aglomerados moleculares dos cristais líquidos. Uma limitação desse formalismo é que ele não contempla o caráter não-homogêneo da distribuição dos diretores no material, ou seja, em cada posição dentro do cristal líquido nemático o diretor pode assumir uma direção diferente.

Devido à dependência da orientação ao longo da posição dos diretores, as ferramentas matemáticas empregadas nesse método devem levar em conta essa dependência. A ferramenta matemática que leva em conta essa dependência é a geometria diferencial. Com esse novo método espera-se obter um modelo mais geral que o apresentado por Hess, e que produza resultados mais próximos dos observados experimentalmente.

6.1 TENSORES COVARIANTES E CONTRAVARIANTES

Para esclarecer melhor a diferença geométrica entre as componentes covariantes e contravariantes [28], considera-se dois vetores unitários não ortogonais $\{e_1, e_2\}$ definindo dois eixos x^1 e x^2 em um plano. As componentes contravariantes (A^1, A^2) do vetor A são resultantes da projeção do vetor \vec{A} na direção paralela aos eixos x^1 e x^2 , enquanto que a projeção ortogonal de \vec{A} resulta nas componentes covariantes (A_1, A_2) , como na Figura 6-1.

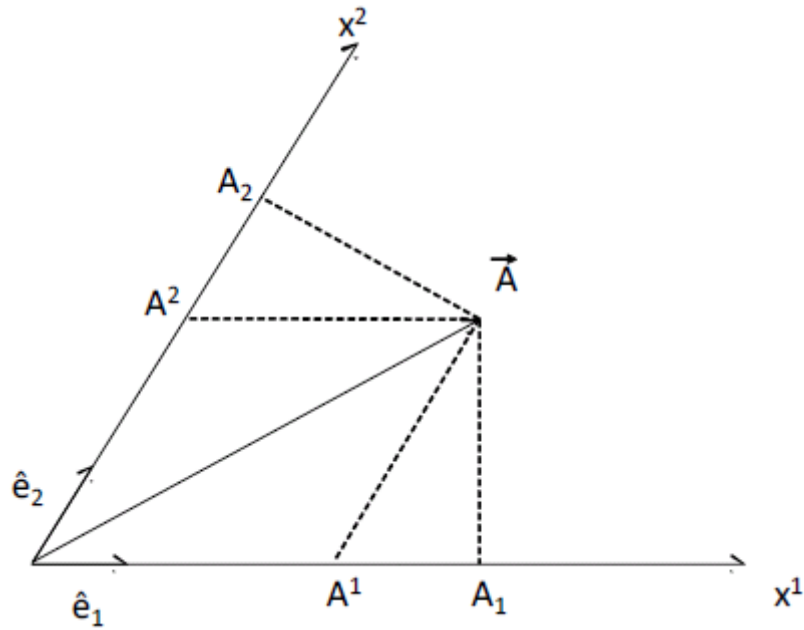


Figura 6-1 – Componentes covariantes e contravariantes do vetor A.

É claro que quando os vetores unitários são perpendiculares, $\hat{e}_1 \perp \hat{e}_2$, $A_1 = A^1$ e $A_2 = A^2$.

Então, um vetor é escrito em termos de seus vetores base na forma a seguir:

$$\begin{aligned}\vec{A} &= A^m \hat{e}_m \\ A_m &= \vec{A} \cdot \hat{e}_m,\end{aligned}\tag{6.1}$$

na qual o ponto denota o produto escalar. Definindo a quantidade,

$$g_{mn} = \hat{e}_m \cdot \hat{e}_n\tag{6.2}$$

o produto escalar pode ser escrito na forma,

$$\vec{A} \cdot \vec{A} = A^m \hat{e}_m \cdot \hat{e}_n A^n = g_{mn} A^m A^n\tag{6.3}$$

e a componente covariante,

$$A_m = \vec{A} \cdot \hat{e}_m = A^n \hat{e}_n \cdot \hat{e}_m = g_{mn} A^n. \quad (6.4)$$

Definindo a matriz inversa de g_{mn} ,

$$\begin{aligned} g_{mk} g^{nk} &= \delta_m^n \\ &= 1, \quad m = n \\ &\text{ou} \\ &= 0, \quad m \neq n \end{aligned} \quad (6.5)$$

encontra-se a relação entre as componentes covariantes e contravariantes,

$$g^{nm} A_n = g^{mk} g_{kl} A^l = \delta_i^m A^l = A^m. \quad (6.6)$$

As equações (6.4) e (6.6) podem ser usadas para levantar e abaixar os índices

6.1.1 Espaço Curvo de N-Dimensões

Sabe-se que de forma geral somente uma porção extremamente pequena de uma curva qualquer pode ser aproximada por uma reta. Do mesmo modo, para qualquer espaço curvo de dimensões arbitrárias, pode-se encontrar um sistema de coordenadas para o qual, numa porção diminuta de sua extensão, é válido o teorema de Pitágoras, isto é, o espaço pode ser tratado como se fosse plano. Mas isto só é válido para pequenas regiões, que compreendam um ponto e sua vizinhança, ou seja, esse sistema cartesiano de coordenadas só tem validade local, não pode ser aplicado globalmente, em todo o espaço. Segundo Weinberg [29], Gauss argumentou que todas as propriedades inerentes de um espaço curvo podem ser descritas em termos das derivadas $\frac{\partial x_m}{\partial q_n}$ da função, $x_m(q)$ que define a transformação

$q \rightarrow x$ de coordenadas de algum sistema curvilíneo geral q_n que cobre todo espaço para o sistema cartesiano x_m local. Num espaço Euclidiano é válida a relação

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + \dots = g_{mn} dx_m dx_n, \quad (6.7)$$

onde $g_{mn} = \delta_{mn}$. Para um espaço não plano a distância entre dois pontos é descrita pela equação,

$$ds^2 = \delta_{ij} \frac{\partial x^i}{\partial q^l} \frac{\partial x^j}{\partial q^k} dq^l dq^k \quad (6.8)$$

na qual a métrica é dada por,

$$g_{lk} = \delta_{ij} \frac{\partial x^i}{\partial q^l} \frac{\partial x^j}{\partial q^k} \quad (6.9)$$

Em um espaço plano a menor distância entre esses pontos, nesse espaço, é uma reta, descrita pela equação

$$\frac{d^2 x_\alpha}{ds^2} = 0. \quad (6.10)$$

Esta reta pode ser a aproximação de uma curva num ponto, vista de um referencial local $x_\alpha(q)$. Então, quando ela for observada de um sistema de coordenadas curvilíneo global

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial x_\alpha}{\partial q_m} \frac{dq_m}{ds} \right) &= 0 \\ \frac{\partial x_\alpha}{\partial q_m} \frac{d^2 q_m}{ds^2} + \frac{\partial^2 x_\alpha}{\partial q_m \partial q_n} \frac{dq_n}{ds} \frac{dq_m}{ds} &= 0. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Multiplicando por $\frac{\partial q_l}{\partial x_a}$, e utilizando a regra do produto

$$\frac{\partial x_a}{\partial q_m} \frac{\partial q_l}{\partial x_a} = \delta_l^m, \quad (6.12)$$

resulta na expressão

$$\frac{d^2 q_l}{ds^2} + \Gamma_l^{mn} \frac{dq_n}{ds} \frac{dq_m}{ds} = 0, \quad (6.13)$$

onde Γ_l^{mn} é chamada de conexão afim, definida por

$$\Gamma_l^{mn} = \frac{\partial^2 x_a}{\partial q_m \partial q_n} \frac{\partial q_l}{\partial x_a}. \quad (6.14)$$

Para compreender o significado da conexão afim, faz-se necessário verificar as propriedades de transformação de vetores e tensores quando ocorre uma mudança de sistema de coordenadas $q_m \rightarrow q'_m$.

Em uma mudança de bases ortogonais, a transformação obedece à regra,

$$\begin{aligned} e'^i &= \frac{\partial \mathbf{r} / \partial u_i}{|\partial \mathbf{r} / \partial u_i|} \\ &= \frac{(\partial x_1 / \partial u_i) e^1 + (\partial x_2 / \partial u_i) e^2 + (\partial x_3 / \partial u_i) e^3}{\sqrt{(\partial x_1 / \partial u_i)^2 + (\partial x_2 / \partial u_i)^2 + (\partial x_3 / \partial u_i)^2}}, \end{aligned} \quad (6.15)$$

isto é,

$$e'^i = C \frac{\partial q_j}{\partial q'_i} e^j, \quad (6.16)$$

exatamente da forma argumentada por Gauss.

Ao identificar um vetor por suas projeções ortogonais e paralelas nos eixos de um sistema em bases não ortogonais, estes dois tipos de projeções não coincidem, como ocorre nas bases ortogonais, fazendo com que para um dado vetor tenhamos componentes covariantes e contravariantes [29], como visto na Figura 6-1.

Os objetos que se transformam de acordo com esta regra são chamados de covariantes, por exemplo, o gradiente é um vetor covariante

$$\frac{\partial \phi}{\partial q'_m} = \frac{\partial q_n}{\partial q'_m} \frac{\partial \phi}{\partial q_n}, \quad (6.17)$$

de forma geral se escreve,

$$V'_m = \frac{\partial q_n}{\partial q'_m} V_n. \quad (6.18)$$

Contudo, os que se transformam segundo a regra contrária são chamados contravariantes

$$U'^m = \frac{\partial q'_m}{\partial q_n} U^n. \quad (6.19)$$

Um exemplo de vetor contravariante é a diferencial de coordenadas

$$dq'^m = \frac{\partial q'_m}{\partial q_n} dq^n. \quad (6.20)$$

O índice embaixo indica que os vetores se transformam de forma covariante e os índices em cima indicam que os vetores se transformam de forma contravariantes. A generalização para um tensor é simples, por exemplo, para um tensor contravariante, encontra-se,

$$A'^{mn} = \frac{\partial q'_m}{\partial q_l} \frac{\partial q'_n}{\partial q_k} A^{lk} \quad (6.21)$$

enquanto A_{mn} é covariante se,

$$A'_{mn} = \frac{\partial q_l}{\partial q'_m} \frac{\partial q_k}{\partial q'_n} A_{lk}. \quad (6.22)$$

As equações (6.17) e (6.19) são transformações de coordenadas correspondentes às utilizadas por Hess no capítulo anterior, as equações (5.40) e (5.41), para criar uma regra de transformação do tensor de stress isotrópico para o anisotrópico. Estas relações também serão utilizadas no último capítulo, no desenvolvimento do modelo proposto neste trabalho.

No caso da conexão afim Γ_l^{mn} , definida na equação (6.14), onde $x_\alpha(q)$ refere-se ao sistema local de coordenadas Euclidiano, a regra de transformação de um sistema de coordenada q_m para outro sistema de coordenada q'_m , é obtida utilizando as regras de transformação descritas acima,

$$\begin{aligned} \Gamma_l^{mn} &= \frac{\partial^2 x_\alpha}{\partial q'_m \partial q'_n} \frac{\partial q'_l}{\partial x_\alpha} \\ &= \frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial q'_m} \left(\frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \frac{\partial x_\alpha}{\partial q_s} \right) \\ &= \frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\partial^2 q_s}{\partial q'_m \partial q'_n} \frac{\partial x_\alpha}{\partial q_s} + \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \frac{\partial q_t}{\partial q'_n} \frac{\partial^2 x_\alpha}{\partial q_s \partial q_t} \right), \end{aligned} \quad (6.23)$$

comparando com a equação (6.14), resulta

$$\Gamma_l^{mn} = \frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial^2 q_r}{\partial q'_m \partial q'_n} + \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial q_t}{\partial q'_n} \Gamma_r^{ts}. \quad (6.24)$$

O segundo termo a direita da igualdade é o que se esperaria caso Γ_l^{mn} fosse um tensor, o primeiro termo não-homogêneo é que impede de ser um tensor.

Através da análise tensorial pode-se obter uma relação simples entre Γ_l^{mn} e g^{rs} , percebe-se que

$$\begin{aligned} \frac{\partial g^{mn}}{\partial q'_k} &= \frac{\partial}{\partial q'_k} \left(g^{rs} \frac{\partial q_r}{\partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \right) \\ &= \frac{\partial g^{rs}}{\partial q_t} \frac{\partial q_t}{\partial q'_k} \frac{\partial q_r}{\partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} + g^{rs} \frac{\partial^2 q_r}{\partial q'_k \partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} + g^{rs} \frac{\partial q_r}{\partial q'_m} \frac{\partial^2 q_s}{\partial q'_k \partial q'_n} \end{aligned} \quad (6.25)$$

portanto,

$$\frac{\partial g'^{kn}}{\partial q'_m} + \frac{\partial g'^{mk}}{\partial q'_n} - \frac{\partial g'^{mn}}{\partial q'_k} = \frac{\partial q_t}{\partial q'_k} \frac{\partial q_r}{\partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \left(\frac{\partial g^{ts}}{\partial q_r} + \frac{\partial g^{rt}}{\partial q_s} - \frac{\partial g^{rs}}{\partial q_t} \right) + 2g^{rs} \frac{\partial q_s}{\partial q'_k} \frac{\partial q_r}{\partial q'_m \partial q'_n}. \quad (6.26)$$

Da qual, pode-se definir a quantidade chamada de símbolo de Christoffel,

$$\{l^{mn}\} \equiv \frac{1}{2} g^{lk} \left(\frac{\partial g^{kn}}{\partial q_m} + \frac{\partial g^{km}}{\partial q_n} - \frac{\partial g^{mn}}{\partial q_k} \right), \quad (6.27)$$

que obedece a regra de transformação a seguir:

$$\{l^{mn}\}' = \frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial q_t}{\partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \{l^{mn}\} + \frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial^2 q_r}{\partial q'_m \partial q'_n} \quad (6.28)$$

Então, subtraindo a conexão Γ_l^{mn} de $\{l^{mn}\}$, e realizando a transformação, encontra-se,

$$(\Gamma_l^{mn} - \{l^{mn}\})' = \frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial q_t}{\partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} (\Gamma_r^{ts} - \{r^{ts}\}). \quad (6.29)$$

na qual nota-se claramente que a expressão, $(\Gamma_l^{mn} - \{l^{mn}\})$, comporta-se como um tensor.

Partindo da equação acima é possível encontrar a relação entre a conexão e a métrica, do ponto de vista geométrico [29], existe um sistema de coordenadas especial $x^a(q)$ no qual, num dado ponto P, pode se considerar localmente qualquer curva como uma reta. Neste sistema a solução da equação (6.13) é linear, conseqüentemente Γ_l^{mn} deve ser nulo para que se reduza a uma equação linear. Também neste sistema, como a métrica é igual à identidade, suas derivadas são nulas. Assim, Γ_l^{mn} e $\{l^{mn}\}$ são nulos, logo a diferença entre as duas quantidades também são. Como $(\Gamma_l^{mn} - \{l^{mn}\})$ comporta-se como um tensor e levando em consideração que a nulidade de um tensor é um invariante por transformação de coordenadas, então $(\Gamma_l^{mn} - \{l^{mn}\})$ será nulo em qualquer referencial.

Das duas condições apresentadas acima, encontra-se

$$\Gamma_l^{mn} = \{l^{mn}\} = \frac{1}{2} g_{lk} \left(\frac{\partial g^{kn}}{\partial q_m} + \frac{\partial g^{km}}{\partial q_n} - \frac{\partial g^{mn}}{\partial q_k} \right). \quad (6.30)$$

É útil ter à disposição uma fórmula alternativa para o termo não-homogêneo da conexão afim Γ_l^{mn} . Ao diferenciar a identidade

$$\frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial q'_n} = \delta_n^l, \quad (6.31)$$

com relação a q'^m encontra-se de imediato que

$$\frac{\partial q'_l}{\partial q_r} \frac{\partial^2 q_r}{\partial q'_m \partial q'_n} = \frac{\partial q_r}{\partial q'_n} \frac{\partial q_s}{\partial q'_m} \frac{\partial^2 q'_l}{\partial q_s \partial q_r}. \quad (6.32)$$

Portanto pode-se escrever a equação (6. 24) na forma:

$$\Gamma_l'^{mn} = \frac{\partial q'_1}{\partial q_r} \frac{\partial q_s}{\partial q'_m} \frac{\partial q_t}{\partial q'_n} \Gamma_r^{ts} - \frac{\partial q_r}{\partial q'_n} \frac{\partial q_s}{\partial q'_m} \frac{\partial^2 q'_1}{\partial q_s \partial q_r}. \quad (6.33)$$

A equação acima será usada para obter a derivada covariante, pois é fácil verificar que a derivada de um tensor não resulta em outro tensor. Um exemplo pode ser obtido ao diferenciar um vetor contravariante U_r , cuja lei de transformação é:

$$U'_m = \frac{\partial q'_m}{\partial q_r} U_r. \quad (6.34)$$

Realizando tal procedimento surge:

$$\frac{\partial U'_m}{\partial q'_n} = \frac{\partial q'_m}{\partial q_r} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \frac{\partial U_m}{\partial q_s} + \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \frac{\partial^2 q'_m}{\partial q_s \partial q_r} U_r, \quad (6.35)$$

na qual aparece um termo não-homogêneo que impede a equação de ser um tensor. Se a derivada $\partial U'_m / \partial q'_n$ fosse um tensor, apenas o primeiro termo à direita da igualdade deveria existir. Entretanto é possível encontrar uma solução para o problema, combinando a equação (6.33) com o vetor contravariante U_r :

$$\Gamma_l'^{mn} U'_n = \left(\frac{\partial q'_1}{\partial q_r} \frac{\partial q_t}{\partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \Gamma_r^{ts} - \frac{\partial^2 q'_1}{\partial q_s \partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial q'_m} \frac{\partial q_s}{\partial q'_n} \right) \frac{\partial q'_n}{\partial q_h} U_h = \frac{\partial q'_1}{\partial q_r} \frac{\partial q_t}{\partial q'_m} \Gamma_r^{ts} U_s - \frac{\partial^2 q'_1}{\partial q_s \partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial q'_m} U_s. \quad (6.36)$$

Adicionando-se (6.35) com (6.36), consegue-se eliminar o termo abjeto, formando-se:

$$\frac{\partial U'_1}{\partial q'_m} + \Gamma_l'^{mn} U'_n = \frac{\partial q'_1}{\partial q_r} \frac{\partial q_t}{\partial q'_m} \left(\frac{\partial U_r}{\partial q_t} + \Gamma_r^{ts} U_s \right), \quad (6.37)$$

que conduz à definição de derivada covariante:

$$U_{l;}^m = \frac{\partial U_l^m}{\partial q_r} + \Gamma_l^{ms} U_s. \quad (6.38)$$

Esta relação obedece às regras de transformação dos tensores:

$$U_{l;}^m = \frac{\partial q'_1}{\partial q_r} \frac{\partial q_t}{\partial q'_m} U_r^t \quad (6.39)$$

Também é possível definir uma derivada covariante de um tensor covariante V^r , utilizando a forma (6.24) da transformação de Γ_l^{mn} ao invés da forma (6.33). Por causa disso, há uma troca de sinais e chega-se ao resultado:

$$V^{n;r} \equiv \frac{\partial V^n}{\partial q_r} - \Gamma_s^{nr} V_s, \quad (6.40)$$

que se transforma da maneira esperada

$$V'^{k;l} = \frac{\partial q_n}{\partial q'^k} \frac{\partial q_r}{\partial q'_l} V^{n;r}. \quad (6.41)$$

A derivada covariante, em um referencial em que Γ_l^{mn} se anule localmente, reduz-se a derivada usual. Quando um tensor $T(s)$ é definido apenas ao longo de uma curva $q_m(s)$, não existe sentido em tomar a derivada covariante em relação a q_n , visto que ele não ocorre em todo o espaço. Porém, consegue-se definir a derivada covariante sobre a curva em relação ao invariante s que parametriza-a.

Considerando primeiramente um vetor contravariante $A_n(s)$, cuja regra de transformação é:

$$A'_m(s) = \frac{\partial q'_m}{\partial q_n} A_n(s). \quad (6.42)$$

Deve-se atentar para que a derivada parcial $\frac{\partial q'_m}{\partial q_n}$ seja resolvida sobre a curva $q_m(s)$. Por causa disso, ela torna-se independente de s . Conseqüentemente ao diferenciar com relação a s encontra-se dois termos:

$$\frac{\partial A'_m}{\partial s} = \frac{\partial q'_m}{\partial q_n} \frac{\partial A_n}{\partial s} + \frac{\partial^2 q'_m}{\partial q_m \partial q_l} \frac{\partial q_l}{\partial s} A_n(s). \quad (6.43)$$

A derivada mista que aqui aparece, é a mesma que ocorre na transformação de Γ_l^{mn} sugere a definição da derivada covariante ao longo da curva $q_m(s)$:

$$\frac{DA_m}{ds} = \frac{dA_m}{ds} + \Gamma_m^{nl} \frac{dq_l}{ds} A_n. \quad (6.44)$$

As equações (6.33), (6.42) e (6.43) mostram que esse objeto é um vetor:

$$\frac{DA'_m}{ds} = \frac{\partial q'_m}{\partial q_n} \frac{DA_n}{ds}. \quad (6.45)$$

As mesmas considerações conduzem à definição da derivada covariante de um vetor covariante $B^n(s)$ ao longo de uma curva $q_m(s)$.

$$\frac{DB_m}{ds} = \frac{dB^m}{ds} - \Gamma_n^{ml} \frac{dq_l}{ds} B^n. \quad (6.46)$$

Do mesmo modo, a derivada covariante de um tensor geral $T(s)$ ao longo de uma curva $q_m(s)$ é definida pela adição a $\frac{dT}{ds}$ de termos tais como os da equação (6.44) para índices superiores, e pela subtração de termos como os da equação (6.46) para os índices inferiores. Por exemplo:

$$\frac{DT_m^n}{ds} \equiv \frac{dT_m^n}{ds} + \Gamma_m^{rl} \frac{dq_l}{ds} T_r^n - \Gamma_r^{nl} \frac{dq_l}{ds} T_m^n, \quad (6.47)$$

que segue a regra de transformação de tensores:

$$\frac{DT_m'^n}{ds} = \frac{\partial q'_m}{\partial q_r} \frac{\partial q_m}{\partial q'_n} \frac{DT_r^s}{ds}. \quad (6.48)$$

Supondo o caso em que um vetor, percorrendo uma curva em $q_m(s)$, seja constante ao longo de s se visto do referencial plano local $x_\alpha(q)$. Isso ocorre, por exemplo, com o vetor tangente à curva. Nesse caso particular a conexão afim, assim como a derivada, se anula, de forma que:

$$\frac{DA_m}{ds} = 0. \quad (6.49)$$

Como já foi dito, a nulidade de um tensor é um invariante por transformações de coordenadas, de modo que essa quantidade continuará sendo zero em qualquer outro referencial mais geral. Assim, descobre-se que o vetor $A_n(s)$ sujeito à equação diferencial de primeira ordem:

$$\frac{dA_m}{ds} = -\Gamma_m^{nl} \frac{dq_l}{ds} A_n, \quad (6.50)$$

que define A_n para todo s , dado $A_n(0)$. Diz-se que um vetor $A_n(s)$, assim descrito ao longo de uma curva $q_m(s)$, foi definido por transporte paralelo.

Agora torna-se patente o significado da conexão afim. Ela conecta os elementos no espaço afim, transmitindo a cada um deles, em cada ponto, os efeitos da geometria da superfície. De modo que para se comparar a variação de um objeto matemático ao longo do espaço deve-se descontar as alterações geradas pela curvatura do espaço. Essa é a função da conexão afim na derivada covariante.

6.2 TENSOR DE TORÇÃO

A torção é um tensor de terceira ordem anti-simétrico nos primeiros dois índices, resultante da parte anti-simétrica da conexão afim [28],

$$Q_{\alpha\beta}^{\mu} = \Gamma_{[\alpha\beta]}^{\mu} = \frac{1}{2} (\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu} - \Gamma_{\beta\alpha}^{\mu}). \quad (6.51)$$

Considere uma variedade diferenciável com tensor métrico $g_{\mu\nu}(x)$ que fornece uma distância infinitesimal entre dois pontos próximos com coordenadas x^{μ} e $x^{\mu} + dx^{\mu}$, na forma,

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^{\mu} dx^{\nu}. \quad (6.52)$$

Em sistemas curvilíneos as componentes de vetores submetidos a um transporte paralelo são em geral alteradas, diferentemente do sistema cartesiano. Desta forma se A^{μ} são as componentes do vetor em x^{μ} , e $A^{\mu} + dA^{\mu}$ são as componentes em $x^{\mu} + dx^{\mu}$, o transporte paralelo de A^{μ} partindo de x^{μ} para $x^{\mu} + dx^{\mu}$ produz uma variação de suas componentes, (δA^{μ}) . Isto resulta que, depois do deslocamento, a diferença DA^{μ} entre os dois vetores é dado por,

$$DA^{\mu} = dA^{\mu} - \delta A^{\mu}. \quad (6.53)$$

Considerando que δA^{μ} depende do deslocamento infinitesimal dx^{μ} e também é linear nas componentes de A^{μ} , pode-se escrever,

$$\delta A^{\mu} = -\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu} A^{\beta} dx^{\alpha}, \quad (6.54)$$

na qual $\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu}$ são os coeficientes da conexão afim. A equação acima define a variação infinitesimal do vetor, A^{μ} , sobre deslocamento paralelo de x^{μ} para $x^{\mu} + dx^{\mu}$. Então para a diferença, $dA^{\mu} - \delta A^{\mu}$,

$$dA^{\mu} - \delta A^{\mu} = \partial_{\alpha} A^{\mu} dx^{\alpha} + \Gamma_{\alpha\beta}^{\mu} A^{\beta} dx^{\alpha} \quad (6.55)$$

Como dito anteriormente, a conexão descreve o transporte de um vetor no espaço afim, a parte simétrica da conexão descreve um espaço com curvatura, por exemplo, o espaço na relatividade geral, e a parte anti-simétrica descreve uma torção. A torção está relacionada com translação de vetores, como a curvatura está relacionada com rotações. Ver Figura 6-2.

Porém, o interesse é explicar o significado geométrico da parte anti-simétrica da conexão, a torção. Quando um vetor é deslocado ao longo de um caminho infinitesimal-

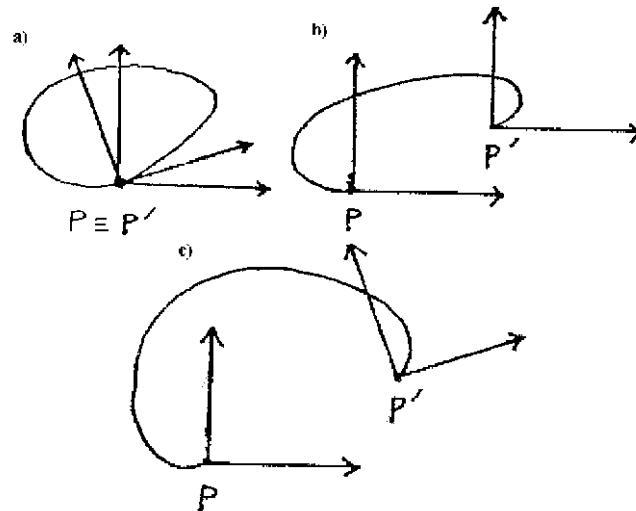


Figura 6-2 – Representação de um percurso infinitesimal fechado em um espaço plano tangente a uma variedade com a) rotação (curvatura), b) translação (torção) e c) ambos.

mal em uma variedade de Riemann-Cartan, Figura 6-3, o contorno fechado $(P, A_1, A_2, A_3, \text{ e } P)$ em um espaço não plano, em geral não é fechado em um espaço plano, (P, B_1, B_2, B_3) , tangente ao ponto P .

Outro exemplo de uma variedade com torção é dada na Figura 6-4, considerando o paralelogramo infinitesimal $PACB$ em um espaço tangente E , definindo $\overline{PA} = dx'$ e $\overline{PB} = dx''$, realiza-se o deslocamento dx' ao longo de dx'' , encontra-se Outro exemplo de uma variedade com torção é dada na Figura 6-4, considerando o paralelogramo infinitesimal $PACB$ em um espaço tangente E , definindo $\overline{PA} = dx'$ e $\overline{PB} = dx''$, realiza-se o deslocamento dx' ao longo de dx'' ,

$$\delta(dx'^{\mu}) = -\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu} dx'^{\beta} dx''^{\alpha}, \quad (6.57)$$

encontra-se enquanto que para um deslocamento de dx'' ao longo dx'

$$\delta(dx''^{\mu}) = -\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu} dx''^{\beta} dx'^{\alpha} \quad (6.58)$$

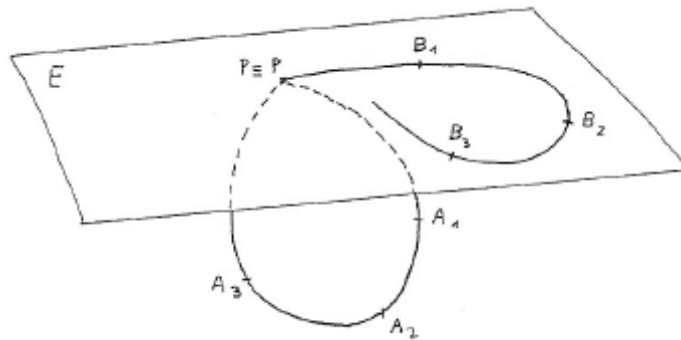


Figura 6-3 – Representação de um contorno fechado em uma variedade não plana e aberto em um espaço plano

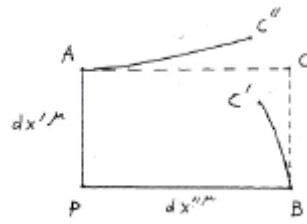


Figura 6-4 – Representação dos efeitos sobre um caminho fechado quando observados de uma variedade com torção

Subtraindo as duas equações

$$\begin{aligned}
 \delta(dx'^{\mu}) - \delta(dx''^{\mu}) &= -\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu} (dx'^{\beta} dx''^{\alpha} - dx'^{\alpha} dx''^{\beta}) & (6.59) \\
 &= -(\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu} - \Gamma_{\beta\alpha}^{\mu}) dx'^{\beta} dx''^{\alpha} \\
 &= -2Q_{\alpha\beta}^{\mu} dx'^{\beta} dx''^{\alpha}
 \end{aligned}$$

Na presença da torção, $Q_{\alpha\beta}^{\mu} \neq 0$, os pontos C' , C'' e C não são coincidentes e o paralelogramo não é fechado.

CAPÍTULO 7

7 CONSTRUÇÃO DA MÉTRICA PARA UM CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO

A métrica será construída em função de quantidades bem definidas, como o parâmetro de ordem e as dimensões da molécula nemática. O parâmetro de ordem adequado pode ser obtido em função da matriz que caracteriza a forma da interação das moléculas nemáticas na transição de fase, isto é, a mudança da forma esférica para a elipsoidal.

7.1 PARÂMETRO DE ORDEM ELIPSOIDAL

Um elipsóide pode ser descrito em um sistema de coordenada local pela expressão [10],

$$\frac{x_1^2}{a^2} + \frac{x_2^2}{b^2} + \frac{x_3^2}{b^2} = 1, \quad (7.1)$$

na qual os comprimentos dos eixos são dados respectivamente por $\{a, b, b\}$, sendo que cada um deles apontam para as direções dadas pelos vetores ortonormais, $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ na forma de matriz dados por,

$$\begin{aligned} \vec{e}_x &= (1, 0, 0) \\ \vec{e}_y &= (0, 1, 0) \\ \vec{e}_z &= (0, 0, 1), \end{aligned} \quad (7.2)$$

sendo x_1, x_2 e x_3 as coordenadas ao longo dos versões. Em uma forma compacta, este elipsóide pode ser escrito como $E_{ij}^d x^i x^j = 1$, na qual,

$$E_{ij}^d = \begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{b^2} \end{pmatrix}. \quad (7.3)$$

esta matriz diagonalizada caracteriza o elipsóide, o qual é completamente caracterizado pelos autovalores,

$$\left\{ \frac{1}{a^2}, \frac{1}{b^2}, \frac{1}{b^2} \right\} \quad (7.4)$$

e autovetores dados na equação (7.2). O índice d em E_{ij}^d é usado para indicar que a matriz esta na forma diagonal.

Para generalizar, define-se a matriz E_{ij} que representa um elipsóide uniaxial arbitrário, com os mesmos valores dos semi eixos, que podem ser obtidos através da matriz diagonal girando os três principais eixos ortogonais unitários, $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$, para um novo conjunto de vetores ortogonais unitários, $\{\vec{p}, \vec{q}, \vec{r}\}$. Após a rotação, E_{ij} assume a forma,

$$E_{ij} = \frac{1}{a^2} p_i p_j + \frac{1}{b^2} q_i q_j + \frac{1}{b^2} r_i r_j. \quad (7.5)$$

Usando as relações de ortogonalidade entre \vec{p}, \vec{q} e \vec{r} , pode se determinar os autove-tores e autovalores da matriz E , dados por,

$$E_{ij} p^j = \frac{1}{a^2} p_i, \quad E_{ij} q^j = \frac{1}{b^2} q_i, \quad E_{ij} r^j = \frac{1}{b^2} r_i, \quad (7.6)$$

na qual, \vec{p} , \vec{q} e \vec{r} , são os autovetores normalizados e $\left\{\frac{1}{a^2}, \frac{1}{b^2}, \frac{1}{b^2}\right\}$ são os autovalores de E . Os autovetores estão vinculados pela expressão,

$$p_i p_j + q_i q_j + r_i r_j = \delta_{ij}. \quad (7.7)$$

Combinando a equação acima com a equação (7.6), encontra-se,

$$E_{ij} = \frac{1}{a^2} p_i p_j + \frac{1}{b^2} (\delta_{ij} - p_i p_j) \quad (7.8)$$

$$= \frac{1}{1-e} \{\delta_{ij} - e p_i p_j\}, \quad (7.9)$$

na qual

$$e = 1 - b^2. \quad (7.10)$$

A quantidade e representa a excentricidade do elipsóide e \vec{p} representa o eixo de simetria de um elipsóide uniaxial. O valor do semi-eixo maior e foi fixado no valor de $a = 1$, pois o eixo maior do elipsóide é normalizado para uma esfera de $r = 1$. Desta forma na equação (7.8), a matriz E_{ij} descreve a transformação de um elipsóide em uma esfera de raio unitário, neste caso $b = 1$ e a excentricidade será nula.

A anisotropia encontrada nos parâmetros reológicos pode ser interpretada como uma deformação induzida pelo meio nemático sobre as superfícies equipotenciais não esféricas. Conseqüentemente, esta anisotropia pode ser quantificada medindo o quanto este elipsóide difere da esfera equivalente. Para determinar essa expressão imagina-se uma esfera,

$$S_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{r^2}, \quad (7.11)$$

de raio

$$= \frac{1}{3} Tr(E) = \frac{1}{1-e} \left(1 - \frac{e}{3}\right). \quad (7.12)$$

Se E é a matriz característica do elipsóide, a deformação elipsoidal ΔE , pode ser definida através da diferença entre o elipsóide e a esfera equivalente,

$$\Delta E_{ij} = E_{ij} - S_{ij} = E_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} Tr(E). \quad (7.13)$$

Usando a equação (7.9) e a equação (7.12), encontra-se,

$$\Delta E_{ij} = \frac{e}{1-e} \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} - p_i p_j \right) \quad (7.14)$$

A deformação elipsoidal ΔE , é determinada pelo produto de dois termos distintos,

$$\frac{e}{1-e} \quad (7.15)$$

e

$$Q_{ij}^E = \frac{1}{3} \delta_{ij} - p_i p_j. \quad (7.16)$$

O termo acima representa a componente anisotrópica da deformação. Esta expressão é semelhante ao tensor momento de quadrupólo [30] e formalmente similar a expressão do parâmetro de ordem tensorial dos cristais líquidos nemáticos. Realmente, como estabelecido por de Gennes [1], o parâmetro de ordem pode ser medido a partir da diferença entre a parte anisotrópica e isotrópica de uma quantidade física. Justamente este procedimento foi realizado na equação (7.14). Nesta equação, a excentricidade, e , fornece uma relação entre os eixos maior e menor do elipsóide. Excentricidades diferentes correspondem a formas

moleculares diferentes; quando $e < 0$, resulta em $b > 1$, que descreve uma fase discótica, por outro lado, quando $e > 0$, resulta em $b < 1$, que descreve a fase calamitica.

Utilizando as equações (7.5) e (7.13), pode-se escrever a matriz elipsoidal na forma a seguir,

$$\begin{aligned} E_{ij} &= S_{ij} + \frac{e}{b^2} Q_{ij}^E \\ &= \frac{1}{1-e} \left\{ \left(1 - \frac{e}{3}\right) \delta_{ij} + e Q_{ij}^E \right\}, \end{aligned} \quad (7.17)$$

na qual o primeiro termo corresponde a forma esférica (isotrópica) de E_{ij} , e o segundo termo descreve a deformação da forma esférica. Como descrito por Hess e explicado acima, a aproximação da conexão afim pode ser realizada deformando um potencial de interação esférica até o ponto na qual assume a forma elipsoidal de um domínio nemático. Então, cada desvio é descrito por um termo que é estruturalmente igual ao tensor parâmetro de ordem. A métrica g_{ij} será construída de forma semelhante a matriz E_{ij} , constituída de uma parte isotrópica, proporcional a δ_{ij} , e uma parte anisotrópica, proporcional a Q_{ij}^E

7.1.1 Termodinâmica na Métrica

O texto acima mostra que a matriz E_{ij} , que caracteriza um elipsóide, diferencia-se de uma esfera por um termo tensorial, Q_{ij}^E , o qual é formalmente idêntico ao parâmetro de ordem nemático, Q_{ij} . É importante ressaltar que esta semelhança se restringe a forma da expressão matemática, conceitualmente são quantidades diferentes, por esta razão introduziu-se o sobrescrito E em Q_{ij}^E . O objetivo desta seção é mostrar que as igualdades formais podem ser aprimoradas até o ponto na qual ambos os conceitos tornam-se idênticos, obtendo-se a métrica dependente da temperatura. Este extraordinário resultado é a essência da aproximação de Hess e a motivação física pode ser facilmente entendida: para temperaturas maiores que o ponto de transição de fase NI o líquido nemático é isotrópico e todas as

direções são equivalentes, para temperaturas menores do que o ponto de transição NI o líquido torna-se anisotrópico e, em cada ponto, muitas propriedades físicas adquirem uma direção privilegiada. Então, deste ponto de vista, espera-se que uma métrica dependente da temperatura possa ser construída. Inicia-se este estudo considerando alguns princípios do significado físico do parâmetro de ordem microscópico, e na seqüência, usam-se estes para a construção do parâmetro de ordem macroscópico. No próximo passo, especialmente na equação (7.18), a distinção entre parâmetro de ordem microscópico e macroscópico será estudado, seguindo a abordagem usual [1] para facilitar a compreensão do raciocínio

A anisotropia dos materiais líquida cristalinos pode ser observada em dois níveis distintos, macroscópica e microscopicamente. As medidas termodinâmicas são feitas macroscopicamente, mas possuem origem microscópica. As moléculas de um cristal líquido ou micelas, possuem uma anisotropia microscópica intrínseca que podem ou não serem observadas macroscopicamente, dependendo da temperatura. Para diferenciar entre a natureza macroscópica e microscópica de Q_{ij} , utiliza-se um sinal circunflexo sobre o diretor \mathbf{n} quando denota uma quantidade microscópica. Então, $Q_{ij}(\hat{\mathbf{n}})$ significa que $\hat{\mathbf{n}}$ é uma variável microscópica aleatória e o parâmetro de ordem associado é um parâmetro de ordem microscópico. Por outro lado, sem o sinal circunflexo sobre \mathbf{n} , $Q_{ij}(\mathbf{n})$ significa que \mathbf{n} e o parâmetro de ordem são variáveis macroscópicas. A conexão entre estas duas quantidades é estabelecida admitindo que a variável aleatória $\hat{\mathbf{n}}$ oscile rápido o suficiente para que quando calculado a média de $Q_{ij}(\hat{\mathbf{n}})$ no tempo e nas vizinhanças de um ponto encontra-se o parâmetro de ordem macroscópico $Q_{ij}(\mathbf{n})$, na qual a anisotropia uniaxial macroscópica pode ser medida, em termos matemáticos [1],

$$\langle Q_{ij}(\hat{\mathbf{n}}) \rangle = S Q_{ij}(\mathbf{n}), \quad (7.18)$$

Onde $\langle x \rangle$ significa a média estatística sobre a variável x . Como dito acima S fornece a intensidade na qual as oscilações aleatórias fazem a anisotropia microscópica ser observadas em uma escala macroscópica. Para obter o resultado acima é suficiente multiplicar o lado esquerdo da expressão acima pelo parâmetro de ordem macroscópico, $Q_j(\mathbf{n})$, e aplicar o traço na expressão resultante,

$$Q^{ji}(n) \langle Q_{ij}(\hat{n}) \rangle = S Q^{ji}(n) Q_{ij}(n) \quad (7.19)$$

para obter,

$$S = \frac{3}{2} \left(-\frac{1}{3} + \langle (\hat{n} \cdot n)^2 \rangle \right), \quad (7.20)$$

que é a definição do parâmetro de ordem escalar [1].

Considerando que o potencial de interação entre cada molécula de uma amostra nemática possui uma superfície equipotencial que pode ser representada pela matriz Q_{ij}^E . Supondo que esta idéia pode ser estendida para a vizinhança de um ponto, para um grande número de moléculas, pode-se considerar, em analogia exata com a equação (7.18), que cada aglomerado pode estar, ou não, alinhado, gerando ou não, uma fase nemática. A representação do resultado macroscópico deste alinhamento microscópico pode ser feito através da matriz Q_g , assumindo que esta satisfaz a mesma relação do parâmetro de ordem microscópico,

$$\langle Q_{ij}^E(\hat{n}) \rangle = S Q_{ij}(n) \quad (7.21)$$

isto significa que a anisotropia microscópica de cada molécula nemática está acoplada com sua vizinhança, com o eixo longo de cada molécula oscilando ao longo da mesma direção, gerando a fase nemática. Uma importante consequência do raciocínio acima é que ele fornece resultados macroscópicos para a anisotropia elipsoidal microscópica de cada molécula nemática. Como Q_{ij}^E aparece na definição de E_{ij} , a equação (7.17) revela que a matriz elipsoidal também possui uma interpretação macroscópica. Atribuindo significado a Q_{ij}^E , deve se fazer o mesmo a $\langle E_{ij} \rangle$. Tal matriz mede a passagem da simetria isotrópica macroscópica, representado pelo termo δ_{ij} , para a simetria macroscópica elipsoidal da fase nemática. Então a anisotropia é determinada através da métrica macroscópica g_{ij} . Dada por, $g_{ij} = N \langle E_{ij} \rangle$. Utilizando as equações anteriores

$$\begin{aligned}
g_{ij} &= N \left\{ \frac{1}{3} \text{Tr}(E) \delta_{ij} + \frac{e}{1-e} \langle Q_{ij}^E(\hat{n}) \rangle \right\} \\
&= \frac{N}{1-e} \left\{ \left(1 - \frac{e}{3}\right) \delta_{ij} + eSQ_{ij}(n) \right\}
\end{aligned} \tag{7.22}$$

onde N é a constante de normalização introduzida para garantir a normalização do diretor.

Utilizando a condição de normalização,

$$g_{ij}g^{lk} = \delta_i^k,$$

definida no capítulo anterior, encontra-se o valor de N , de forma que a métrica covariante e contravariante é dada por,

$$g^{ij} = \frac{1}{(3 - e(S - 1))} \{ (3 - e(S + 1)) \delta^{ij} + 3eSQ^{ij}(n) \}$$

e

$$g_{ij} = \frac{1}{(3 - e(1 + 2S))} \{ (3 - e) \delta^{ij} + 3eSQ_{ij}(n) \}.$$

Estas equações pressupõem que a métrica é induzida pela anisotropia elipsoidal dependente do parâmetro de ordem escalar S e, portanto, esta quantidade é macroscópica e determinada pela temperatura nemática. Na fase isotrópica ($S = 0$) a métrica é esférica e as medidas macroscópicas são isotrópicas. Quando a temperatura é reduzida, a transição de fase isotrópica nemática cria um S não nulo, induzindo uma anisotropia macroscópica. É importante observar que a métrica descrita tem como objetivo descrever a aproximação da conexão afim de Hess, sendo um efeito termodinâmico induzido pela anisotropia da fase nemática. Isto não significa, por exemplo, que a métrica real do espaço físico onde o fenômeno ocorre foi alterada.

CAPÍTULO 7

7 GEOMETRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS SOBRE CISALHAMENTO

Uma idéia aparentemente simples é atribuir a origem da anisotropia nemática à forma microscópica das moléculas constituintes dos cristais líquidos como fonte da anisotropia observada na escala macroscópica [3]. A partir destas observações, Hess e Balls (HB) [3, 8] assumem que se imaginássemos uma maneira na qual as moléculas destes líquidos pudessem ser continuamente deformadas, até o ponto na qual elas tornassem esféricas, seria possível observar a redução correspondente da anisotropia macroscópica, até seu desaparecimento completo. Inversamente, se moléculas consideradas esféricas, de um líquido isotrópico, pudessem ser deformadas até assumir a forma elipsoidal de uma molécula nemática idealizada, as propriedades físicas macroscópicas poderiam se transformar nas observadas em um CLN. Originalmente, a hipótese da transformação conforme de HB foi aplicada ao estudo da viscosidade de líquidos perfeitamente orientados e depois generalizada para a fase nemática dos CLNs [3]. Mas na hipótese de HB, não são as moléculas que mudam de forma, mas é a simetria da interação esférica de um líquido isotrópico que pode ser transformada em uma interação elipsoidal de moléculas nemáticas (e vice-versa) e as conseqüências macroscópicas destas transformações podem ser comparadas com os dados experimentais dos CLNs.

Usando a aproximação de HB, demonstra-se que a viscosidade de líquidos anisotrópicos pode ser escrita em termos da viscosidade de líquidos isotrópicos. Não obstante, esta idéia produz uma excelente explicação para a anisotropia nemática [8], no entanto o resultado atual necessita de melhorias para explicar completamente os dados experimentais [31, 10]. Como será mostrada à frente, a comparação dos resultados da teoria de HB com os dados experimentais indica que alguns aspectos fundamentais dos fenômenos de viscosidade devem ser inclusos na transformação conforme de HB. Neste capítulo, será mostrado que os resultados negativos não são provenientes dos pressupostos do modelo de HB, mas ao invés disto, são conseqüências da geometria utilizada na descrição do diretor dos cristais líquidos sobre cisalhamento. Será mostrado que a aproximação de HB somente torna-se equivalente ao modelo de Leslie se for considerado que sobre o cisalhamento, a configuração do diretor adquire uma propriedade característica de superfícies, a torção [28]. Este conceito é usual em muitas áreas da física, principalmente àquelas que fazem uso da Geometria Diferencial [28, 29], mas não é usual em líquidos. Neste contexto, o conceito está

relacionado com o fato de existir uma superfície na qual o caminho pode ser fechado do ponto de vista de um observador e aberto do ponto de vista de outro. No caso de uma amostra nemática submetida a um fluxo com cisalhamento, devido ao gradiente de velocidade do fluido nemático, um caminho que é fechado para um observador no referencial do fluido, não é fechado para um observador no laboratório.

8.1 OS COEFICIENTES DE LESLIE A PARTIR DA TRANSFORMAÇÃO DE HESS E BAALSS

8.1.1 Transformação Conforme

De acordo com o modelo de HB, abordado no capítulo 5, a interação entre as moléculas de cristais líquidos podem ser simuladas deformando a geometria da interação entre moléculas hipotéticas esféricas de um líquido isotrópico comum. Em termos matemáticos essa hipótese é descrita considerando que o potencial de interação elipsoidal Φ_E entre as moléculas nemáticas pode ser transformado em um potencial de interação esférico Φ_S , uma vez que o vetor \vec{r} conectando duas partículas é submetido a uma apropriada conexão afim. Ou seja,

$$\Phi_E(r_S) = \Phi_S(r_E). \quad (8.1)$$

Os índices E e S indicam uma simetria elipsoidal e esférica respectivamente. Ou seja, o potencial não esférico, Φ_E , pode ser substituído pelo potencial esférico, Φ_S , se a distância entre dois pontos é dada por uma métrica na qual dois pontos sobre uma superfície equipotencial não esférica permanecem equidistantes do centro do potencial. Como consequência, existe uma transformação afim entre a física de líquidos formados com moléculas esféricas com a física de líquidos com moléculas elipsoidais, e vice-versa. Desta forma, considera-se que a superfície equipotencial de uma molécula idealizada de um líquido isotrópico é dada pela superfície S , cuja coordenada relativa ao ponto central comum é dada por s^i , e a distância ds , do ponto central comum obedece a relação

$$ds^2 = \delta_{ij} ds^i ds^j. \quad (8.2)$$

Enquanto que a distância entre dois pontos na superfície elipsoidal é dada por,

$$ds_E^2 = \delta_{ij} dx^i dx^j. \quad (8.3)$$

Para obter a lei de transformação dada na equação (8.1), os pontos situados ao longo da superfície equipotencial de simetria elipsoidal devem permanecer equidistantes do centro do potencial. Então para o potencial de simetria elipsoidal existe um potencial de simetria esférica associado satisfazendo a regra,

$$ds^2 = ds_E^2. \quad (8.4)$$

Deformando continuamente cada componente s^i da superfície S , de forma que a nova equipotencial será descrita pela superfície elipsoidal E , cujas coordenadas são dadas por x^i e considerando também que a relação entre os sistemas coordenados é descrita através de uma transformação local $\frac{ds^i}{dx^j}$, as componentes infinitesimais destas superfícies são conectadas pelas relações,

$$ds^i = \frac{ds^i}{dx^j} dx^j, \quad \frac{d}{ds^i} = \frac{dx^j}{ds^i} \frac{d}{dx^j}, \quad (8.5)$$

que obedece a regra,

$$\frac{ds^i}{dx^m} \frac{dx^m}{ds^j} = \delta_j^i. \quad (8.6)$$

Então, das equações (8.4) e (8.5), pode-se obter a condição de que a distância efetiva entre os pontos, em um sistema esférico e no sistema deformado permaneçam os mesmos, resultando na expressão abaixo,

$$ds^2 = \delta_{ij} ds^i ds^j = \delta_{ij} \frac{ds^i}{dx^k} \frac{ds^j}{dx^l} dx^k dx^l = g_{kl} dx^k dx^l \quad (8.7)$$

na qual

$$g_{ij} = \delta_{lm} \frac{ds^l}{dx^i} \frac{ds^m}{dx^j}. \quad (8.8)$$

Ou seja, a deformação de um sistema isotrópico para um anisotrópico pode ser realizada introduzindo uma métrica g_{ij} . No capítulo 7, mostrou-se que a dependência das quantidades físicas na fase nemática sobre o parâmetro de ordem S pode ser introduzida nos parâmetros definidos pela métrica g_{ij} . Desta forma a passagem da fase isotrópica para a anisotrópica podem ser compreendidas com o surgimento de uma nova métrica, que, em consequência, deve ser dependente da temperatura. Além disto, quando a fase nemática apresenta uma textura, o campo diretor depende da posição e a métrica não descreve um espaço plano, ela apresenta uma curvatura que descreve a elasticidade dos materiais nemáticos muito bem, [10].

Contudo, da mesma forma que a aproximação original de HB, descrita no capítulo 5, falha na descrição das relações entre os coeficientes de viscosidade nemática [31, 9], esta aproximação apresentada até aqui também não descreve os resultados experimentais. A explicação e demonstração deste fato será o tema da seção seguinte.

8.1.2 Métrica no Modelo de Hess e Baalss

Na aproximação de HB pode-se usar o tensor de stress para descrever um líquido isotrópico hipotético na forma,

$$\sigma_{ij}^S = \eta \partial_i v^k, \quad (8.9)$$

na qual o índice S , esta indicando a simetria esférica.

Para descrever o tensor de stress de um líquido cujas moléculas interagem-se através de um potencial não esférico, cuja deformação é dada pelas relações dx^j/ds^k e ds^l/jdx^l . O tensor é dado por,

$$\sigma_{ij}^E = \eta \frac{ds^l}{dx^i} \frac{dx^j}{ds^k} (\partial_l v^k), \quad (8.10)$$

na qual o índice E , indica a simetria não esférica. De acordo com a métrica obtida no capítulo anterior, para o CLN perfeitamente orientado, o modelo para as transformações de coordenadas são dadas por

$$\begin{aligned} \frac{dx^i}{ds^j} &= a_1 \delta_{ij} + a_2 n_i n_j, \\ \frac{ds^i}{dx^j} &= b_1 \delta_{ij} + b_2 n_i n_j, \end{aligned} \quad (8.11)$$

na qual os parâmetros $\{a_1, a_2, b_1, b_2\}$ dependem da excentricidade do elipsóide (representação da molécula nemática) e a temperatura da amostra.

A deformação das moléculas esféricas de acordo com estas regras não reproduzem os resultados experimentais. A razão é que, há cinco parâmetros livres no conjunto dado nas equações (8.10) e (8.11), $\{\eta, a_1, a_2, b_1, b_2\}$, mas o vínculo dado na equação (8.6), reduz este número para três. Todavia, a viscosidade nemática é descrita por cinco coeficientes independentes. Então, o uso das equações (8.10) e (8.11) implica na existência de duas relações que conectam os coeficientes de Leslie. Usando a equação (8.6), encontram-se as relações entre os coeficientes $\{a_1, b_1, a_2, b_2\}$,

$$\begin{aligned} a_1 b_1 &= 1, \\ a_2 b_1 + a_1 b_2 + a_2 b_2 &= 0. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Substituindo diretamente as equações (8.11) em (8.10), e comparando com a equação (5.9), encontram-se os coeficientes de Leslie,

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \eta a_2 b_2 & (8.13) \\
\alpha_2 &= -\eta a_2 b_1 \\
\alpha_3 &= \eta a_1 b_2 \\
\alpha_4 &= 2\eta a_1 b_1 \\
\alpha_5 &= \eta a_2 b_1 \\
\alpha_6 &= \eta a_1 b_2.
\end{aligned}$$

acordo com estas relações, encontram-se

$$\alpha_6 = \alpha_3 \text{ e } \alpha_5 = -\alpha_2. \quad (8.14)$$

Estas mesmas relações são encontradas nos trabalhos do HB, discutidas no capítulo 5 deste trabalho, especificamente na equação (5.52), para o caso de um ordenamento perfeito ($S = 1$). Usando os coeficientes de Leslie encontrados acima, em termos dos parâmetros escolhidos, os coeficientes de viscosidade são dados por,

$$\begin{aligned}
\eta_1 &= \eta b_1 (a_1 + a_2) & (8.15) \\
\eta_2 &= \eta a_1 (b_1 + b_2), \\
\eta_3 &= \eta a_1 b_1 \\
\alpha_1 &= \eta a_2 b_2, \\
\gamma_1 &= \eta (b_1 a_2 + a_1 b_2).
\end{aligned}$$

Como os graus de liberdade são em número de 3 e são 5 os coeficientes de viscosidade, um cálculo simples mostra que os coeficientes de viscosidade estão conectados pelas relações a seguir,

$$\gamma_1 = \eta_1 + \eta_2 - 2\eta_3 \quad (8.16)$$

e

$$\Pi \equiv \frac{\eta_3 \eta_3}{\eta_1 \eta_2} = 1. \quad (8.17)$$

Se corretas, estas relações poderiam coroar a transformação conforme de HB. Contudo, observa-se nos dados experimentais a seguir, Figura 8-1 e Figura 8-2, um desacordo com relação às equações acima.

A Figura 8-2 mostra que se a relação entre os coeficientes de Miesowicz e γ_1 existe, ela não é dada pela equação (8.16). Da mesma forma, a Figura 8-2 revela que no caso de existir uma relação entre os coeficientes de Miesowicz, a relação não é dada pela equação (8.17).

Na próxima seção será mostrado que uma relação entre os coeficientes de viscosidade de fato existe, mas o modelo acima não é capaz de encontrá-la.

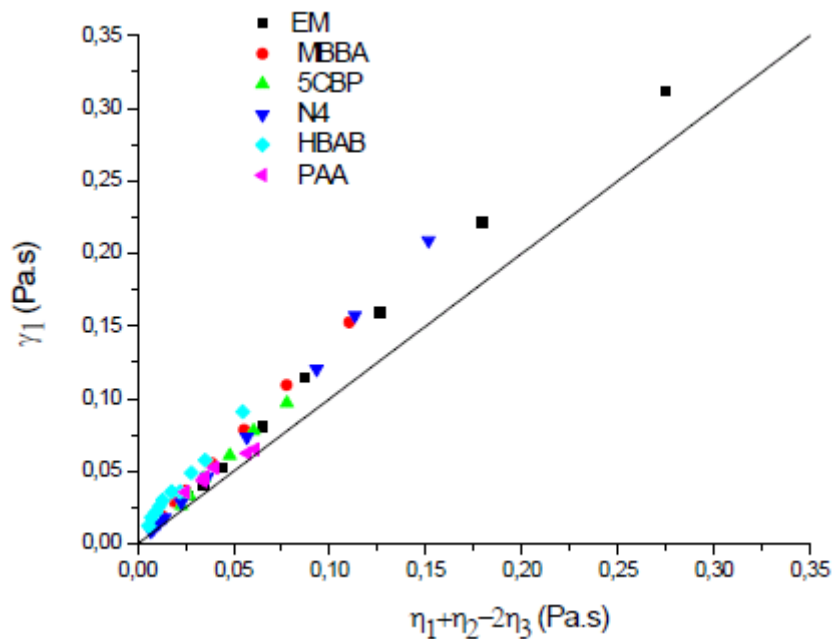


Figura 8-1 – Valores de γ_1 em função de $\eta_1 + \eta_2 - 2\eta_3$. A aplicação do modelo de HB resulta em $\gamma_1 = \eta_1 + \eta_2 - 2\eta_3$. Se os dados experimentais fossem de fato conectados por esta equação, no gráfico, os pontos estariam distribuídos ao longo da reta. Isto não é observado.

8.2 TRANSFORMAÇÃO CONFORME GENERALIZADA

É fato que a transformação conforme, na forma que foi usada na equação (8.11), e na forma usada por HB, não reproduz os dados experimentais de viscosidade. A forma completa do tensor de tensão de Leslie pode ser obtida com o uso da aproximação de HB, levando em conta que o gradiente de velocidade influencia a geometria da superfície descrita pelo diretor, esta superfície, na presença do gradiente de velocidade, adquire uma torção.

O conceito de torção foi discutido no capítulo anterior e para compreender como se aplica em um CLN submetido a cisalhamento, considere uma amostra com o fluido fluindo ao longo da direção \vec{e}_y e com uma variação constante da velocidade na direção \vec{e}_z , o ponto de vista do observador movendo-se de tal forma que inicialmente está em repouso

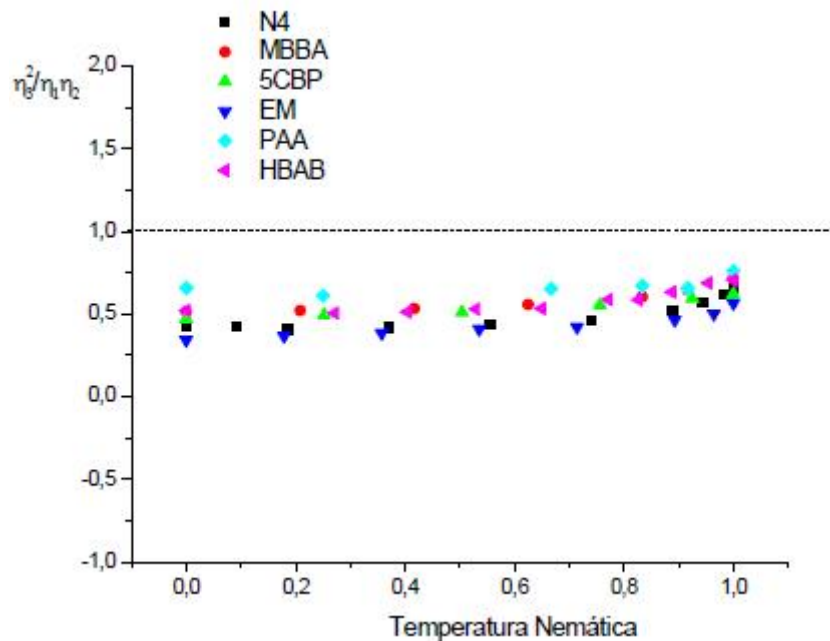


Figura 8-2 – Valores experimentais de $\Pi = \frac{\eta_3^2}{\eta_1 \eta_2}$ em função da temperatura nemática. O modelo de HB resulta em $\Pi = 1$.

em relação ao fluido ao longo da linha L de velocidade constante, como representado na Figura 8-3. O ponto de vista de cada observador, e o padrão da velocidade do fluido está representado na Figura 8-3.

Supondo que o observador imerso na amostra planeja realizar um caminho fechado sobre a superfície do fluido ao longo do caminho AB , BC , CD e DA . É fácil observar que os caminhos ao longo de CD e DA não podem ser o "inverso" de AB e BC . Por exemplo, percorrendo a trajetória ao longo de CD reproduz o movimento inverso realizado ao longo de AB , ele não chegará ao ponto D , mas a um ponto a frente, D^* , porque a velocidade do fluido no segmento CD não é nula, mas aumenta por $\Delta z \partial_z v_y$ com relação ao segmento AB . Conseqüentemente, no final, quando retorna paralelamente ao segmento BC , não chega ao ponto A , mas ao ponto A^* . Atribui-se a diferença de cada caminho, $A^* - A$, à torção da superfície fechada na qual a molécula percorre. Conseqüentemente, uma descrição matemática consistente deste fenômeno deve incluir a torção desta superfície.

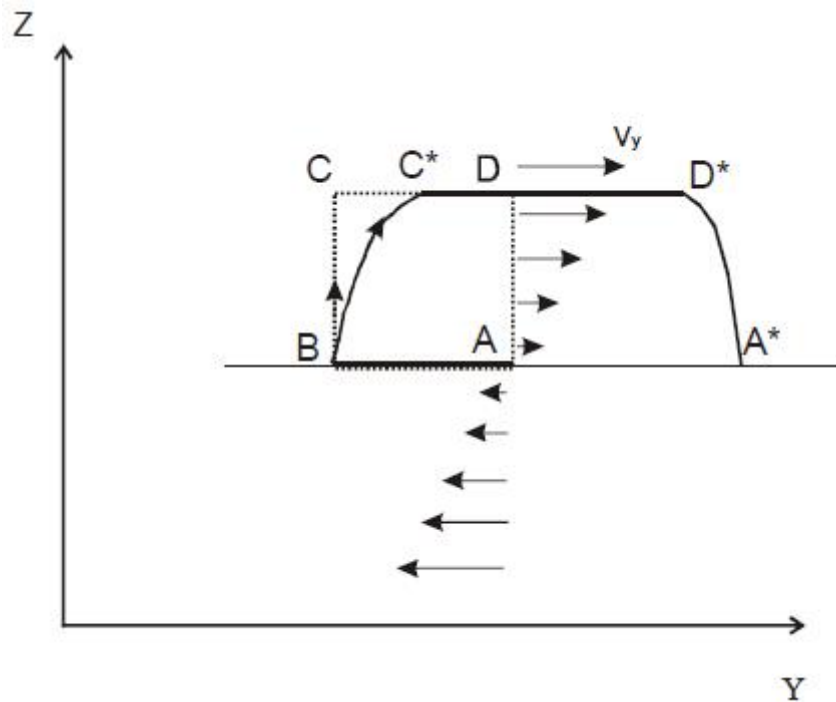


Figura 8-3 – Representa o cisalhamento de uma amostra nemática, vista por dois observadores que estão no referencial do fluido, e outro que está no referencial do laboratório, observando o mesmo percurso. Os fundamentos da geometria diferencial mostram que se $A \neq A^*$ a geometria da superfície determinada pelo campo diretor deve conter um termo de torção.

A torção, Q_{ij}^k é uma quantidade matemática que caracteriza as propriedades intrínsecas da superfície. Tecnicamente, esta quantidade é uma propriedade que caracteriza as variedades para as quais um caminho fechado em uma superfície não corresponde a um caminho fechado no plano tangente, como mostrado no capítulo anterior [28]. Isto corresponde exatamente às previsões para o movimento de cisalhamento de uma amostra nemática.

De acordo com os fundamentos da geometria diferencial, se uma superfície tem uma conexão anti-simétrica, essa possui uma torção Q_{ij}^k , dada por [28],

$$Q_{ij}^k = \Gamma_{ij}^k - \Gamma_{ji}^k. \quad (8.18)$$

No sentido de fornecer uma abordagem formal a estas idéias, considere um observador chamado 1, que dentro da amostra, percorre um caminho fechado com velocidade $\vec{w}(t)$. Deste modo, $\vec{w}(t)$ satisfaz a relação

$$\oint d\vec{x} = \int_{t_1}^{t_2} \vec{w}(t) dt = 0, \quad (8.19)$$

onde $T = t_1 - t_2$ corresponde ao tempo gasto pelo observado 1 para retornar ao ponto de início. Por outro lado, no laboratório, um observador 2 não atribuirá ao observador 1 o mesmo caminho e, conseqüentemente, a mesma velocidade $\vec{w}(t)$. Para o observador 1 no intervalo dt e posição, com relação a posição prévia, muda-se por $dx_i = w_i(t)dt$. Enquanto para um observador 2 a mudança de posição também é acompanhada por uma mudança de velocidade

$$\delta v_j = dx_i \partial_i v_j = w_i(t) \partial_i v_j dt, \quad (8.20)$$

a qual corresponde a aceleração

$$a_j = w_i(t) \partial_i v_j, \quad (8.21)$$

De acordo com os fundamentos da Mecânica Clássica a aceleração é um objeto invariante. Logo, pode ser usada como ferramenta fundamental para a construção de um invariante da fase nemática. Isto é, sobre cisalhamento, na representação das propriedades físicas, como na equação (8.11), além do diretor deve ser utilizado a aceleração sofrida pelo observador quando esse passa de um plano com velocidade constante para outro plano. Além do mais, a aceleração é a razão dinâmica da torção descrita acima e deve ser introduzida na expressão de deformação de HB por meio de um termo anti-simétrico responsável pela torção. Conseqüentemente somando na equação (8.11) os termos δ_a e δ_b com a forma

$$\begin{aligned} \delta_a &= \bar{a}_4 n_p w_m(t) \partial_m v_p \epsilon_{ijk} n_k = a_4 \epsilon_{ijk} n_k \\ \delta_b &= \bar{b}_4 n_p w_m(t) \partial_m v_p \epsilon_{ijk} n_k = b_4 \epsilon_{ijk} n_k, \end{aligned} \quad (8.22)$$

na qual $a_4 = \bar{a}_4 n_i w_j(t) \partial_j v_i$ e $b_4 = \bar{b}_4 n_i w_j(t) \partial_j v_i$, será somado a equação (8.11).

Também foi introduzido um termo quadrático em ϵ_{ijk} para futura comparação com a expressão bem conhecida do tensor de stress. Este termo quadrático está contido nos termos que contém os coeficientes a_1 (b_1) e a_2 (b_2). Também, como a_4 (b_4) são proporcionais a \vec{n} , este termo satisfaz a simetria nemática $\vec{n} \leftrightarrow -\vec{n}$.

Com a equação 8.23 e a equação (8.6), encontra-se a relação entre as variáveis $\{a_i, b_i, i = 1, \dots, 4\}$,

$$\begin{aligned} a_1 b_1 &= 1, \\ a_2 b_1 + a_1 b_2 + a_2 b_2 &= 0, \\ a_3(b_1 - 9b_3) + a_1 b_3 - a_4 b_4 &= 0, \\ a_4(b_1 + b_3) + (a_1 + a_3) b_4 &= 0. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Estas equações podem ser resolvidas em função dos coeficientes b_1, b_2, b_3 e b_4 , e o resultado é,

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{a_1}, \\ b_2 &= -\frac{a_2}{a_1(a_1 + a_2)}, \\ b_3 &= \frac{(a_1 a_3 + a_3^2 + a_4^2)}{a_1((a_1 - 9a_3)(a_1 + a_3) + a_4^2)}, \\ b_4 &= -\frac{(a_1 - 10a_3)a_4}{a_1((a_1 - 9a_3)(a_1 + a_3) + a_4^2)}. \end{aligned} \quad (8.25)$$

A partir da definição da métrica e das equações acima, encontra-se

$$g_{ij} = g_0 \delta_{ij} + g_1 n_i n_j + g_2 \epsilon_{ijk} n_k, \quad (8.26)$$

onde

$$g_0 = (a_1 - a_3)(a_1 + 3a_3) - a_4^2, \quad g_1 = a_2^2 + 2a_1(a_2 - a_3) + 3a_3^2 + a_4^2, \quad g_2 = 2(a_1 + a_3)a_4. \quad (8.27)$$

De acordo com estas relações, o termo proporcional a g_2 também é anti-simétrico por mudanças de índices i e j . Entretanto, a distância $ds^2 = g_{ij} dx^i dx^j$ simétrica com relação a $dx^i dx^j$, e não contribui diretamente a geometria da superfície equipotencial. Porém, indiretamente contribui com a métrica, o coeficiente a_4 que aparece em g_0 e g_1 . Além disso, este termo é o que justamente descreve a superfície com torção.

Usando a equação (8.23) para os coeficientes de Leslie, em acordo com as relações de Parodi, os coeficientes de Miesowicz tornam-se

$$\begin{aligned}
m_1 &= \eta((a_1 + a_3)(b_1 + b_2)), \\
m_2 &= \eta(a_1 + a_2)(b_1 + b_3), \\
m_3 &= \eta((a_1 + a_3)(b_1 + b_3) - a_3 b_3), \\
\gamma_1 &= \eta(a_1 b_2 + a_3(-b_1 + b_2) - a_1 b_3 + a_2(b_1 + b_3) - 2a_4 b_4), \\
\alpha_1 &= \eta(a_2(b_2 - b_3) - a_3(b_2 + 7b_3)).
\end{aligned} \tag{8.28}$$

Com este resultado, o parâmetro $\Pi = \eta_3^2/(\eta_1 \eta_2)$, dado na equação (8.17), assume a nova forma

$$\Pi = 1 + \frac{a_1^2 b_3 (b_1 + b_3) + a_3 ((a_1 + a_3) b_1^2 + b_3)}{(a_1 + a_3)(b_1 + b_3)}, \tag{8.29}$$

a qual possui valor $\Pi \neq 1$.

Na formulação do modelo de HB derivado da equação (8.11), foi mostrado que os coeficientes de viscosidade poderiam ser correlacionados pela equação (8.16). Como foi observado estas relações não tem suporte experimental. Por outro lado, a introdução da formulação geométrica no modelo de HB permite uma conexão entre os coeficientes de viscosidade, a qual possui um bom acordo com os dados experimentais.

Substituindo a equação (8.25) na equação (8.28), é possível mostrar que as variáveis a_1, a_2, a_3 e a_4 são eliminadas, e os coeficientes de viscosidade são conectados pela relação,

$$7\tilde{\gamma}_1^2 + (276 - 20\Sigma + 4\tilde{\alpha}_1)\tilde{\gamma}_1 - 36\tilde{\alpha}_1^2 + (664 - 152\Sigma)\tilde{\alpha}_1 - 132\Sigma^2 + 776\Sigma - 1024\Pi + 380 = 0, \tag{8.30}$$

na qual $\tilde{\gamma}_1 = \gamma_1/m_3$, $\tilde{\alpha}_1 = \alpha_1/m_3$, $\Sigma = (m_1 + m_2)/(2m_3)$, e $\Pi = m_3^2/(m_1 m_2)$.

8.3 ESTUDO DA CONEXÃO ENTRE OS COEFICIENTES DE VISCOSIDADE NEMÁTICA

Com intuito de verificar se os resultados experimentais estão de acordo com as equações obtidas acima, foram colecionados dados experimentais da literatura, veja tabela 1, [35, 36, 37, 38, 39], na qual, foram utilizados apenas os dados que abrangem toda a fase nemática.

Tabela 1 – Nomenclatura das moléculas nemáticas e referências dos artigos que contém os dados dos coeficientes de viscosidades utilizados.

Liquid crystal compounds	Coefficientes de Viscosidade	Referências
p-azoxyanisole (PAA)	$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \gamma_1$	[35]
p'-methoxybenzylidene-p-n-butylaniline (MBBA)	$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \gamma_1, \alpha_1$	[36, 37, 38]
eutectic mixture of the 4-methoxy-4'-n-butylazoxybenzenes (N4)	$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \gamma_1$	[37]
eutectic mixture of 4'-n-pentylphenyl 4-methoxybenzoate and 4'-n-pentylphenyl 4-n-hexyloxybenzoate (EM)	$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \gamma_1$	[37]
4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB)	$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \gamma_1$	[37]
p-n-hexyloxybenzylidene-p'-aminobenzonitrile (HBAB)	$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \gamma_1$	[36, 39]

Para os dados da Tabela 1, uma escala de temperatura uniforme foi construída [31, 9, 10, 40, 41] de tal forma que a temperatura da transição cristalina nemática (NC) assume o valor $T = 0$, e a transição nemática isotrópica (NI) assume o de temperatura $T = 1$. Ou seja, se T_{NI} é a temperatura em Kelvin da transição NI e T_{NC} é a temperatura em Kelvin da transição NC, então a temperatura nemática t está relacionada com a temperatura em Kelvin T pela relação

$$t = \frac{T - T_{NC}}{T_{NI} - T_{NC}}. \quad (8.31)$$

É importante salientar que apenas para o MBBA (4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline), foram encontrados todos os coeficientes de viscosidade com dados em toda a fase nemática. Estes dados estão apresentados na Figura 8-4 e representados por estrelas.

Na Figura 8-4 os pontos em forma de esferas e quadrados representam o resultado da aplicação do modelo com a metodologia descrita acima. Para obter o valor previsto

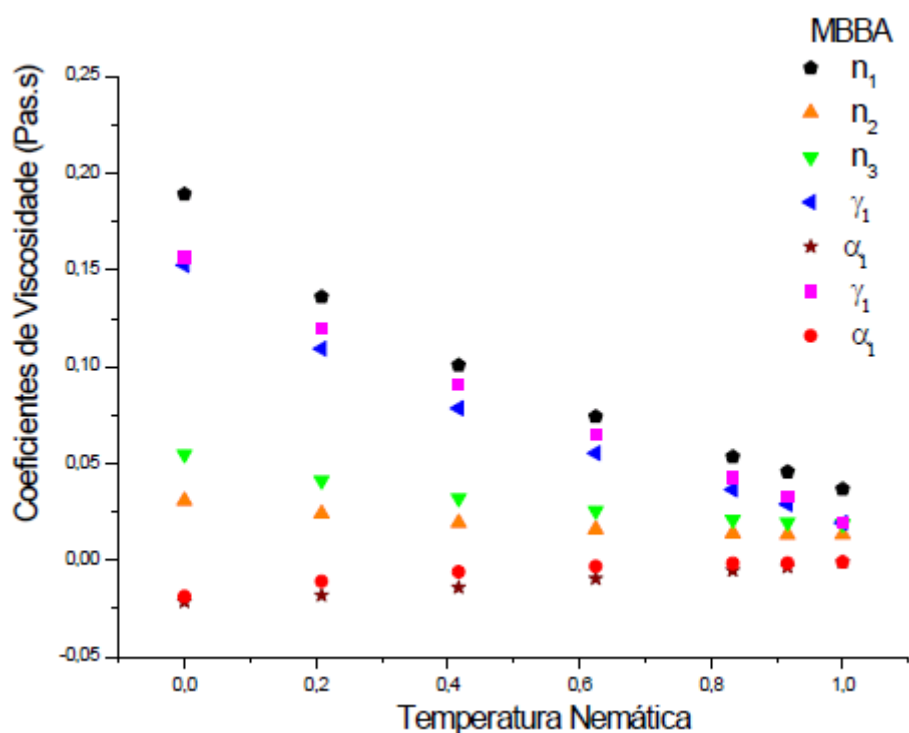


Figura 8-4 – Esta figura exhibe o conjunto completo de coeficientes de viscosidade do MBBA ao longo da fase nemática e, sobreposto, o resultado do modelo de HB com um termo de torção, para α_1 e γ_1 . Os resultados deste trabalho para os coeficientes α_1 e γ_1 , estão representados por pontos na forma de esferas e de quadrados respectivamente.

pela equação (8.30) para o coeficiente de viscosidade γ_1 considera-se os valores experimentais de n_1 , n_2 , n_3 e α_1 aceitos na literatura. Os valores de γ_1 , são conhecidos experimentalmente tornando possível a comparação dos dados experimentais com o resultado encontrado utilizando o modelo desenvolvido neste trabalho. Usando o mesmo processo,

calcula-se os valores previstos para α_1 , a partir dos valores experimentais de n_1, n_2, n_3 and γ_1 , o resultado também está incluso na Figura 8-4. O acordo obtido com estes dados indica que os coeficientes são realmente conectados. Os dados se ajustam melhor na região da transição de fase e pior no centro da fase. Como o único conjunto completo de coeficientes de viscosidade encontrado na literatura foi o MBBA, acredita-se que este único conjunto de dados experimentais não seja suficiente para uma conclusão definitiva. De qualquer forma, acredita-se que os pequenos desacordos são produzidos por incertezas nas medidas dos dados experimentais.

Para os outros compostos da Tabela 1, não são conhecidos os valores de α_1 . Porém, usando a relação que conecta os coeficientes de viscosidade, os valores de α_1 podem ser estimados para os compostos: PAA, N4, HBAB e 5CBP. Para estes compostos usou-se os valores de n_1, n_2, n_3 e γ_1 para encontrar os valores de α_1 . Os resultados são apresentados na Figura 8-5 a 8-8

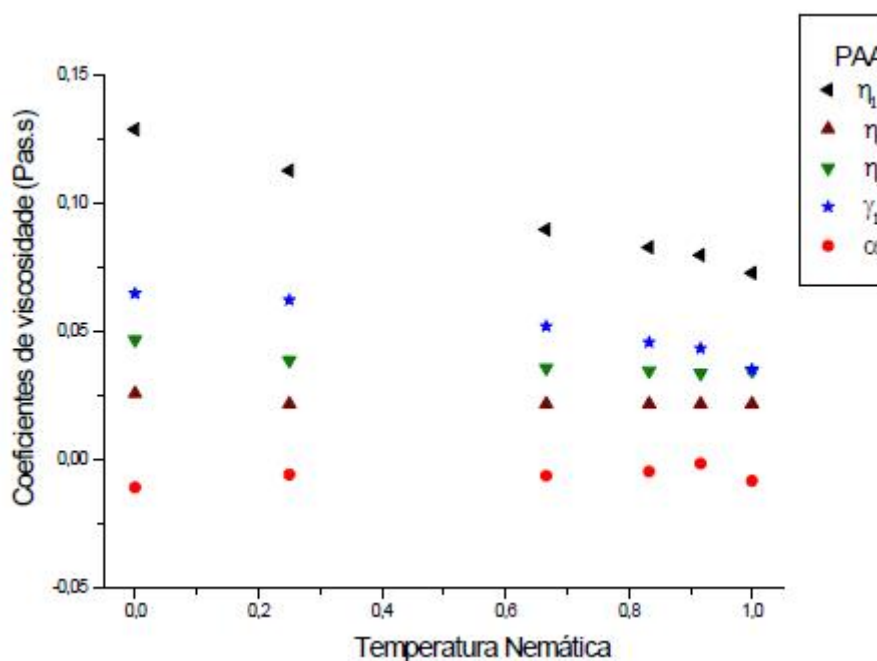


Figura 8-5 – Valores experimentais de n_1, n_2, n_3 e γ_1 e os valores previstos de α_1 em função da temperatura nemática para o PAA

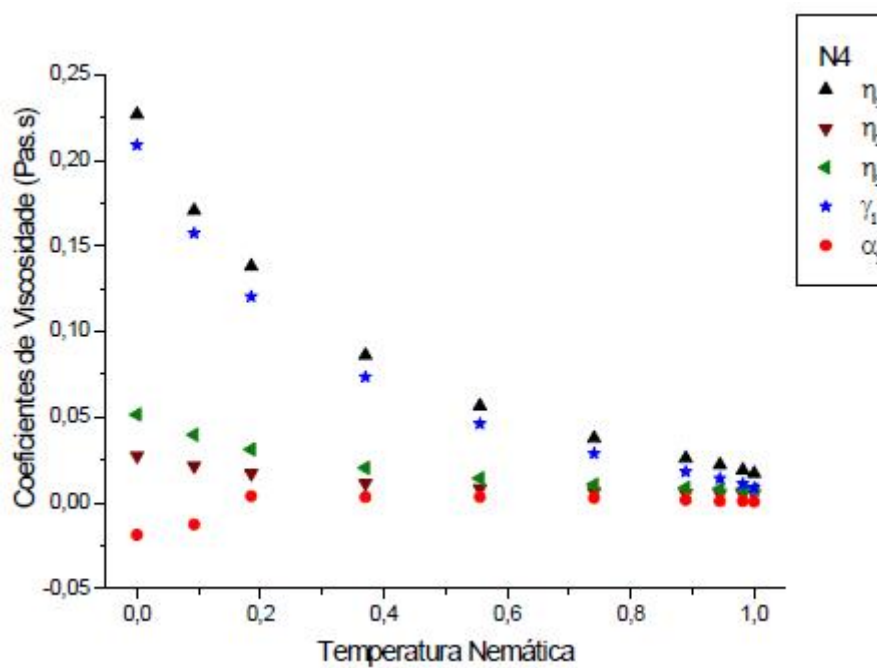


Figura 8-6 – Valores experimentais de n_1 , n_2 , n_3 e γ_1 e os valores previstos de a_i em função da temperatura nemática para o N4

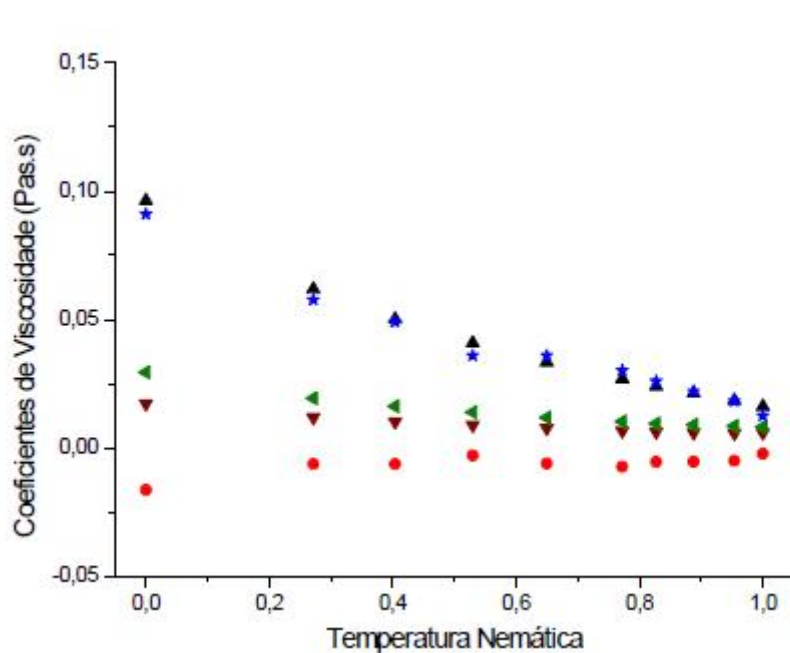


Figura 8-7 – Valores experimentais de n_1 , n_2 , n_3 e γ_1 e os valores previstos de \tilde{a}_i em função da temperatura nemática para o HBAB

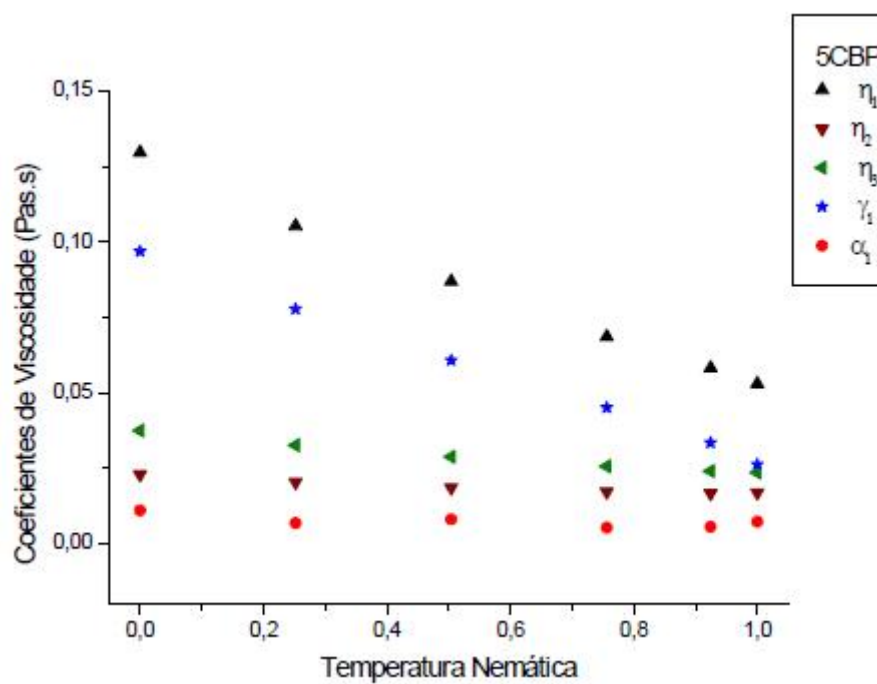


Figura 8-8 – Valores experimentais de η_1 , η_2 , η_3 e γ_1 e os valores previstos de α_1 em função da temperatura nemática para o 5CBP

CAPÍTULO 9

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Neste trabalho o modelo de Hess que descreve a viscosidade dos cristais líquidos nemáticos foi estendido através da introdução da torção na geometria da superfície tridimensional determinada pelo campo diretor. A origem deste termo está no gradiente de velocidade produzido em uma amostra nemática quando essa é submetida ao cisalhamento, ligada ao fato de que, do ponto de vista do observado no laboratório, quando se realiza um percurso fechado, não se retorna ao ponto inicial de origem. Este fato é uma propriedade puramente geométrica que depende da posição do observador, e desta forma, este argumento é evidência de que a variedade que descreve o cisalhamento de uma amostra nemática contém uma torção. Os fundamentos da geometria diferencial mostram que a torção é dada pela parte anti-simétrica da conexão, Γ_{ij}^k , a qual é interpretada localmente como aceleração [28, 29]. Como um caminho fechado realizado na amostra não é invariante quando altera-se o ponto de observação, então podemos interpretar este efeito como sendo a existência de uma aceleração produzida pelo gradiente de velocidade. A natureza anti-simétrica deste termo, a conexão, traz outra consequência importante; somente o coeficiente de viscosidade rotacional, γ_1 , pode ser afetado por esta propriedade. Realmente o coeficiente de viscosidade γ_1 é o único termo que depende dos parâmetros anti-simétricos a_4 e b_4 .

Com este modelo é possível reproduzir a expressão para a viscosidade nemática de Leslie, com o número de parâmetros livres corretos e também mostrar que os coeficientes de viscosidade não são independentes, mas conectados.

Dos fundamentos da geometria diferencial sabe-se que a superfície é caracterizada por sua curvatura e torção. No trabalho de Simões, Campos e Barbato [10] a curvatura do campo diretor foi útil para descrever a elasticidade do meio nemático. Aqui a torção é essencial para descrever o meio nemático sobre cisalhamento. De fato, o modelo de HB não tem parâmetros suficientes para descrever a viscosidade nemática. A fim de expor a amplitude da contribuição da transformação conforme de HB, foram analisados os dados experimentais em todo intervalo da fase nemática e feitas comparações com o nosso modelo teórico. Para o (MBBA), todos os cinco coeficientes de viscosidade são conhecidos ao longo de todo intervalo da fase nemática, a teoria e os dados experimentais tiveram um bom acordo. Como a dificuldade em determinar os cinco coeficientes de viscosidade parece estar

relacionada com a dificuldade de determinar α_1 e nosso modelo mostra que os cinco coeficientes não são independentes, nosso modelo pode ser usado para prever os valores de a_i para os compostos para o qual os outros coeficientes de viscosidade são conhecidos. Apresentamos uma previsão teórica para os valores do coeficiente de viscosidade α_1 em função da temperatura nemática para toda a fase, isto é, da transição cristalina nemática até a transição nemática isotrópica. Os resultados parecem estar de acordo com o que poderia esperar do comportamento de α_1

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, (Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., 1993).
- [2] M. Miesowicz, *Nature (London)* **136**, 261 (1935).
- [3] D. Baalss and S. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 86 (1986).
- [4] J. L. Ericksen, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **4**, 231 (1960); **9**, 371 (1962).
- [5] F. M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* **19** 357(1966).
- [6] O. Parodi, *J. Physique (Paris)* **31**, 581(1970).
- [7] Doi, M., Edwards, S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford Press, New York, 1986.
- [8] H. Ehrentraut, S. Hess, *Phys. Rev. E*, **51**, 2203 (1995).
- [9] M. Simões, S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68**, 11705 (2003).
- [10] M. Simões, A. de Campos, D. Barbato, *Phys. Rev. E* **75**, 061710 (2007).
- [11] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Princeton University Press, USA (1990).
- [12] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer-Verlag, Germany, 1988).
- [13] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjefunion* **11**, 26 (1937); *Collected papers of L.D. Landau*, edited by D. ter Haar (Gordon and Breach, New York, 1965).
- [14] L. D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1969.
- [15] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 193 (1971).
- [16] W. H. de Jeu, *Physical properties of liquid crystalline materials*, Gordon and Breach, New York, 1980.

- [17] Egbert F. Gramsbergen, Lech Longa and Wim H. de Jeu. *Landau Theory of the Nematic-Isotropic Phase Transition. Physics Reports. 135, N° 4. (1986) 195-257.*
- [18] M. J. Stephen and J.P. Straley, *Rev. of Mod. Phys.* **46** 617 (1974).
- [19] T. E. Faber, *Fluid Dynamics for physicists*, Cambridge University Press, 1995.
- [20] Y. C. Fung, *Continuum Mechanics*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- [21] Relações universais entre os coeficientes de Miesowicz e estudo comparativo entre dados experimentais e previsões teóricas. Tese(Doutorado em Física)-Universidade Estadual de Londrina (2003).
- [22] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1963.
- [23] D. Baalss and S. Hess, *Z. Naturforsch.* **43a**, 662 (1988).
- [24] W. Helfrich, *J. Chem. Phys.* **50**, 100 (1969).
- [25] S. Hess, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **11**, 175 (1986).
- [26] S. Hess, J. F. Scwarzl, D., J. Baalss, *Phys. Condens. Matter* SA279 (1990).
- [27] H. Kelker and R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals* (Verlag Chemie, Weinheim, 1980).
- [28] V. de Sabbata, M. Gasperini, *Introduction to Gravitation*, World Scientific, Singapore (1985).
- [29] S. Weinberg, *Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of the General Theory of Relativity* (Wiley, New York, 1972). Capítulo 4.
- [30] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1985).
- [31] M. Simões, S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **66**, 061703 2002.
- [32] M. Doi, *J. Pol. Science*, **19**, 229 (1981).
- [33] M. A. Osipov, E.M. Terentjev, *Z Naturforsch* **44a** 785 (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **198** 428(1990), *Il Nuovo Cimento* **12** 1223(1990).

- [34] Larson, R.G., *The structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [35] H.Tseng, B. A. Finlayson, *Mol.Cryst. and Liq.Cryst.*, **116**, 265 (1985). [36] C.H.Gahwiller, *Mol.Cryst. and Liq. Cryst*, **20**, 301 (1972).
- [37] H. Knepe, F. Schneider, N.K.Sharma, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **85**, 784 (1981).
- [38] H. Knepe, F. Schneider and N. K. Sharma, *Phys.Chem.*, **77**, 3203 (1982). [39] S. Meiboom and R.C.Hewitt, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 261 (1973). [40] M. Simões and D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **73**, 062702 (2006). [41] M. Simões, D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **74**, 051701 (2006).
- [42] G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Chapter 1(Academic Press, London, 1979).
- [43] H. Sollich, D. Baalss, and S. Hess, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **168**, 189 1989.
- [44] L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931). Onsager, L. *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).