



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JOÃO LUCAS CORREIA SILVA

VISCOSIDADE EM CRISTAIS LÍQUIDOS:  
UMA APROXIMAÇÃO GEOMÉTRICA PARA OS COEFICIENTES  
DE LESLIE

JOÃO LUCAS CORREIA SILVA

VISCOSIDADE EM CRISTAIS LÍQUIDOS:  
UMA APROXIMAÇÃO GEOMÉTRICA PARA OS COEFICIENTES  
DE LESLIE

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho

Londrina - PR  
2012

JOÃO LUCAS CORREIA SILVA

**VISCOSIDADE EM CRISTAIS LÍQUIDOS:  
UMA APROXIMAÇÃO GEOMÉTRICA PARA OS COEFICIENTES  
DE LESLIE**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor. Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Manuel Simões Filho  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dra. Sandra Mara Domiciano  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Prof. Dr. Antônio José Palangana  
Universidade Estadual de Maringá – UEM

---

Prof. Dr. Antonio Edson Gonçalves  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes  
Universidade Federal da Paraíba - UFPB

Londrina, 03 de julho de 2012

*Dedico à minha esposa e aos meus filhos.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, que sempre se mostrou atuante em minha vida acadêmica, comprovando diariamente sua fidelidade.

À minha esposa, pelo carinho, devoção e apoio em todos os momentos, das maneiras mais diversas e cativantes.

Aos meus filhos, porque, mesmo sem saberem, me deram mais força e determinação a cada olhar, sorriso, abraço apertado ou beijo molhado.

Aos meus pais, irmãos, sogros e cunhada, por acreditarem em mim e em meu trabalho desde o início.

Ao meu orientador, por ter me dado tanto a autonomia necessária ao desenvolvimento de meu trabalho quanto as repreensões e conselhos providenciais e geniais, característica essa pertinente a todo pai de coração.

Finalmente, aos meus colegas de trabalho do Grupo de Cristais Líquidos da UEL, por trilharem ao meu lado este caminho duro que é o doutoramento.

*"O conhecimento da natureza é o caminho para a admiração do Criador."*

Justus von Liebig (1803 - 1873)

SILVA, João L. C. **Viscosidade em Cristais Líquidos**: uma aproximação Geométrica para os Coeficientes de Leslie. 2012. Tese (Doutorado em Física) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## RESUMO

A viscosidade anisotrópica dos cristais líquidos é uma das propriedades mais desafiadoras desses materiais [5]. Em 1935 Miesowicz [39, 58] mostrou que os cristais líquidos exibem uma viscosidade peculiar quando submetidos a um campo externo. Desde então tem sido desenvolvida uma grande quantidade de estudos teóricos e experimentais sobre esse assunto, apesar de não encontrarmos uma teoria microscópica satisfatória. Uma aproximação baseada na teoria mecânica do contínuo foi proposta por Ericksen, Leslie e Parodi [19, 24, 25], conhecida como *aproximação ELP*, estabelecendo que a viscosidade nemática é determinada por seis coeficientes, conectados pelas relações de Onsager-Parodi [19,20], que confirmam que somente cinco deles são independentes. Recentemente, surgiu outra teoria, conhecida como *aproximação HB*, proposta por Hess e Baalss [13, 3032, 43], sugerindo que muitos aspectos da viscosidade nemática poderiam ser entendidos sob um ponto de vista geométrico. Assim sendo, a proposta da aproximação HB, tanto quanto o objetivo deste trabalho, é capturar a essência dessa contribuição geométrica. Este trabalho está direcionado a, por meio da utilização dessa última aproximação citada, determinar a contribuição geométrica para os coeficientes de viscosidade da fase nemática, apresentando assim os fundamentos da geometria nemática. Portanto, o conteúdo geométrico da aproximação HB será apresentado detalhadamente, mostrando que, nesse contexto, tal aproximação nos conduz a uma conexão com os coeficientes de Miesowicz [50].

**Palavras-chave:** Cristais líquidos nemáticos. Viscosidade. Aproximação ELP. Aproximação HB. Relações de Onsager-Parodi. Coeficientes de Miesowicz. Coeficientes de Leslie.

SILVA, João L. C. **Viscosity in liquid crystals**: a geometrical content of leslie coefficients. 2012. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina.

### ABSTRACT

Liquid crystals anisotropic viscosity is one of the most challenging properties of these materials [5]. It was shown in 1935 by Miesowicz [39, 58] that liquid crystals exhibit a particular viscosity when subject to an external field. After this, a large amount of theoretical and experimental studies has been developed, although we don't find a satisfactory microscopic theory. It was proposed by Ericksen, Leslie and Parodi [19, 24, 25] a approach based on continuum mechanics, known as *ELP approach*, establishing that nematic viscosity is described by six coefficients, connected by Onsager-Parodi relations [19,20], confirming that only five of them are independent. Recently arose another theory, known as *HB approach*, proposed by Hess and Baalss [13, 30-32, 43], suggesting that a lot of aspects of nematic viscosity could be understood from a geometrical point of view. Thus, HB approach suggestion, as well as the aim of this work, is to capture the essence of this geometrical contribution. This work is pointing to, by using this latter approach, determinate the geometrical contribution for viscosity coefficients of the nematic phase, showing the nematic geometry fundamentals. So the HB approach geometrical content will be carefully presented, showing, in this context, that the HB approach leads us to a connection with Miesowicz coefficients [50].

**Key-words:** Nematic liquid crystals. Viscosity. ELP approach. HB approach. Onsager-Parodi relations. Miesowicz coefficients. Leslie coefficients.

## SUMÁRIO

<b>1 Os Cristais Líquidos</b> .....	1
1.1 Cristais líquidos - formatos.....	3
1.2 O parâmetro de ordem .....	10
1.2.1 Aproximação macroscópica .....	12
1.2.2 Relação entre as aproximações macroscópica e microscópica .....	13
<b>2 Viscosidade em Cristais Líquidos</b> .....	15
2.1 Tensão em fluidos isotrópicos .....	15
2.1.1 Equações de equilíbrio .....	17
2.2 Definição de viscosidade .....	20
2.3 O tensor de stress - definição .....	23
<b>3 Relações Recíprocas</b> .....	26
3.1 Conceitos básicos - afinidades e fluxos .....	26
3.2 As relações de Onsager .....	30
3.2.1 Equações fenomenológicas - os coeficientes de Onsager .....	30
3.2.2 O postulado da reciprocidade de Onsager .....	32
3.3 O teorema de flutuação e dissipação e as relações de Onsager.....	34
3.3.1 Teoria de flutuações .....	34
3.3.2 Reversibilidade macroscópica.....	35
3.3.3 Regressão das flutuações .....	36
<b>4 Os Modelos Hidrodinâmicos e os Coeficientes de Viscosidade</b> .....	38
4.1 O modelo de Ericksen - Leslie - Parodi (ELP) .....	39
4.1.1 Equações constitutivas.....	45
4.1.2 Os coeficientes de Miesowicz .....	50
4.2 O modelo de conexão afim.....	52
4.2.1 Modelo fenomenológico para o tensor de stress .....	52

4.2.2	Definição do modelo .....	56
4.2.3	O tensor de stress pelo modelo de conexão afim .....	57
4.2.4	Matriz de transformação para elipsoides de rotação.....	58
<b>5</b>	<b>Transformações geométricas para o grão nemático.....</b>	<b>62</b>
5.1	A relação de Parodi.....	62
5.1.1	O tensor de stress para a relação de Parodi.....	63
5.1.2	A produção de entropia.....	64
5.1.3	As relações de Onsager e a relação de Parodi .....	65
5.2	A geometria do grão nemático .....	66
5.3	O grão termalizado .....	68
5.4	A transformação conforme de Hess e Baalss .....	71
<b>6</b>	<b>Aproximação Geométrica para os Coeficientes de Leslie.....</b>	<b>74</b>
6.1	A excentricidade e a relação de Onsager .....	74
6.2	Os coeficientes de Leslie.....	78
<b>7</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>81</b>
	<b>Referências.....</b>	<b>82</b>
	<b>Apêndice I.....</b>	<b>85</b>
	Dedução da equação (3.29)	
	<b>Apêndice II .....</b>	<b>87</b>
	Artigo publicado na Physical Review E	

# 1. Os cristais líquidos

Normalmente nos é ensinado que a matéria poderia se apresentar em três estados físicos, ou fases – sólido, líquido e gasoso. Sabemos, no entanto, que isso não está rigorosamente correto. Algumas substâncias orgânicas não apresentam, por exemplo, uma única transição da fase sólida para a líquida, mas uma série de transições envolvendo novas fases. O interessante é que essas novas fases podem apresentar simultaneamente comportamento de sólido e de líquido, isto é, podem apresentar propriedades mecânicas e propriedades de simetria intermediárias às de um líquido e de um sólido. Por isso, tais fases são chamadas de *fases mesomórficas*, ou *mesofases* [1]. Nosso interesse está em uma dessas mesofases – os cristais líquidos – que, essencialmente, possuem esse nome por apresentarem, por exemplo, escoamento tal como líquido e propriedades ópticas tais como sólido.

Por volta de 1880, o fisiologista botânico austríaco Friederich Reinitzer, que, na ocasião, examinava propriedades físico-químicas de vários derivados do colesterol, observou que o benzoato de colesteril apresentava, diferentemente dos outros derivados, dois pontos de fusão distintos: A 145,5 °C se fundia em um líquido nebuloso e, em 178,5 °C, se fundia novamente e a nebulosidade desaparecia [2]. Enviou, então, algumas amostras ao cientista Otto Lehmann que, utilizando luz polarizada, observou propriedades ópticas de sólidos na amostra líquida. Por essa razão, Lehmann chamou tal substância de *crystal líquido*. [3]

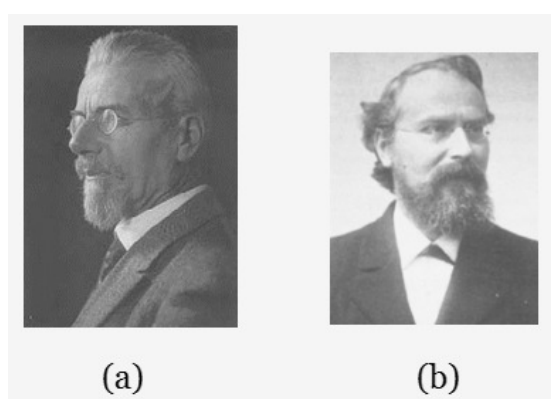


Figura 1.1 – Os cientistas Friedrich Reinitzer(a) e Otto Lehmann(b).

Como mostrado na figura 1.2, a fase cristal líquido é basicamente caracterizada pelo alinhamento das moléculas anisotrópicas, em um dado intervalo

de temperatura [4]. Entretanto, para entendermos melhor essa fase, temos de distinguir claramente um cristal de um líquido.

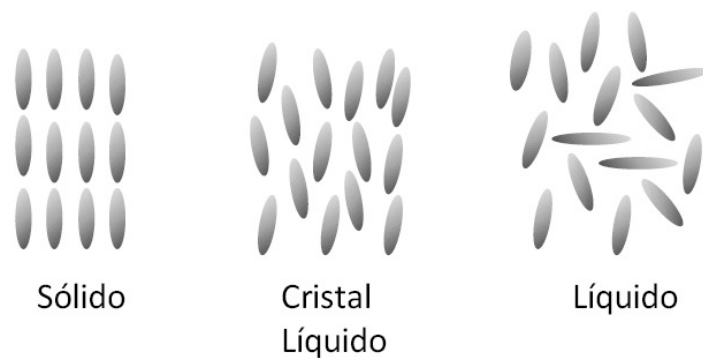


Figura 1.2 – Representação do arranjo molecular dos diferentes estados físicos, em um intervalo de temperatura.

Em um cristal, os componentes estão posicionados regularmente. Os centros de massa destes estão bem alocados em uma rede tridimensional periódica. Em um líquido, no entanto, os centros de massa não estão ordenados dessa maneira. Isso faz com que a diferença essencial entre essas duas fases esteja nas propriedades mecânicas – fluidez, por exemplo. Os cristais líquidos, por sua vez, são sistemas nos quais existe uma ordem, tal como nos líquidos, em ao menos uma direção do espaço, além de apresentar alguma anisotropia [5]. A figura seguinte esquematiza a classificação das diferentes fases baseada nas ordens posicional e orientacional.

		Ordem Posicional	Ordem Orientacional
	Cristal sólido	✓	✓
	Cristal plástico	✓	✗
	Cristal líquido	✗	✓
	Líquido isotrópico	✗	✗

Figura 1.3 – Classificação da matéria de acordo com as ordens posicional e orientacional das moléculas constituintes.

### 1.1. Cristais líquidos – formatos

As moléculas em um cristal líquido podem apresentar formas diversas, que podem ser devido desde ao seu tamanho, até à sua composição. Assim, é possível encontrar moléculas que se pareçam com bastões rígidos, bananas ou discos. O 4-metóxi-benzilideno-4'-n-butylanilina, mais conhecido como MBBA, e o 5CB (4-n-pentil-4'-cianobifenil), cuja fórmula estrutural é apresentada na figura a seguir, são exemplos de cristais líquidos cujas moléculas têm o formato de bastão, formando o que chamamos de *cristais líquidos calamíticos* – os mais comumente utilizados em experimentos.

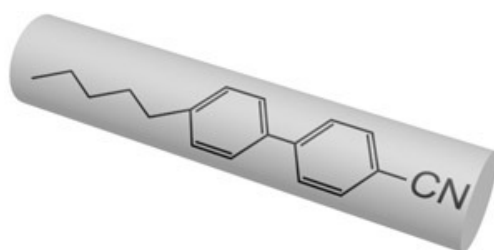


Figura 1.4 – Fórmula estrutural do 5CB, como exemplo de uma molécula de cristal líquido em forma de bastão.

Em 1977, S. Chandrasekhar descobriu o primeiro cristal líquido com moléculas cuja forma era de disco – por isso o nome *cristal líquido discótico*. Sua molécula apresentava um anel benzênico no centro, rodeado por seis radicais alquil [6], similar ao mostrado na figura a seguir. Essas moléculas tendem a se agrupar, ou empilhar, formando o que chamamos de *estrutura colunar*, ou *mesógenos*.

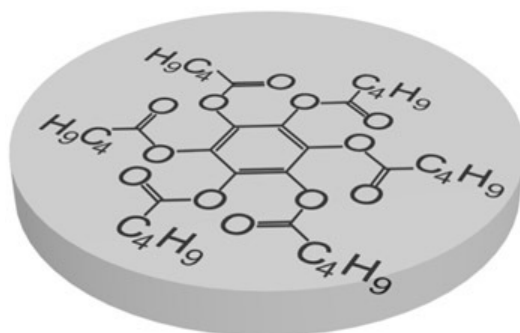


Figura 1.5 – Representação da fórmula estrutural de um hexaalcenoato de benzeno, como o descoberto por Chandrasekhar em 1977.

As moléculas em formato de banana, como mostrado a seguir, são exemplos de agrupamentos um pouco mais complexos, e formam algumas fases interessantes de cristais líquidos termotrópicos.

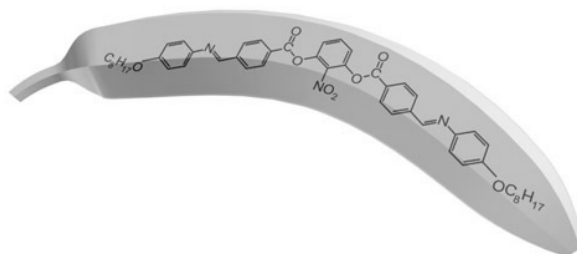


Figura 1.6 – Fórmula estrutural de uma molécula de cristal líquido em formato de banana.

Para diferentes tipos de cristais líquidos, com diferentes composições e estruturas, o agrupamento das moléculas ocorre de formas bastante interessantes. Esses agrupamentos causam comportamentos diversos nos cristais líquidos, fazendo com que estes sejam classificados em *termotrópicos*, *liotrópicos* e *elastômeros*. A definição desses termos depende de um conceito – parâmetro de ordem – que será visto logo a seguir. Por isso, escolhemos explica-los juntamente com tal conceito. Os cristais líquidos termotrópicos apresentam-se nas seguintes fases: *nemáticos*, *colestéricos*, *esméticos (A ou C)* e *blue phases*. Os cristais líquidos liotrópicos apresentam-se, mais comumente, nas seguintes fases: *nemático cilíndrico* e *nemático lamelar*. A figura 1.7 esquematiza tais estruturas.

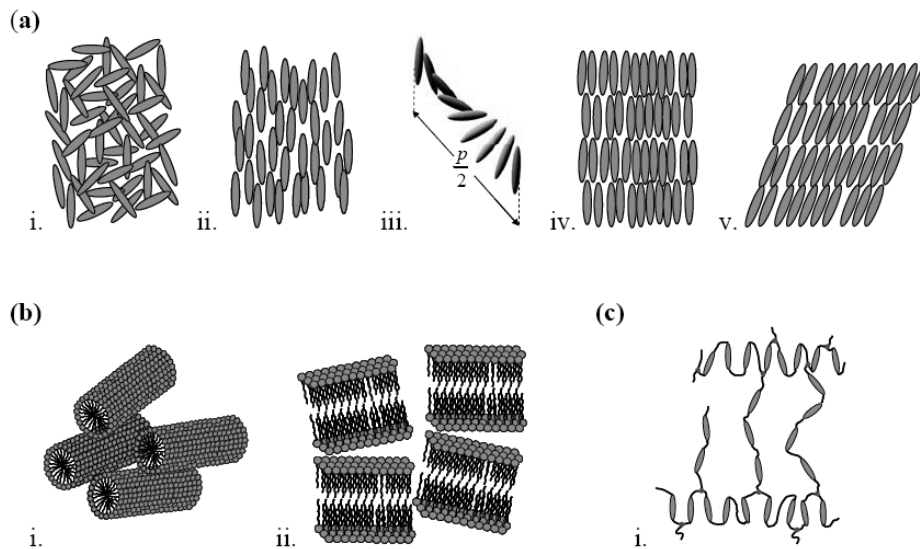


Figura 1.7 – Estruturas de fases de cristais líquidos: (a) termotrópicos: i. isotrópicos; ii. nemáticos; iii. colestéricos helicoidais; iv. esmético A; v. esmético C. (b) liotrópicos: i. nemáticos cilíndricos, nemáticos lamelares. (c) i. nemáticos elastômeros.

Uma definição bastante conveniente é a do diretor  $\hat{n}(\mathbf{r})$ , já que a fase cristal líquido se mostra anisotrópica. Este diretor tem o papel de representar a direção de alinhamento médio do eixo maior das moléculas (já que existe uma direção preferencial de alinhamento ponto a ponto).

### Nemáticos

O nome *nemático*, sugerido por Georges Friedel, em 1922, vem do grego *nema*, e significa “linha”, e se refere ao formato apresentado pelas moléculas desses cristais líquidos. A figura a seguir apresenta um exemplo de comportamento nemático.



Figura 1.8 – Representação de moléculas alinhadas com característica nemática.

Nesta fase, as moléculas orgânicas não têm ordem posicional, mas, considerando uma observação de longo alcance, tendem a se alinhar com uma direção privilegiada, tendo seus eixos maiores aproximadamente paralelos, podendo fluir mais facilmente. Por terem um comportamento mecânico similar ao de um líquido isotrópico, os nemáticos são mais comumente utilizados em experimentos. Eles podem ser classificados, em sua maioria, como uniaxiais, pois apresentam em sua geometria molecular um eixo de simetria. Isso é o que favorece o alinhamento das moléculas em uma direção privilegiada. Outros são classificados como *biaxiais*, pois além de terem o eixo maior favorecendo o alinhamento, têm um segundo eixo orientado entre as moléculas.

Um fato também interessante dessa fase é que ela apresenta uma boa resposta à aplicação de campos elétrico e magnético externos, tendo suas moléculas um alinhamento forçado, o que favorece a observação de propriedades ópticas, por exemplo. Isso é o que rege basicamente o funcionamento dos tão populares monitores de cristal líquido (LCD – *liquid crystal displays*).

Os nemáticos apresentam uma viscosidade relativamente baixa. Desse modo, é comum estudar esses cristais líquidos provocando deformações, mesmo utilizando forças externas de pequena intensidade. Assim, a fase nemática pode atuar praticamente como um meio elástico. Assim, as deformações – que podem ser de três tipos: *splay*, *twist* e *bend*, como mostrados a seguir – podem ser tratadas pela teoria contínua de nemáticos [11].

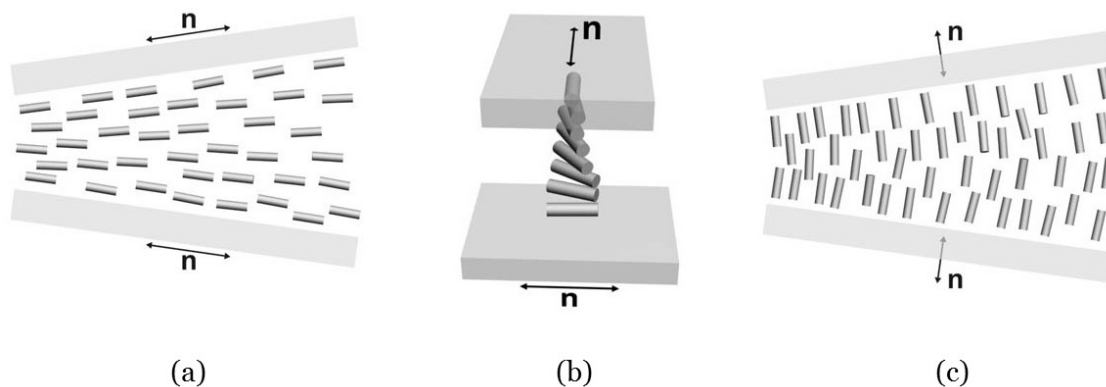


Figura 1.9 – Esquema das deformações nos cristais líquidos nemáticos: (a) *splay*, (b) *twist* e (c) *bend*.

### Colestéricos

Os colestéricos têm o nome baseado em sua origem: os derivados do colesterol, que foram os primeiros compostos orgânicos observados e classificados como cristais líquidos. São chamados também de *moléculas quirais*, ou *nemáticos quirais*. O conceito de quiralidade, derivado do grego *kheir* – significa “mão” –, é puramente geométrico e se refere ao fato de uma estrutura química não ser sobreposta à sua imagem especular. Assim, uma estrutura quiral e sua imagem especular são chamadas *enantiomorfos* – também de origem grega, significando “formas opostas”[7]. Em uma fórmula estrutural, a indicação da quiralidade se dá pelo uso de um asterisco.

Esta fase apresenta uma organização das moléculas em camadas. Nessas camadas, as moléculas não têm uma ordem posicional, mas orientacional. No entanto, de uma camada para outra, a orientação média do diretor varia, e essa variação tende a ser periódica. Esse período é chamado de *pitch*, que pode variar de 200nm a 20 000nm, dependendo da temperatura da amostra.



Figura 1.10 - Representação das moléculas na fase colestérica - estrutura helicoidal.

As principais aplicações dos colestéricos são os dispositivos fotônicos como o “no power LCD”, que aproveita a biestabilidade – aparência brilhante e anti-reflexo – dos colestéricos [8]. Isso mostra que o uso desses cristais líquidos, na tela de um telefone celular, por exemplo, permite mudar de uma cor para outra mantendo a inicial, mesmo quando não há energia elétrica, pois a biestabilidade possibilita manter uma imagem no *display* indefinidamente [9].

### **Esméticos**

Os cristais líquidos esméticos tiveram seu nome sugerido também por G. Friedel, e significam “sabão” por apresentarem propriedades mecânicas similares a estes. São encontrados a temperaturas mais baixas do que os nemáticos e tem como característica a formação de camadas bem definidas de moléculas, podendo essas camadas deslizarem umas sobre as outras.

Existem dois tipos de cristais líquidos esméticos: os esméticos A e os esméticos C, como apresentado na figura 1.11. Os esméticos A têm suas moléculas, dentro de cada camada, apresentando uma ordem orientacional ao longo de uma direção privilegiada e, dentro das camadas, o comportamento se dá como um líquido bidimensional, pois os centros de gravidade não apresentam ordem posicional. Já, nos esméticos C, o diretor apresenta uma pequena inclinação com relação à camada. O comportamento das moléculas em cada camada também é similar ao apresentado na fase líquida. Um dado interessante é que a estrutura

esmético C é obtida somente quando as moléculas constituintes são opticamente inativas. Se forem adicionadas à amostra moléculas opticamente ativas, ocorrerá uma distorção na estrutura, formando uma configuração helicoidal para uma fase esmético C\* – lembrando que o asterisco representa quiralidade [5]. Existem, na realidade, diversas outras fases esméticas, que diferem umas das outras por diferentes tipos e graus de ordem posicional e orientacional [10].

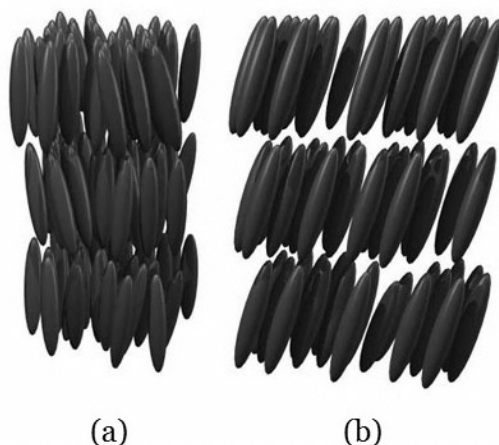


Figura 1.11 – Esquema do alinhamento das moléculas nas fases: (a) esmética A e (b) esmética C.

### ***Blue phases***

As *blue phases* são tipos especiais de cristais líquidos – especiais porque apesar de serem classificadas como cristais líquidos, que são fluidos anisotrópicos, se apresentam sob um comportamento isotrópico – que surgem em um intervalo de temperatura bem definido, entre a fase nemática quiral e a fase líquida isotrópica. Sua estrutura é cúbica regular tridimensional, com redes periódicas da ordem de  $10^2\text{nm}$  [12]. A formação das estruturas se dá pelo empacotamento “torcido” das moléculas em regiões cilíndricas, que se agregam exibindo figuras como a apresentada a seguir.

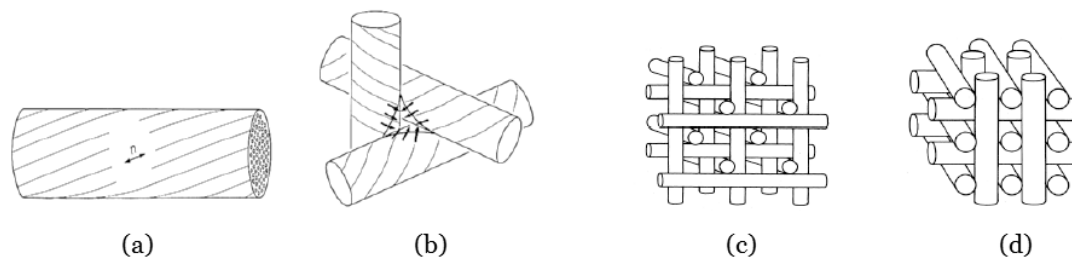


Figura 1.12 – (a) Região cilíndrica contendo moléculas de cristal líquido; (b) intersecção dos cilindros formados; arranjo de cilindros compondo a (c) *blue phase I* (BPI) e a (d) *blue phase II* (BPII).

## 1.2. O parâmetro de ordem

Como vimos, é comum, no estudo dos cristais líquidos, a utilização de uma ferramenta que descreva a orientação média das moléculas, ou agrupamentos de moléculas. Com isso, o diretor  $\hat{n}(\mathbf{r})$ , que representa a orientação média dos constituintes, torna-se uma ferramenta extremamente importante. Uma forte característica deste é que, na maioria dos cristais líquidos, as direções  $+\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  são equivalentes. Entretanto, no caso de moléculas que apresentem momento de dipolo permanente, o sinal do diretor se torna importante [11]. A importância de definir o diretor em uma amostra reside no fato de que este vetor participa da análise de diversas propriedades importantes e peculiares dos cristais líquidos. Como exemplo, podemos citar o estudo da birrefringência dos compostos orgânicos na fase líquido-cristalina. Em um líquido isotrópico, o índice de refração é único, independentemente do ângulo de incidência do raio luminoso ou da orientação deste em relação à orientação molecular da amostra. Por outro lado, nos cristais líquidos o comportamento é diferente. Dependendo de como o raio luminoso incidir na amostra, pode-se perceber a existência de dois índices de refração: um paralelo e outro perpendicular ao diretor. A birrefringência, então, é definida como a diferença entre os índices de refração medidos paralela e perpendicularmente ao diretor.

Além disso, é de grande importância descrever a ordem orientacional nos cristais líquidos. Para tal, faz-se necessário o uso do *parâmetro de ordem*, que é uma ferramenta matemática útil na análise das transições de fase isotrópicas-

anisotrópicas. Esse conceito foi introduzido pela Teoria de Landau das transições de fase contínuas, na década de 30. O conceito se baseia no fato de construir o parâmetro de ordem, a partir de propriedades anisotrópicas do cristal líquido, de tal maneira que ele se anule em uma fase mais simétrica e não se anule em uma menos simétrica. Assim sendo, se torna possível descrever transições de fase que apresentem diferentes simetrias.

Para os cristais líquidos, a definição do parâmetro de ordem não é trivial, podendo resultar num escalar, num vetor ou até mesmo num tensor. No entanto, em uma transição líquido-gasosa, por exemplo, ele pode ser definido como a diferença de volume entre a segunda e a primeira fases, ou ainda como a diferença de densidade entre a primeira e a segunda fases. Por outro lado, em casos mais complexos, o parâmetro de ordem pode ser formulado por uma teoria de grupo [13].

A fim de demonstrar como definir o parâmetro de ordem para os cristais líquidos nemáticos, temos de estabelecer uma diferença de simetria entre as fases isotrópica e anisotrópica. Assim, o parâmetro de ordem deve ser nulo na fase isotrópica e diferente de zero na fase anisotrópica. Por isso, as propriedades anisotrópicas do nosso material serão quem definirá o parâmetro de ordem.

O parâmetro de ordem ( $Q$ ) tem a finalidade de quantizar o ordenamento preferencial médio dos grãos nemáticos. Os cristais líquidos na fase nemática, por exemplo, apresentam o parâmetro de ordem diferente de zero – valor este que representa desordem – enquanto que um líquido isotrópico teria seu valor como sendo igual a 1 – representando o ordenamento das moléculas. Em um caso como este, onde o parâmetro de ordem assume valor nulo, temos o que chamamos de *fase simétrica*. Como tratamos de cristais líquidos nemáticos, a definição do parâmetro de ordem depende de alguns fatores, que serão vistos a seguir, que fornecem ao parâmetro de ordem características tensoriais. Para realizar tal definição, faremos abordagens com relação a propriedades macroscópicas dessa fase.

### 1.2.1. Aproximação macroscópica

Propriedades como constante dielétrica, índice de refração, susceptibilidade magnética, etc., são tensoriais e, em cristais líquidos nemáticos, apresentam comportamento anisotrópico, isto é, cada uma delas pode ser útil na definição do nosso parâmetro de ordem. Usaremos, daqui em diante, o momento magnético ( $\vec{M}$ ). Sua definição é:

$$M_i = \chi_{ij}H_j, \quad (1.01)$$

onde  $H$  representa a intensidade do campo magnético,  $\chi$  a susceptibilidade magnética e  $i, j = x, y, z$ , lembrando que a susceptibilidade magnética é um tensor simétrico para um campo magnético estático. Se estivermos considerando um sistema na fase isotrópica, podemos escrever

$$\chi_{ij} = \chi\delta_{ij}. \quad (1.02)$$

Ainda assim, se a fase for uniaxial (há apenas um eixo de simetria), com o diretor  $\mathbf{n}$  paralelo ao eixo  $z$ , escolhido como o eixo de simetria,

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (1.03)$$

sendo  $\chi_{\perp}$  e  $\chi_{\parallel}$ , respectivamente, as susceptibilidades magnéticas perpendicular e paralela ao eixo de simetria, neste caso também em relação ao diretor  $\mathbf{n}$  [5]. Dessa forma, a condição necessária para que o parâmetro de ordem macroscópico seja determinado e satisfeito pela parte anisotrópica de  $\chi$ , será que

$$\Delta\chi_{ij} = \chi_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \sum_k \chi_{kk} \quad (1.04)$$

Com isso, a definição do tensor parâmetro de ordem  $Q$  será

$$Q = \frac{\Delta\chi_{ij}}{\Delta\chi_{M\acute{A}X}} \quad (1.05)$$

onde  $\Delta\chi_{M\acute{A}X}$  representa a anisotropia máxima que poderia ser observada na fase nemática perfeitamente ordenada.

Normalmente, o tensor  $Q$  é simétrico e de segunda ordem, com cinco elementos independentes. Mas, em um sistema no qual ele possa ser diagonalizado, escrevemos

$$Q = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x-y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix}. \quad (1.06)$$

Quando o cristal líquido nemático é biaxial (apresenta dois eixos de simetria), obtemos três autovalores diferentes para  $Q$ , quando  $x$  e  $y$  são diferentes de zero. Por outro lado, quando o nemático é uniaxial,  $x$  é diferente de zero, mas  $y$  não. E, quando o sistema é isotrópico, tanto  $x$  quanto  $y$  são nulos. Geralmente, o parâmetro de ordem é descrito por

$$Q_{ij} = \frac{3}{2}x \left( x_i x_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) - \frac{1}{2}y [m_i m_j - (\hat{n} \times \hat{m})_i (\hat{n} \times \hat{m})_j], \quad (1.07)$$

sendo  $\hat{n}$ ,  $\hat{m}$  e  $\hat{n} \times \hat{m}$  auto vetores de  $Q$ , correspondentes, respectivamente, a  $x$ ,  $-\frac{1}{2}(x+y)$  e  $-\frac{1}{2}(x-y)$ .

### 1.2.2. Relação entre as aproximações macroscópica e microscópica

Uma vez que nossos cristais líquidos nemáticos são uniaxiais, a definição do diretor  $\mathbf{n}$  na direção paralela à da orientação média das moléculas não nos permite definir o parâmetro de ordem como uma grandeza escalar, apresentando um termo referente ao produto unitário  $\langle \hat{n} \cdot \hat{n} \rangle$ , ou vetorial, com um termo  $\langle \hat{n} \rangle$ , pois não há polarização macroscópica. Dessa maneira, torna-se completamente coerente definir o parâmetro de ordem macroscópico  $Q^M$  como um tensor de segunda ordem, que descreverá o comportamento ordenado da fase nemática [14], por

$$Q_{ij}^M = \langle n_i n_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij} \quad (1.08)$$

onde  $n_i$  são componentes de  $\mathbf{n}$ . Na fase uniaxial, o tensor terá a forma

$$Q^M = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}, \quad (1.09)$$

com

$$S = \frac{3}{2} \langle n_z^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad (1.10)$$

mostrando que os três auto valores do parâmetro de ordem são nulos na fase isotrópica, mas, na fase uniaxial, dois deles serão iguais.

Em um sistema escolhido arbitrariamente,

$$Q_{ij}^M = S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (1.11)$$

uma vez que  $S$  é definido como

$$S = \frac{1}{3} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (1.12)$$

sendo  $n_i$  componentes do diretor  $\mathbf{n}$  e  $P_2(\cos \theta)$  o segundo polinômio de Legendre. Se compararmos as equações 1.07 e 1.12, podemos ver que são idênticas quando  $x = \frac{2}{3}S$  e  $y = 0$ .

Para determinarmos uma relação entre os parâmetros de ordem macroscópico ( $Q^M$ ) e microscópico ( $Q$ ) para moléculas prolatas rígidas, escrevemos a parte anisotrópica da susceptibilidade magnética como sendo proporcional a  $S_{ij}$ ,

$$\Delta \chi_{ij} = N \chi_i Q_{ij}^M, \quad (1.13)$$

onde  $N$  representa a densidade de partículas e  $\chi_i$  a anisotropia da susceptibilidade magnética. Sendo  $\Delta \chi_{MAX} = N \chi_{ij}$ , obtemos

$$Q_{ij} = Q_{ij}^M \quad (1.14)$$

para prolatos rígidos. Além do mais, como os nemáticos são normalmente uniaxiais, podemos utilizar o parâmetro de ordem  $S$  ao invés de  $Q^M$ , até mesmo porque  $S$  é normalizado (tem valor 1 para um estado perfeitamente ordenado e zero para um desordenado).

## 2. Viscosidade em fluidos

Como já foi mostrado anteriormente, os cristais líquidos são anisotrópicos e, conseqüentemente, as propriedades apresentadas por eles também o são. Neste trabalho, daremos uma atenção especial à viscosidade, que pode ser descrita em termos de cinco coeficientes independentes [15]. Tal propriedade representa a reação de um fluido ao cisalhamento causado pela ação de forças externas a ele. Normalmente, tais forças de reação no interior do fluido se anulam, por terem mesma magnitude e sentidos contrários. Além disso, considera-se o fluido como um contínuo, isto é, infinitamente divisível, tornando-se possível descrever as propriedades do fluido utilizando-se teoria de campos, ou seja, essas propriedades assumem valores que são funções contínuas da posição e do tempo.

A seguir, nos dedicaremos ao estudo da viscosidade em um fluido e, para tal, introduziremos alguns conceitos básicos pertinentes e completamente necessários para nosso desenvolvimento.

### 2.1. A tensão em fluidos isotrópicos

As forças que atuam em um meio contínuo podem ser de dois tipos: *forças externas*, também chamadas de forças de corpo, que atuam sobre as partículas do corpo em resultado a uma ação externa – como, por exemplo, a gravitação, as forças elétricas e etc. – e *forças internas*, ou forças de contato, que atuam nas superfícies do corpo – como, por exemplo, a pressão, o atrito, etc. A tensão em um fluido, por ser uma força de contato, descreve a maneira pela qual as forças atuam nas fronteiras do corpo. Para isso são necessárias nove quantidades, das quais seis são somente para descrever o cisalhamento [16,17]. A seguir, iniciaremos o processo de definição da tensão em um fluido isotrópico.

Considere uma região infinitesimal do fluido que circunda um ponto C, como mostrado na figura 2.1 a seguir.

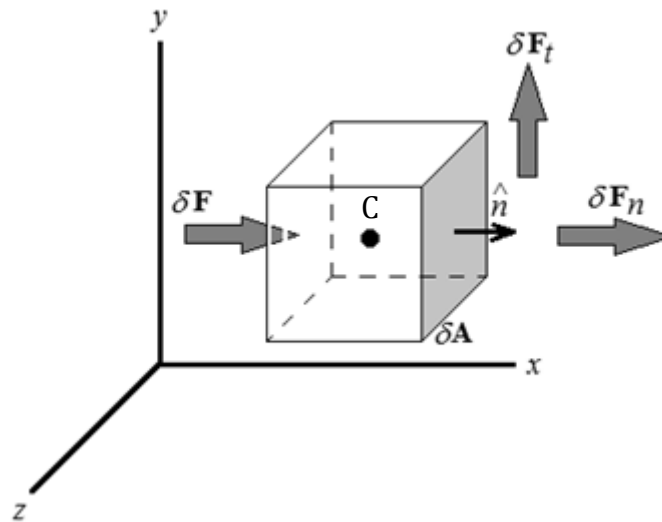


Figura 2.1 – Representação esquemática de uma região infinitesimal de um fluido isotrópico.

Uma força de contato ( $\delta\mathbf{F}$ ) que seja aplicada em uma das faces ( $\delta\mathbf{A}$ ) da superfície que rodeia o ponto C será transmitida dessa face à outra simetricamente disposta em relação à primeira. A orientação de  $\delta\mathbf{A}$  é dada pelo vetor unitário  $\hat{n}$ , que é normal à superfície direcionado para fora desta, ou seja, com o mesmo sentido da transmissão da força de contato. Tal força pode ser descrita em termos de duas componentes: uma tensão normal ( $\sigma_n$ ) à superfície onde atua e uma tensão cisalhante ( $\tau_n$ ) a essa superfície, tais que

$$\sigma_n = \lim_{\delta A_n \rightarrow 0} \frac{\delta F_n}{\delta A_n} \quad ; \quad \tau_n = \lim_{\delta A_n \rightarrow 0} \frac{\delta F_t}{\delta A_n}, \quad (2.01)$$

onde o índice  $n$  associa as tensões ao vetor  $\hat{n}$ , que é normal à superfície  $\delta\mathbf{A}$ , e o termo  $\delta\mathbf{F}_t$  representa a força aplicada tangencialmente à superfície  $\delta\mathbf{A}$ . É completamente relevante reescrever as equações (2.01) em coordenadas ortogonais, isto é, com as tensões atuando nas componentes  $x, y$  e  $z$ . Dessa forma,

$$\sigma_{ii} = \lim_{\delta A_i \rightarrow 0} \frac{\delta F_i}{\delta A_i} \quad (2.02-a)$$

$$\tau_{ij} = \lim_{\delta A_i \rightarrow 0} \frac{\delta F_j}{\delta A_i} \quad (2.02-b)$$

sendo que o primeiro índice das equações (2.02) dá a direção da normal ao plano considerado, e o segundo, a direção da aplicação da força. Com isso, a tensão num ponto do fluido pode ser descrita como

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.03)$$

onde as componentes da diagonal principal representam a pressão, geralmente isotrópica. Quando atuarem no sentido *de dentro para fora*, essas componentes serão consideradas positivas.

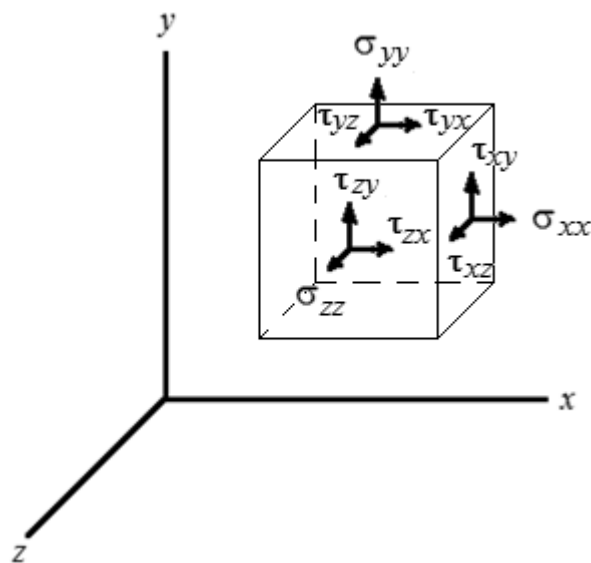


Figura 2.2 – Representação de algumas das componentes das tensões normais e cisalhantes em um incremento de volume do fluido em questão.

### 2.1.1. Equações de equilíbrio

A partir de definições relacionadas às equações de movimento de um fluido, poderemos demonstrar as condições de equilíbrio de um elemento de volume e, como consequência, demonstrar algumas relações importantes entre as tensões analisadas nesse elemento. Para tal, usaremos uma única notação para as tensões:  $\tau$ . As tensões normais apresentarão índices iguais ( $\tau_{ii}$ ), enquanto as cisalhantes apresentarão índices diferentes ( $\tau_{ij}$ ). Dessa forma, na figura anterior, por exemplo, usaremos  $\sigma_{xx} = \tau_{xx}$ , e assim por diante.

Considere, então, um elemento de volume em forma de paralelepípedo, com superfícies paralelas aos planos das coordenadas cartesianas, em equilíbrio

estático. Daqui em diante nosso tensor  $\tau$  será chamado de *tensor de stress*, e será função das três coordenadas ( $x, y$  e  $z$ ), isto é,  $\tau_{xx}$  será função de  $x, y$  e  $z$ , assim como cada componente de  $\tau$ . Além disso, o tensor de *stress* será uma função contínua diferenciável, o que nos permitirá escrever que

$$\tau_{xx}(x + dx, y, z) = \tau_{xx}(x, y, z) + dx \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x}(x, y, z), \dots \quad (2.04)$$

para todas as componentes consideradas, sendo  $dx$  o comprimento da aresta do paralelepípedo. A equação (2.04) nada mais é do que uma expansão em série de Taylor, considerando que os termos de ordem 2 ou superiores não são interessantes para nossa análise. Além disso, enquanto em uma face teremos, por exemplo, a grandeza descrita pelos dois termos no lado direito de (2.04), na face oposta a essa teremos a grandeza  $-\tau_{xx}$ , representando o *stress* contrário ao da face considerada. Ou seja, enquanto na face da esquerda (vide figura 2.3) a força é representada por  $\tau_{xx} dydz$ , contrariamente a ela, na face da direita, teremos  $(\tau_{xx} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} dx) dydz$ , e assim por diante. Também, para cada componente, teremos uma força atuando no fluido (pressão), expressa por  $F_i dx dy dz$ .

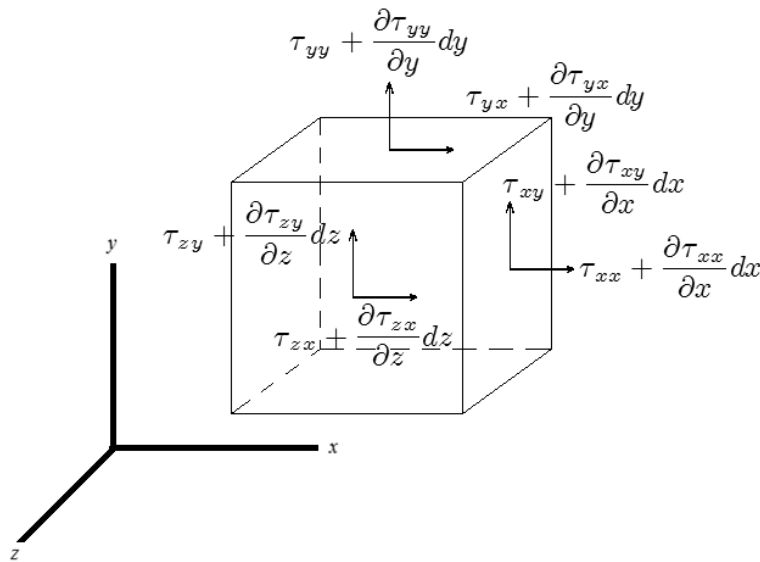


Figura 2.3 – Representação das componentes das tensões normais e cisalhantes, reescritas pela nova notação, que contribuem para o momento ao redor do eixo-z.

A primeira condição de equilíbrio a ser observada, dessa forma, será que a resultante das forças (*stresses*) deve ser igual a zero. Com isso, baseando-se na figura e na equação anteriores, escrevemos, na direção  $x$ ,

$$\begin{aligned} \left( \tau_{xx} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} dx \right) dydz - \tau_{xx} dydz + \left( \tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \right) dx dz - \tau_{yx} dx dz \\ + \left( \tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz \right) dx dy - \tau_{zx} dx dy + F_x dx dy dz = 0, \end{aligned} \quad (2.05)$$

onde os índices do nosso tensor de stress representam, respectivamente, a direção da normal à face na qual o tensor de stress atua e a direção da atuação do tensor. Dividindo a equação (2.05) por  $dx dy dz$ , obtemos

$$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + F_x = 0, \quad (2.06)$$

que, generalizado para todas as direções, será escrito como

$$\frac{\partial \tau_{ji}}{\partial x_j} + F_j = 0, \quad (2.07)$$

sendo que  $i, j = 1, 2, 3$ , significando as direções  $x, y$  e  $z$ , respectivamente.

A outra condição de equilíbrio é que o momento resultante nesse corpo seja nulo. Tal condição nos conduzirá a um resultado bastante importante nesta análise. Assim, se calcularmos o momento ao redor do eixo- $z$ , tomando-o como igual a zero, obteremos

$$\begin{aligned} - \left( \tau_{xx} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} dx \right) dydz \frac{dy}{2} + \tau_{xx} dydz \frac{dy}{2} + \left( \tau_{xy} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} dx \right) dydz dx \\ - \left( \tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \right) dx dz dy + \left( \tau_{yy} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} dy \right) dx dz \frac{dx}{2} \\ - \tau_{yy} dx dz \frac{dx}{2} + \left( \tau_{zy} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} dz \right) dx dy \frac{dx}{2} - \tau_{zy} dx dy \frac{dx}{2} \\ + \left( \tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz \right) dx dy \frac{dy}{2} + \tau_{zx} dx dy \frac{dy}{2} - F_x dx dy dz \frac{dy}{2} \\ + F_y dx dy dz \frac{dx}{2} = 0. \end{aligned} \quad (2.08)$$

Em seguida, se dividirmos toda a equação por  $dx dy dz$  e tomarmos o limite desta quando  $dx \rightarrow 0$ ,  $dy \rightarrow 0$  e  $dz \rightarrow 0$ , encontraremos que

$$\tau_{xy} = \tau_{yx}, \quad (2.09)$$

e, realizando a mesma análise para os momentos ao redor dos outros dois eixos, obteremos as relações análogas a (09) para cada componente, nos conduzindo a

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}.$$

Este último resultado – as componentes fora da diagonal principal do tensor de *stress* são iguais – propõe que as tensões cisalhantes, que são exercidas sobre faces opostas do nosso paralelepípedo, são sempre iguais, mesmo que o fluido em questão não esteja em equilíbrio. Matematicamente falando, o tensor de cisalhamento será uma matriz sempre simétrica, para o caso de fluidos isotrópicos. Quando for o caso de fluidos anisotrópicos, cristais líquidos, por exemplo, poderão existir torques internos, o que nos conduzirá a um resultado diferente deste último aqui apresentado.

Durante esta seção abordamos o conceito de tensor de stress por um ponto de vista geométrico, uma vez que o objetivo deste trabalho é fornecer uma abordagem geométrica para os coeficientes de viscosidade no tensor de stress de um cristal líquido. No entanto, existem abordagens realizadas analiticamente para a construção desse tensor [59], o que acreditamos ser, apesar de interessante, destoante com o objetivo deste trabalho.

## 2.2. Definição de viscosidade

O conceito de viscosidade basicamente reside na consideração do atrito interno existente entre as camadas, ou lâminas, de um fluido em escoamento, ou então a medida da resistência ao escoamento que este fluido oferece quando sujeito a uma força externa tangencial a essas camadas. No entanto, para nosso trabalho faz-se necessária uma definição um pouco mais específica, o que significa dizer que *a viscosidade é uma propriedade mecânica relacionada ao transporte microscópico de quantidade de movimento, ocorrendo quando há uma tensão que produz cisalhamento no fluido* [18]. Tal definição é apresentada dessa maneira de modo a definir essa propriedade pela utilização de conceitos que já estão sendo utilizados neste trabalho.

Suponha que nosso fluido apresente um escoamento na direção positiva do eixo-x, e que sua velocidade dependa apenas de sua posição em relação ao eixo-y.

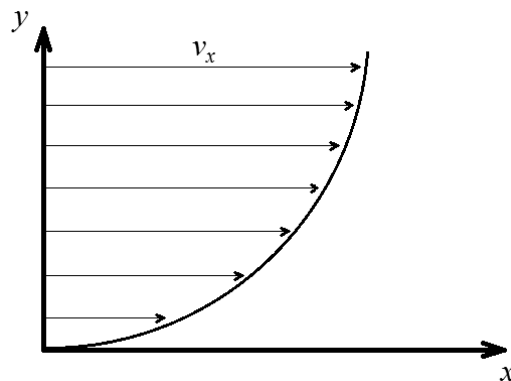


Figura 2.4 – Representação gráfica do perfil da velocidade de um fluido em um fluxo laminar.

De acordo com a figura anterior, para cada camada do fluido que analisarmos, haverá uma camada superior cuja velocidade será maior do que a da considerada, além de outra inferior, com velocidade menor do que a da camada observada. Devido à interação molecular entre as camadas observadas, as moléculas da camada superior atuam sobre as da inferior, o que fornecerá um aumento na sua velocidade. Analogamente, as moléculas da camada inferior atuarão sobre as da molécula superior, o que acarretará numa diminuição de sua velocidade. Assim, podemos dizer que toda essa interação produzirá um transporte de momento que será proporcional ao cisalhamento entre as camadas.

Então, um elemento fluido, considerado estar entre duas camadas infinitas, que se move com velocidade constante,  $v_x$ , devida à influência de uma força exercida pela placa,  $\delta F_x$ , estará sujeito a uma tensão de cisalhamento, como definido em (2.02-b),

$$\tau_{yx} = \lim_{\delta A_y \rightarrow 0} \frac{\delta F_x}{\delta A_y}, \quad (2.10)$$

sendo  $\delta A_y$  a área do elemento em contato com a placa.

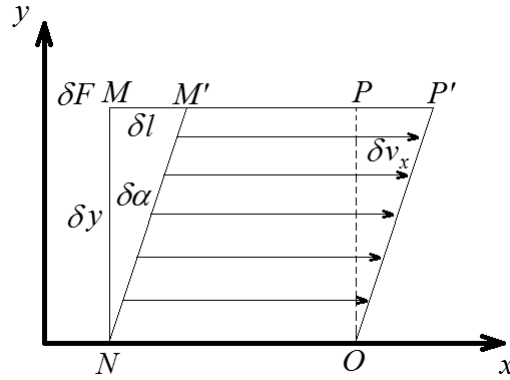


Figura 2.5 – Representação esquemática de um elemento de fluido sob cisalhamento.

Suponha que este elemento seja deformado, durante um tempo  $\delta t$ , da posição MNOP para M'NOP', como mostrado na figura anterior. Pela definição, sendo  $\alpha$  a deformação sofrida por ele, a taxa de deformação será dada por

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta \alpha}{\delta t}. \quad (2.11)$$

Por outro lado, para descrevermos a tensão de cisalhamento (2.10), deveremos expressar (2.11) em termos de quantidades mensuráveis. Assim, considere que

$$\delta l = \delta v_x \delta t, \quad (2.12)$$

ou ainda, para ângulos muito pequenos,

$$\delta l = \delta y \delta \alpha. \quad (2.13)$$

Igualando (2.12) e (2.13), obtemos

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\delta v_x}{\delta y}. \quad (2.14)$$

Assim, podemos perceber que a tensão de cisalhamento, representada pela taxa de deformação, é proporcional ao gradiente da velocidade, como demonstrado em (2.14).

Para a maioria dos fluidos, Newton definiu que

$$\tau_{yx} = \eta \frac{\delta v_x}{\delta y}, \quad (2.15)$$

sendo  $\eta$  a viscosidade do fluido em questão. Assim, os fluidos que obedecem à (2.15), isto é, apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade, são chamados de *newtonianos*. Os cristais líquidos são fluidos não-newtonianos, pois a relação entre  $\tau_{yx}$  e  $\frac{\delta v_x}{\delta y}$  não é linear, o que significa que a viscosidade não é definida simplesmente por  $\eta$ . Ainda, outro fator interessante a esse respeito é que, pelo fato de as moléculas constituintes dos CLs serem anisotrópicas, elas apresentam uma orientação na direção do próprio cisalhamento [16]. Com isso, a equação (2.15) deverá ser reescrita, mostrando que, para esses fluidos, a viscosidade será determinada por vários coeficientes, conhecidos como coeficientes de Leslie. Outro estudo, a ser desenvolvido posteriormente, também conduzirá a uma relação – conhecida como Relação de Parodi – entre esses coeficientes, reduzindo o número de coeficientes, além de demonstrar certa relação entre eles.

### 2.3. O tensor de stress – definição

Nesta seção, nosso interesse não está em deduzir uma relação geral para o tensor de stress, mas sim apenas defini-lo de uma maneira adequada, a fim de que o estudo dirigido aqui possa seguir adiante. Assim, a proposta é definir o tensor de stress, pois, no capítulo 4, sua utilização será imprescindível.

É sabido que a tensão em cada ponto de um fluido contínuo é descrita por nove componentes (sendo que três delas são dependentes umas das outras e as outras seis, independentes) representadas por  $\sigma_{ij}$  – quando  $i \neq j$ ,  $\sigma_{ij} = \tau_{ji}$  (tensão de cisalhamento); quando  $i = j$ ,  $\sigma_{ii}$  (tensão normal, ou pressão), ou seja,

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{22} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Sabe-se também que a taxa de deformação  $\frac{\partial v_j}{\partial x_i}$  está relacionada com a tensão de cisalhamento. No entanto, essas duas últimas são definidas como tensores de segunda ordem, que são compostos de três partes: uma isotrópica e duas anisotrópicas – tensores de traço nulo – (uma simétrica e outra antissimétrica). As componentes da parte anisotrópica antissimétrica trocam de sinal quando há a

reflexão dos eixos, diferentemente do que ocorre com as componentes da parte simétrica. Dessa forma, podemos escrever o tensor  $\sigma_{ij}$  como sendo

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\sigma_{mm} + \frac{1}{2}\left(\sigma_{ij} + \sigma_{ji} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\sigma_{mm}\right) + \frac{1}{2}(\sigma_{ij} - \sigma_{ji}). \quad (2.16)$$

O primeiro termo da equação acima é referente à parte isotrópica, o segundo termo à parte anisotrópica simétrica e, o último, à parte anisotrópica antissimétrica, sendo  $\sigma_{mm} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} = -3p$ . Com isso, sendo  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ , a parte anisotrópica simétrica de (2.16) será reescrita sob a forma

$$\frac{1}{2}\left(\sigma_{ij} + \sigma_{ji} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\sigma_{mm}\right) = \sigma_{ij} + \delta_{ij}p = q_{ij}. \quad (2.17)$$

Já, para a parte anisotrópica antissimétrica, teremos

$$\frac{1}{2}(\sigma_{ij} - \sigma_{ji}) = 0. \quad (2.18)$$

Analogamente, para a taxa de deformação  $\frac{\partial v_j}{\partial x_i}$  teremos

$$\frac{\partial v_j}{\partial x_i} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\frac{\partial v_m}{\partial x_m} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right), \quad (2.19)$$

apresentando também uma parte isotrópica,

$$\frac{1}{3}\delta_{ij}\frac{\partial v_m}{\partial x_m} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\vec{\nabla} \cdot \vec{v}, \quad (2.20-a)$$

uma parte anisotrópica simétrica,

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\right) = \gamma_{ij}, \quad (2.20-b)$$

e uma parte anisotrópica antissimétrica,

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right) = W_{ij}, \quad (2.20-c)$$

onde  $W$  tem a função de descrever a taxa de rotação do meio. A quantidade  $W_{ij}$  tem seis componentes não nulas, que são as componentes dos vetores  $\pm \frac{1}{2}\vec{\omega}$ , sendo  $\vec{\omega}$  a *vorticidade*. Além disso, na equação (2.20-b),  $\gamma_{ij}$  descreve um fluxo, que está sujeito a cisalhamento, livre de vorticidade.

O fato de decompor o tensor (2.19) em três partes – uma isotrópica e duas anisotrópicas – significa que ele pode ser descrito como a combinação de um fluxo divergente, de um fluxo irrotacional (quando  $\gamma \neq 0$ ) e um rotacional ( $\vec{W} \neq 0$ ).

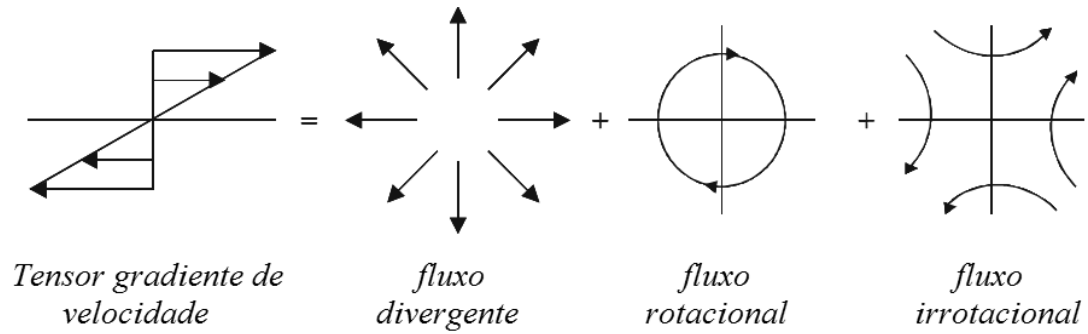


Figura 2.6 – Representação geométrica do tensor gradiente de velocidade. O esboço do fluxo rotacional representa  $\gamma = 0$ , enquanto o do fluxo irrotacional representa  $W = 0$ .

Para o caso de um fluido incompressível, teremos  $\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ , que, na figura anterior, implica na ausência do primeiro diagrama do lado direito da igualdade.

## 3. Relações recíprocas

### 3.1. Conceitos básicos – afinidades e fluxos

Antes de estudarmos as relações recíprocas de Onsager, temos de definir algumas quantidades que nos auxiliarão no entendimento dessas relações. Uma dessas quantidades será útil para descrever a *força* que dirige um processo termodinâmico (força diretora), e a outra descreverá a resposta a essa força.

Os processos de maior interesse são os que ocorrem em sistemas contínuos, como, por exemplo, o fluxo de energia em uma barra com um gradiente contínuo de temperatura. Entretanto, para sugerir o melhor modo de escolha dos parâmetros em cada sistema contínuo, é necessário considerar, primeiramente, o caso relativamente simples de um sistema discreto. Um processo típico de um sistema discreto seria o fluxo de energia de um subsistema homogêneo para outro ao longo de uma partição diatérmica infinitamente fina [19-23].

Vamos considerar um sistema composto de dois subsistemas, onde a entropia  $S_k = S_k(X_k)$ , para  $k = 1, 2$ , pode ser escrita sob a forma  $S_k + S'_k = S_k^0$ . Dessa mesma forma, qualquer outro parâmetro extensivo tem valores  $X_k$  e  $X'_k$  nesses subsistemas, e, por estarem isolados, temos

$$X_k + X'_k = X_k^0 \quad (3.01)$$

como sendo constante. Se  $X_k$  e  $X'_k$  não têm vínculos, então seus valores de equilíbrio são dados pela anulação da quantidade

$$\mathcal{F}_k \equiv \left( \frac{\partial S^0}{\partial X_k} \right)_{X_k^0} = \left( \frac{\partial (S + S')}{\partial X_k} \right)_{X_k^0} = \frac{\partial S}{\partial X_k} - \frac{\partial S'}{\partial X'_k} = F_k - F'_k \quad (3.02)$$

Assim, se  $\mathcal{F}_k$  é zero, o sistema está em equilíbrio, mas se  $\mathcal{F}_k$  é diferente de zero, ocorre um processo irreversível, que leva o sistema para o estado de equilíbrio. A quantidade  $\mathcal{F}_k$ , que é a diferença dos parâmetros intensivos (na representação entrópica), atua como uma “força generalizada” que “conduz” o processo. Tais forças generalizadas são chamadas *afinidades*. Quando a afinidade e o fluxo são do mesmo tipo, o fenômeno é dito *direto*, como no caso de um fluxo de calor produzido por um gradiente de temperatura. Por outro lado, quando um fluxo de um tipo é induzido por uma força de outro tipo – por exemplo, escoamento de fluidos ou transporte de compostos iônicos induzidos por um gradiente de potencial elétrico – o fenômeno é dito *acoplado*.

Consideremos, então, dois sistemas separados por uma parede diatérmica. Fazendo  $X_k$  ser a energia interna  $U$ , então

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_k &= \frac{\partial S}{\partial U} - \frac{\partial S'}{\partial U'} \Rightarrow \\ \mathcal{F}_k &= \frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\end{aligned}\quad (3.03)$$

Isso quer dizer que nenhum calor flui pela parede diatérmica se (3.03) é igual a zero. Mas, uma diferença não-nula entre o inverso das temperaturas atua como uma força generalizada, conduzindo o calor entre os subsistemas. Da mesma forma, se  $X_k$  for o volume  $V$ ,

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_k &= \frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial S'}{\partial V'} = \frac{\partial S}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial V} - \frac{\partial S'}{\partial U'} \frac{\partial U'}{\partial V'} \Rightarrow \\ \mathcal{F}_k &= \frac{P'}{T'} - \frac{P}{T}\end{aligned}$$

e, analogamente, se  $X_k$  for o número de constituintes do sistema, teremos

$$\mathcal{F}_k = \frac{\mu}{T} - \frac{\mu'}{T'}$$

Vamos definir a resposta à força aplicada pela taxa de variação do parâmetro extensivo  $X_k$ . Então, o *fluxo*  $\phi_k$  será

$$\phi_k \equiv \frac{dX_k}{dt}\quad (3.04)$$

Dessa forma, o fluxo desaparece se a afinidade desaparece, e é diferente de zero se a afinidade também o é. Essa é a relação entre fluxos e afinidades que caracteriza as taxas de processos irreversíveis.

A identificação das afinidades em um tipo particular de sistema é frequentemente feita, de forma mais conveniente, através da consideração da taxa de produção de entropia. Diferenciando a entropia  $S(X_0, X_1, \dots)$  com relação ao tempo, temos

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial X_k} \frac{dX_k}{dt}\quad (3.05-a)$$

ou então,

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \mathcal{F}_k \phi_k\quad (3.05-b)$$

Dessa forma, a taxa de produção de entropia é a soma dos produtos de cada fluxo com sua afinidade associada.

As equações de produção de entropia são particularmente úteis quando estendemos a definição de afinidades para sistemas contínuos. Se, por exemplo, o calor flui de um subsistema homogêneo para outro, através de uma partição diatérmica infinitamente fina, a força generalizada será dada por (3.03), mas, se o calor flui ao longo de uma barra de metal, na qual a temperatura varia de uma forma contínua, é difícil aplicar nossa definição anterior de afinidade. Não obstante, podemos calcular a taxa de produção de entropia, e, em seguida, identificar a afinidade.

Consideremos, então, um sistema tridimensional no qual existam fluxos de energia e matéria, conduzidos por forças apropriadas. Como fluxos, escolhemos as componentes dos vetores densidades de corrente de energia e matéria. Assim, associado à energia  $U$ , temos os três fluxos de energia  $(\phi_{0x}, \phi_{0y}, \phi_{0z})$ , que são as componentes do vetor densidade de corrente  $J_0$ . Por definição, o módulo de  $J_0$  é a quantidade de energia fluindo através de uma unidade de área ( $ds$ ) por unidade de tempo ( $dt$ ), e a direção de  $J_0$  é a direção desse fluxo de energia. Da mesma forma, a densidade de corrente pode descrever o fluxo de um componente químico particular por unidade de área em uma unidade de tempo.

Um problema que imediatamente surge é o de definir a entropia em um sistema de não-equilíbrio. Para isso, associamos uma entropia local  $S(X_0, X_1, \dots)$  a uma região infinitesimal, onde, por definição, a dependência funcional de  $S$  dos parâmetros extensivos  $X_0, X_1, \dots$ , é tomada como idêntica à dependência no equilíbrio. Ou seja, simplesmente adotamos a equação fundamental de equilíbrio para associar a entropia local aos parâmetros locais  $X_0, X_1, \dots$ . Assim,

$$dS = \sum_k \mathcal{F}_k dX_k \quad (3.06-a)$$

ou, para um incremento de volume,

$$ds = \sum_k \mathcal{F}_k dx_k \quad (3.06-b)$$

É importante ressaltar que a soma em (3.06-b) omite o termo referente ao volume, o que a faz ter um termo a menos do que (3.06-a).

Novamente, o parâmetro intensivo local  $\mathcal{F}_k$  é considerado ser a mesma função dos parâmetros extensivos, como seria no equilíbrio. Isso decorre do fato de ter sentido físico tomar a temperatura variando continuamente em uma barra, a despeito de a termodinâmica implicar na existência da temperatura somente em sistemas em equilíbrio.

A equação (3.06-a) sugere, imediatamente, uma definição razoável de densidade de corrente de entropia  $J_S$ ,

$$J_S = \sum_k \mathcal{F}_k J_k \quad (3.07)$$

onde  $J_k$  é a densidade de corrente dos parâmetros extensivos  $X_k$ . A magnitude do fluxo de entropia  $J_S$  é a entropia transportada ao longo de um incremento de área por unidade de tempo.

A taxa de produção local de entropia é igual à entropia que deixa essa região, somada à taxa de aumento da entropia dentro da mesma. Se  $\dot{s}$  denota a taxa de produção de entropia por unidade de volume e  $(\partial s / \partial t)$  representa o aumento da entropia por unidade de volume, então

$$\dot{s} = \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot J_S \quad (3.08)$$

Como os vários parâmetros extensivos não podem ser criados nem destruídos, então as equações de continuidade para esses parâmetros terão a forma

$$\frac{\partial x_k}{\partial t} + \nabla \cdot J_k = 0 \quad (3.09)$$

Entretanto, ainda não estamos preparados para calcular  $\dot{s}$  explicitamente, e então identificar as afinidades em sistemas contínuos.

O primeiro termo de (3.08) pode facilmente ser obtido através da relação (3.06-b). Assim,

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_k \mathcal{F}_k \frac{\partial x_k}{\partial t} \quad (3.10)$$

e, o segundo termo de (3.08) pode, também, ser facilmente obtido tomando o divergente na equação (3.07), fornecendo

$$\nabla \cdot J_S = \nabla \cdot \left( \sum_k \mathcal{F}_k J_k \right) = \sum_k \nabla \mathcal{F}_k \cdot J_k + \sum_k \mathcal{F}_k \nabla \cdot J_k \quad (3.11)$$

Com isso, a equação (3.08) pode ser reescrita sob a forma

$$\dot{s} = \sum_k \mathcal{F}_k \frac{\partial x_k}{\partial t} + \sum_k \nabla \mathcal{F}_k \cdot J_k + \sum_k \mathcal{F}_k \nabla \cdot J_k \quad (3.12)$$

e, por (3.09), vemos que os primeiro e terceiro termos de (3.12) se cancelam, fornecendo

$$\dot{s} = \sum_k \nabla \mathcal{F}_k \cdot J_k \quad (3.13)$$

Embora, na representação da entropia, a afinidade seja definida como a diferença entre parâmetros intensivos para sistemas discretos, ela é o gradiente, nessa mesma representação, desses parâmetros em sistemas contínuos. Ou seja, se  $J_{0z}$  representa a componente  $z$  da densidade de corrente de energia, a afinidade associada  $\mathcal{F}_{0k}$  é  $\nabla_z \left( \frac{1}{T} \right)$ , ou a componente  $z$  do gradiente do inverso da temperatura, e, se  $J_k$  denota a densidade de corrente do  $k$ -ésimo constituinte (o número de constituintes do  $k$ -ésimo componente fluindo por uma área infinitesimal por segundo), a afinidade associada a  $J_{kz}$  é  $\mathcal{F}_{kz} = -\nabla_z \left( \frac{\mu_z}{T} \right)$ .

## 3.2. As relações de Onsager

### 3.2.1. Equações fenomenológicas – os coeficientes de Onsager

As equações fenomenológicas descrevem a maneira pela qual os fluxos dependem do gradiente dos parâmetros intensivos  $F_i$ . A lei de Ohm, que relata o fluxo de elétrons em um condutor com um gradiente de potencial, é uma equação fenomenológica especialmente simples. Enquanto os parâmetros intensivos naturais não sejam a configuração mais conveniente para o uso prático, o aparecimento na equação

$$\sigma = \sum_i F_i J_i \geq 0 \quad (3.14)$$

onde  $\sigma = \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)$ , nos sugere uma vantagem ao usar seu gradiente na primeira formulação das equações fenomenológicas, e transformações subsequentes para formas mais convenientes.

Sabemos que os fluxos se anulam quando as forças se anulam. Uma expansão em série de Taylor da equação

$$J_i = J_i(F_0, F_1, \dots, F_n) \quad (3.15)$$

iniciará, dessa forma, com termos lineares nas forças, fornecendo-nos

$$J_i = \sum_{j=0}^n \left( \frac{\partial J_i}{\partial F_j} \right)_0 F_j + \dots \quad (3.16)$$

onde o índice 0 denota que a derivada pode ser calculada para todos os  $F_i = 0$ , e é entendido que os parâmetros intensivos locais e seus gradientes, exceto  $F_j$ , são mantidos constantes durante a diferenciação. Se os gradientes são todos suficientemente pequenos, os termos de ordem superior nessa expansão podem ser desprezados, e as equações fenomenológicas são, então, lineares nas forças diretoras. Daqui em diante, faremos essa aproximação, e introduziremos a notação

$$L_{ij} = \left( \frac{\partial J_i}{\partial F_j} \right)_0 \quad (3.17)$$

As equações fenomenológicas se tornam, então,

$$J_i = \sum_{j=0}^n L_{ij} F_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.18)$$

Esses coeficientes  $L_{ij}$  são conhecidos como *coeficientes fenomenológicos de Onsager*. Eles são independentes dos gradientes locais, mas dependem dos estados intensivos locais. As equações (3.18) são chamadas *equações fenomenológicas lineares*, lembrando que a linearidade aqui se refere às potências dos gradientes, e não às potências para as quais  $T$ ,  $\mu$ , etc. aparecem nas equações fenomenológicas.

Algumas restrições aos sinais dos coeficientes de Onsager são provenientes da exigência de que a taxa de produção da entropia seja positiva. Combinando as equações (3.18) com as (3.14), temos

$$\sigma = \sum_i \sum_j L_{ij} F_i F_j \geq 0 \quad (3.19)$$

Tomando todos os gradientes como sendo zero, exceto um, segue que, para cada e todo  $i$ , temos  $L_{ii} \geq 0$ . Em muitas situações importantes, somente dois fluidos estão envolvidos. Assim, por exemplo,

$$\sigma = L_{00} F_0^2 + (L_{01} + L_{10}) F_0 F_1 + L_{11} F_1^2 \geq 0$$

Para que isso seja possível, é necessário que, por exemplo,

$$\begin{aligned} L_{00} &\geq 0 \\ L_{11} &\geq 0 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Os coeficientes  $L_{ii}$  são chamados *coeficientes primários*, ou *diretos*, porque eles relacionam o fluxo de uma quantidade ao gradiente da força diretora conjugada ao mesmo. Os coeficientes  $L_{ij}$ , para  $i \neq j$ , são chamados *coeficientes de acoplamento*, pois relacionam os fluxos induzidos aos gradientes das outras forças. O conceito de produção de entropia requer que todos os coeficientes primários sejam positivos. Para os coeficientes de acoplamento, uma condição similar à terceira das equações (3.20) pode ser obtida para sistemas com mais do que dois possíveis fluidos.

### 3.2.2. O postulado da reciprocidade de Onsager

Mencionamos anteriormente que a escolha dos gradientes dos parâmetros intensivos naturais como as forças diretoras oferecia certa vantagem. Analisando as equações para sistemas de dois fluidos envolvidos, vemos que a entropia tem uma forma muito simétrica em termos dos coeficientes de Onsager e as forças de transmissão. Os dois coeficientes  $L_{ii}$  e  $L_{ij}$  têm as mesmas dimensões e aparecem exatamente na mesma forma na expressão da produção de entropia. Podemos esperar, assim, que exista uma relação entre esses dois coeficientes, e esse é realmente o caso. Dessa forma, os resultados de uma teoria microscópica sugerem que os coeficientes de Onsager satisfaçam uma relação recíproca na qual

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{3.21}$$

A teoria também prediz que essa relação deva ser modificada no caso da presença de um campo magnético externo. Mas, como este resultado não nos interessa, nos restringiremos somente à equação (3.21).

É importante lembrar que o postulado da reciprocidade se aplica somente quando os fluxos de energia e matéria são expressos em termos dos gradientes de parâmetros intensivos naturais, e não se aplica, necessariamente, a fluxos e forças escolhidas.

### Teorema da reciprocidade de Onsager

As relações recíprocas de Onsager podem ser consideradas como sendo a base da Termodinâmica irreversível linear. Elas emergem como uma consequência do Teorema da Reciprocidade de Onsager.

### Dedução do teorema

Consideremos um sistema em equilíbrio, no qual centraremos nossa atenção às flutuações espontâneas. Primeiramente, consideremos

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(\tau) \rangle \quad (3.22)$$

que é o produto médio do desvio  $\delta \hat{X}_j$  com o desvio  $\delta \hat{X}_k$  (que é a entidade posterior observada um tempo  $\tau$  após o anterior). Considerando que não exista campo magnético externo, por simplicidade, o princípio de simetria do tempo requer que a relação (3.22) seja invariante se trocarmos  $\tau$  por  $-\tau$ , ou seja,

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(\tau) \rangle = \langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(-\tau) \rangle \quad (3.23)$$

ou, desde que somente os tempos relativos nos dois fatores sejam significantes,

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(\tau) \rangle = \langle \delta \hat{X}_j(\tau) \delta \hat{X}_k \rangle \quad (3.24)$$

Subtraindo  $\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k \rangle$  de ambos os lados da equação, e dividindo tudo por  $\tau$ , teremos

$$\langle \delta \hat{X}_j \frac{\delta \hat{X}_k(\tau) - \delta \hat{X}_k}{\tau} \rangle = \langle \frac{\delta \hat{X}_j(\tau) - \delta \hat{X}_j}{\tau} \delta \hat{X}_k \rangle \quad (3.25)$$

Tomando o limite para  $\tau \rightarrow 0$ , podemos escrever a equação seguinte em termos das derivadas temporais, sendo

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \dot{\hat{X}}_k \rangle = \langle \dot{\delta \hat{X}}_j \delta \hat{X}_k \rangle \quad (3.26)$$

Consideremos, agora, que o decaimento de uma flutuação  $\delta \hat{X}_k$  seja governado pelas mesmas leis dinâmicas lineares como são os processos macroscópicos:

$$\delta \hat{X}_k = \sum_i L_{ik} \delta \hat{\mathcal{F}}_i \quad (3.27)$$

Substituindo (3.27) em (3.26), teremos

$$\sum_i L_{ik} \langle \delta \hat{X}_j \delta \dot{\hat{\mathcal{F}}}_i \rangle = \sum_i L_{ij} \langle \delta \dot{\hat{\mathcal{F}}}_i \delta \hat{X}_k \rangle \quad (3.28)$$

Entretanto, temos<sup>1</sup> que

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \dot{\hat{\mathcal{F}}}_i \rangle = \begin{cases} -k \rightarrow i = j \\ 0 \rightarrow i \neq j \end{cases} \quad (3.29)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann. Assim, obtemos, de (3.28), que

---

<sup>1</sup> A dedução deste resultado será apresentada no apêndice desta tese.

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (3.30)$$

que é o teorema de Onsager na ausência de campo magnético.

Essa dedução apresentada é a mesma dada por Lars Onsager. Ademais, o fato de assumirmos que leis dinâmicas macroscópicas podem ser aplicadas ao decaimento de uma flutuação espontânea não é tão simples assim. Justificar esse fato requer uma análise com uma mecânica estatística mais complexa.

### 3.3. O teorema de flutuação e dissipação e as relações de Onsager

#### 3.3.1. Teoria de flutuações

Considere um sistema adiabaticamente isolado, com  $x^i$  variáveis, onde  $i = 1, \dots, n$ , que, no equilíbrio, assumem valores

$$x^i = x_0^i + \alpha^i \quad (3.31)$$

sendo  $\alpha^i$  a flutuação ocorrida nessas variáveis. A entropia em um estado diferente do estado de equilíbrio será  $S = S_0 + \Delta S$ , com

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} S_{ik} \alpha^i \alpha^k \quad (3.32)$$

onde  $S_{ik}$  é positiva por definição. A distribuição de probabilidade para  $\alpha^i$  será dada por

$$W(\alpha^1, \dots, \alpha^n) d\alpha^1 \dots d\alpha^n = \frac{e^{k\Delta S} d\alpha^1 \dots d\alpha^n}{\int \dots \int e^{k\Delta S} d\alpha^1 \dots d\alpha^n} \quad (3.33)$$

sendo  $k$  a constante de Boltzmann. Definindo

$$\gamma_i = \sum_k S_{ik} \alpha^k \quad (3.34)$$

teremos

$$\langle \gamma_i \alpha^l \rangle = k S_i^l \quad (3.35)$$

que, nada mais é do que a média sobre um ensemble microcanônico de sistemas, ou então uma média temporal para um único sistema. Da equação (3.34), escrevemos

$$\alpha^i = \sum_l S^{il} \gamma_l \quad (3.36)$$

sendo  $S^{ij}$  a matriz recíproca de  $S_{ij}$ . Por isso, obtemos

$$\langle \alpha^i \alpha^j \rangle = k S^{ij} \quad (3.37)$$

A variável  $\gamma_i$ , definida em (3.34), será, posteriormente, denominada *variável conjugada*.

### 3.3.2. Reversibilidade macroscópica

Suponha que  $\alpha^i$  seja mesmo função das velocidades das partículas individuais, tal que sejam invariantes quando  $t$  é trocado por  $-t$  (invariância temporal). Quando dizemos que o comportamento futuro de um sistema pode ser descrito pelos valores de  $\alpha^i$  e  $t$ , e será idêntico ao seu comportamento passado, estamos afirmando que

$$\langle \alpha^k(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)} \rangle = \langle \alpha^k(t - \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)} \rangle \quad (3.38)$$

Multiplicando (3.38) por  $\alpha^l(t)$  e tomando a média sobre todos os valores possíveis de  $\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)$ , encontramos

$$\langle \alpha^l(t) \alpha^k(t + \tau) \rangle = \langle \alpha^l(t) \alpha^k(t - \tau) \rangle \quad (3.39)$$

sendo possível, novamente, interpretarmos essa média como sendo sobre o ensemble total micro canônico ou como a média temporal sobre um sistema simples. Da mesma forma, se um número  $\beta^k$  de variáveis são diferentes funções das velocidades, nós temos

$$\langle \beta^\lambda(t + \tau)_{\beta^1(t), \dots, \beta^v(t)} \rangle = \langle -\beta^\lambda(t - \tau)_{-\beta^1(t), \dots, -\beta^v(t)} \rangle \quad (3.40)$$

fornecendo, novamente,

$$\langle \beta^\lambda(t) \beta^\mu(t + \tau) \rangle = \langle \beta^\lambda(t) \beta^\mu(t - \tau) \rangle \quad (3.41)$$

Vamos, agora, combinar um número das mesmas quantidades  $\alpha^i$  e das quantidades diferentes  $\beta^\lambda$ . Com isso,

$$\langle \alpha^k(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); \beta^1(t), \dots, \beta^v(t)} \rangle = \langle \alpha^k(t - \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); -\beta^1(t), \dots, -\beta^v(t)} \rangle \quad (3.42-a)$$

$$\langle \beta^\mu(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); \beta^1(t), \dots, \beta^v(t)} \rangle = \langle -\beta^\mu(t - \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); -\beta^1(t), \dots, -\beta^v(t)} \rangle \quad (3.42-b)$$

que implica em

$$\langle \alpha^l(t) \beta^\mu(t + \tau) \rangle = \langle -\alpha^l(t) \beta^\mu(t - \tau) \rangle \quad (3.43)$$

Se há um campo magnético externo, as equações (3.39), (3.41) e (3.43) somente serão válidas se reescritas sob a forma

$$\langle \alpha^l(t) \alpha^k(t + \tau, H) \rangle = \langle \alpha^l(t) \alpha^k(t - \tau, -H) \rangle \quad (3.44)$$

e assim por diante.

### 3.3.3. Regressão das flutuações

Vamos transformar as equações macroscópicas

$$\dot{\alpha}^i = \sum_k L_k^i \alpha_k \quad (3.45)$$

em

$$\dot{\alpha}^i = \sum_k p^{ik} \gamma_k \quad (3.46)$$

Assumimos que as mesmas equações descrevem o comportamento médio das flutuações no seguinte sentido: existe um intervalo de tempo  $\tau_1$  tal que, para  $\tau > \tau_1$ , mas  $\tau \ll T$  (onde  $T$  é o tempo no qual, de acordo com as nossas equações, um distúrbio no equilíbrio é reduzido de forma significativa), então

$$\langle \alpha^i(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)} - \alpha^i(t) \rangle = \tau \sum_k p^{ik} \gamma_k(t) \quad (3.47)$$

Deve haver certo cuidado ao se escrever  $\dot{\alpha}^i$  no lugar de  $[\alpha^i(t + \tau) - \alpha^i(t)]/\tau$ , uma vez que essa expressão é uma consequência da reversibilidade microscópica, cujo valor principal da derivada é zero. O intervalo de tempo  $\tau_1$  é obrigatório para se estabilizar um estado de fluxo estável, e a condição onde  $\tau_1$  é pequeno, comparado com o tempo em que a dedução a partir do equilíbrio é reduzida de forma considerável, impõe evidentemente algum tipo de limitação na mecânica do sistema. Deveria ser percebido, por outro lado, que muitas aplicações macroscópicas são baseadas essencialmente na mesma condição. Dessa forma, é por esse significado não tão evidente que uma série de equações, aplicadas originalmente em deduções comparadas com flutuações, podem ser aplicadas também ao comportamento médio dessas mesmas flutuações.

Multiplicando a equação (3.47) por  $\alpha^l(t)$  e tomando a média, teremos

$$\langle \alpha^l [\alpha^i(t + \tau) - \alpha^i(t)] \rangle = \tau p^{il} k \quad (3.48)$$

Analogamente,

$$\langle \alpha^i [\alpha^l(t - \tau) - \alpha^l(t)] \rangle = \tau p^{li} k \quad (3.49)$$

Pela equação (3.39), os lados esquerdos das equações acima são iguais. Portanto, teremos

$$p^{il} = p^{li} \quad (3.50)$$

que é a relação fundamental de Onsager. A mesma relação também é válida para a análise com as variáveis  $\beta$ , que fornecerão, por exemplo,

$$p^{\lambda\mu} = p^{\mu\lambda} \quad (3.51)$$

Por outro lado, quando ambas as quantidades ( $\alpha$  e  $\beta$ ) entram na equação, a análise se torna um pouco mais complicada. Por exemplo: para o caso da entropia, teremos

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \left\{ \sum S_{ik} \alpha^i \alpha^k + \sum S_{\lambda\nu} \beta^\lambda \beta^\nu \right\}$$

e, além disso, as quantidades conjugadas formarão dois grupos:

$$\gamma_i = \sum S_{ik} \alpha^k ; \gamma_\lambda = \sum S_{\lambda\nu} \alpha^\nu$$

As equações macroscópicas serão

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}^i &= \sum_m p^{im} \gamma_m + \sum_\lambda p^{i\lambda} \gamma_\lambda \\ \dot{\beta}^\lambda &= \sum_m p^{\lambda m} \gamma_m + \sum_\mu p^{\lambda\mu} \gamma_\mu \end{aligned}$$

que, após o mesmo processo de análise, fornecerão as relações de Onsager, para cada coeficiente  $p$ , lembrando que, com a presença de um campo magnético, o coeficiente  $p$  torna-se dependente de  $H$ .

## 4. Os Modelos Hidrodinâmicos e os Coeficientes de Viscosidade

A maior parte das perturbações em sistemas de muitos corpos ocorre em tempos muito pequenos. As equações hidrodinâmicas, ou modelos hidrodinâmicos, são aquelas que descrevem a propagação das perturbações nas densidades e correntes locais que correspondem às quantidades conservadas. Existem vários modelos propostos na literatura, mas para nosso caso, nos cristais líquidos nemáticos, comentaremos três deles: o modelo ELP (ou ainda modelo Ericksen – Leslie – Parodi [19, 24, 25]), o modelo cinético [26 – 29] e o modelo de conexão afim [13, 30 – 32].

O modelo ELP se fundamenta nas equações de movimento de um fluido isotrópico assim como na equação de movimento do diretor. Este modelo mostra que a dissipação devida ao escoamento desses materiais deve ser caracterizada por seis coeficientes de viscosidade, sendo que cinco deles são independentes. O modelo cinético, proposto por M. Doi, descreve a viscosidade anisotrópica de um cristal líquido nemático. Na realidade, o modelo foi sugerido como uma teoria molecular para a dinâmica de polímeros em soluções concentradas, mas sua extensão para cristais líquidos é eficientemente capaz de explicar microscopicamente a anisotropia observada nos coeficientes de viscosidade. Este não será apresentado neste trabalho uma vez que daremos atenção àqueles modelos mais relacionados com os resultados publicados. O modelo de conexão afim, proposto por S. Hess, expressa os coeficientes de viscosidade de um cristal líquido nemático em termos da viscosidade de um fluido de referência composto por partículas esféricas e da razão entre os eixos das partículas não-esféricas que são modeladas como elipsoides de rotação. Além disso, sua característica fundamental é o uso de um potencial de interação não-esférico obtido de um esférico por meio de uma transformação afim que caracteriza a anisotropia da forma de uma molécula.

#### 4.1. O modelo de Ericksen – Leslie – Parodi (ELP)

##### *Conservação do momento angular*

Como foi dito anteriormente, este modelo baseia-se nas equações de movimento de um fluido isotrópico. Dessa forma, iniciaremos sua apresentação por meio das leis de conservação da mecânica do contínuo. Assim sendo, considere que o volume ocupado por um corpo em um dado instante  $t$  é  $V(t)$ , o vetor posição é  $\vec{r}$  e o vetor velocidade é  $\vec{v}$ , para um sistema cartesiano em um referencial inercial. Com isso, a massa do corpo será

$$m = \int_V \rho dV. \quad (4.01)$$

Como o volume é dependente do tempo,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \int_V \rho dV \right) = \int_V \left( \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right) dV \quad (4.02)$$

equação esta que foi obtida aplicando-se o conceito de derivada material<sup>2</sup>. O momento linear  $p_i$  será

$$p_i = \int_V v_i \rho dV \quad (4.03)$$

e o momento angular das partículas em torno da origem será

$$H_i = \int_V (r_i \times v_i) \rho dV \quad (4.04)$$

As leis de Newton afirmam que

$$\dot{p}_i = F_i \quad (4.05)$$

e

$$\dot{H}_i = L_i \quad (4.06)$$

(a variação do momento angular é igual ao torque total aplicado ao redor da origem).

Para determinarmos  $F_i$ , temos de saber que existem dois tipos de forças: FORÇAS EXTERNAS, ou de corpo, que atuam diretamente sobre todas as partículas

---

<sup>2</sup>  $\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + (\mathbf{a} \cdot \nabla)A$

que constituem um corpo, sendo resultado de alguma ação externa (exemplo: gravitação, forças elétrica e magnética, etc.). Elas são definidas como a força por unidade de volume, ou seja,  $\int f_i dV$ . Por outro lado, as FORÇAS INTERNAS, ou de contato, são aquelas que atuam através da superfície do corpo (exemplo: pressão). Como já mencionado, em um ponto  $P$  sobre uma superfície  $dS$ , a força de contato normalmente é definida como sendo a força  $t_i$  que atua sobre a área unitária  $dS$  ao redor deste ponto. A intensidade dessa força foi chamada de *tensor de stress*, que definimos como  $\int t_i dS$ .

Então, a definição generalizada para a força total que atua sobre um corpo que ocupa uma região  $V$  do espaço interna à superfície  $S$  será

$$F_i = \int_S t_i dS + \int_V f_i dV. \quad (4.07)$$

Da mesma maneira, o torque  $(r_i \times F_i)$  ao redor da origem será definido como

$$L_i = \int_S (r_i \times t_i) dS + \int_V (r_i \times f_i) dV \quad (4.08)$$

Substituindo as equações (4.07) e (4.08) em (4.05) e (4.06) teremos

$$\dot{p}_i = \int_S t_i dS + \int_V f_i dV \quad (4.09-a)$$

$$\dot{H}_i = \int_S (r_i \times t_i) dS + \int_V (r_i \times f_i) dV \quad (4.09-b)$$

Também, por (4.03) e (4.04), as equações (4.09) fornecem

$$\frac{d}{dt} \int_V v_i \rho dV = \int_S t_i dS + \int_V f_i dV \quad (4.10-a)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V (r_i \times v_i) \rho dV = \int_S (r_i \times t_i) dS + \int_V (r_i \times f_i) dV \quad (4.10-b)$$

Outra maneira de escrever as equações (4.04) e (4.08) pode ser

$$H_i = \int_V e_{ijk} x_j v_k \rho dV \quad (4.11)$$

e

$$L_i = \int_S e_{ijk} x_j t_k dS + \int_V e_{ijk} x_j f_k dV \quad (4.12)$$

Com isso, a equação (4.10-b) poderá ser reescrita como sendo

$$\frac{d}{dt} \int_V e_{ijk} x_j v_k \rho dV = \int_S e_{ijk} x_j t_k dS + \int_V e_{ijk} x_j f_k dV \quad (4.13)$$

Como foi visto no capítulo 2, para um fluido não-newtoniano, a força de contato pode ser expressa em termos de suas componentes  $\sigma_{ji}$ , ou seja,  $t_i = \sigma_{ji} v_j$ , ao invés do que descreve a equação (2.15), sendo  $\sigma_{ji}$  o tensor de stress e  $v_j$  o vetor unitário ao longo da normal que sai de  $dS$ . Fazendo uso dessa definição e do teorema do divergente<sup>3</sup> nas equações (4.10-a) e (4.13), teremos que

$$\frac{d}{dt} \int_V v_i \rho dV = \int_V \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i \right) \rho dV \quad (4.14)$$

e

$$\frac{d}{dt} \int_V e_{ijk} x_j v_k \rho dV = \int_V \left( e_{ijk} x_j f_k + e_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_l} (x_j \sigma_{lk}) \right) dV \quad (4.15)$$

além do que, utilizando o conceito de derivada material no primeiro termo de (4.15), obtemos ainda

$$e_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial t} (v_k \rho) + \frac{\partial}{\partial x_l} (e_{ijk} x_j v_k \rho v_l) = e_{ijk} x_j f_k + e_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_l} (x_j \sigma_{lk}) \quad (4.16)$$

Uma vez que  $e_{ijk}$  é antissimétrico e  $v_j v_k$  é simétrico em relação a  $j$  e  $k$ , o segundo termo de (4.16) pode ser reescrito como

$$\frac{\partial}{\partial x_l} (e_{ijk} x_j v_k \rho v_l) = e_{ijk} \rho v_j v_k + e_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_l} (\rho v_k v_l) = 0 + e_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_l} (\rho v_k v_l) \quad (4.17)$$

enquanto o último termo de (4.16) será

$$e_{ijk} \frac{\partial x_j \sigma_{lk}}{\partial x_l} = e_{ijk} \sigma_{lk} + e_{ijk} x_j \frac{\partial \sigma_{lk}}{\partial x_l} \quad (4.18)$$

Portanto, aplicando as equações (4.17) e (4.18) na equação (4.16), obtemos

$$\begin{aligned} e_{ijk} x_j \frac{d}{dt} (v_k \rho) + e_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_l} (v_k \rho v_l) &= e_{ijk} x_j f_k + e_{ijk} \sigma_{jk} + e_{ijk} \frac{\partial \sigma_{lk}}{\partial x_l} \Rightarrow \\ e_{ijk} x_j \left[ \frac{d}{dt} (v_k \rho) + \frac{\partial}{\partial x_l} (v_k \rho v_l) - f_k - \frac{\partial \sigma_{lk}}{\partial x_l} \right] - e_{ijk} \sigma_{jk} &= 0 \end{aligned} \quad (4.19)$$

Da mesma maneira, usando o conceito de derivada material na equação (4.10-a) além do teorema do divergente, teremos

<sup>3</sup> Teorema do divergente (ou Teorema de Gauss):

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{A} dV = \int_S \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} dS$$

$$\int_V \left[ \frac{\partial v_i \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} \right] dV = \int_V \left( \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} + f_i \right) dV \quad (4.20)$$

que nos fornece

$$\frac{dv_i \rho}{dt} + \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} + f_i \quad (4.21)$$

Pela equação (4.21) podemos perceber que os termos entre colchetes da equação (4.19) se anulam, fornecendo assim

$$e_{ijk} \sigma_{jk} = 0 \quad (4.22)$$

ou ainda  $\sigma_{jk} = \sigma_{kj}$ , mostrando, em conformidade com o resultado apresentado no capítulo 2 (seção 2.1.1), que o tensor de stress é simétrico, satisfazendo a lei da conservação do momento angular.

### **Conservação da energia**

Outra característica importante a ser considerada no movimento do contínuo é a conservação da energia. Pela primeira lei da Termodinâmica,

$$\Delta E = Q + W \quad (4.23)$$

significando que a energia ( $E$ ) de um sistema pode ser alterada pela absorção ou perda de calor ( $Q$ ) e pela ação de trabalho ( $W$ ). Também, podemos escrever a equação (4.23) em termos das taxas de variação:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt} \quad (4.24)$$

Uma vez que a taxa de calor transmitido através de  $dS$  na direção  $v_i$  é considerada ser  $h_i v_i dS$ , e que,  $dS$  será composto das mesmas partículas, a taxa de variação do calor será definida como

$$\frac{dQ}{dt} = - \int_S h_i v_i dS = - \int_V \frac{\partial h_i}{\partial x_i} dV \quad (4.25)$$

Entretanto, a taxa de variação do trabalho realizado sobre o meio considerado pelas forças  $f_i$  em  $V$  e  $t_i$  em  $S$  será

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \int_S t_i v_i dS + \int_V f_i v_i dV \Rightarrow \\ \frac{dW}{dt} &= \int_S \sigma_{ji} v_j v_i dS + \int_V f_i v_i dV \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\frac{dW}{dt} = \int_V \left( \frac{\partial \sigma_{ji} v_i}{\partial x_j} \right) dV + \int_V f_i v_i dV \quad (4.26)$$

Combinando as equações (4.24), (4.25) e (4.26), teremos [16,33]

$$\frac{dE}{dt} = - \int_V \frac{\partial h_i}{\partial x_i} dV + \int_V \left( \frac{\partial \sigma_{ji} v_i}{\partial x_j} \right) dV + \int_V f_i v_i dV \quad (4.27)$$

É importante comentar o fato de que essas equações aqui apresentadas são válidas para fluidos isotrópicos, mas, em se tratando de cristais líquidos nemáticos, elas deveriam incluir alguma referência ao movimento rotacional do diretor  $\mathbf{n}$ . Por isso, Leslie introduziu variáveis como os campos da velocidade ( $v_i$ ) e do diretor ( $n_i$ ), seus gradientes ( $\partial v_i / \partial x_j$ ) e ( $\partial n_i / \partial x_j$ ) e suas taxas de variação ( $\dot{v}_i$ ) e ( $\dot{n}_i$ ). Além disso, ele admitiu que, no caso de uma amostra nemática incompressível termicamente isolada e mantida a temperatura constante [34], as equações (4.02), (4.09-a), (4.13) e (4.27) seriam

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0 \quad (4.28)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V v_i \rho dV = \int_V f_i dV + \int_S \sigma_{ij} dS_j \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V (e_{ijk} x_j \rho v_k + e_{ijk} n_j \rho_1 \dot{n}_k) dV = & \int_V (e_{ijk} x_j f_k + e_{ijk} n_j G_k) dV + \\ & + \int_S (e_{ijk} x_j t_k + e_{ijk} n_j s_k) dS \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \left( \frac{1}{2} \rho v_i v_i + U + \frac{1}{2} \rho_1 \dot{n}_i \dot{n}_i \right) dV = & \int_V (f_i v_i + G_i \dot{n}_i) dV + \\ & + \int_S (t_i v_i + s_i \dot{n}_i) dS \end{aligned} \quad (4.31)$$

sendo as definições

- $f_i \equiv$  força de corpo atuando sobre o volume  $V$ ;
- $\sigma_{ij} \equiv$  tensor de stress (ou de cisalhamento);
- $\rho_1 \equiv$  momento de inércia por unidade de volume;
- $G_i \equiv$  torque externo atuando sobre o diretor  $n$ ;
- $t_i = \sigma_{ij} v_j \equiv$  força de contato sobre a superfície  $S$ ;
- $s_i = \pi_{ji} v_j \equiv$  torque por unidade de área;
- $U \equiv$  energia interna.

Ainda, a fim de completar o conjunto de equações (4.28 – 4.31), Ericksen [24] usou a equação de Oseen para incluir a força de contato ( $g_i$ ) sobre o diretor

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_1 \dot{n}_i dV = \int_V (G_i + g_i) dV + \int_S \pi_{ji} dS_j \quad (4.32)$$

partindo da equação de conservação do momento angular. Os termos ao lado direito de (4.32) representam o efeito final de todas as forças que atuam sobre o diretor:

- $G_i \equiv$  força de volume (externa);
- $g_i \equiv$  força de volume (interna);
- $\pi_i \equiv$  força de superfície.

Além disso, se transformarmos as integrais de superfície em integrais de volume nas equações (4.28 – 4.32), obteremos as formas diferenciais

$$\dot{\rho} = 0 \quad (4.33)$$

$$\dot{\rho} v_i = f_i + \sigma_{ji,j} \quad (4.34)$$

$$\rho \dot{n}_i = G_i + g_i + \pi_{ij,i} \quad (4.35)$$

$$\dot{U} = \sigma_{ji} d_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i \quad (4.36)$$

onde

$$N_i = \dot{n}_i - \Omega_{ik} n_k \quad (4.37)$$

$$N_{ij} = \dot{n}_{i,j} - \Omega_{ik} n_{k,j} \quad (4.38)$$

$$d_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \quad (4.39)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \quad (4.40)$$

sendo que  $\sigma_{ji}$  é o tensor de stress e a vírgula nos índices está sendo usada para indicar uma derivada parcial em relação às coordenadas espaciais e  $N_i$  representa a velocidade angular do diretor em relação ao fluido. A decomposição do tensor gradiente de velocidade em uma parte simétrica e outra antissimétrica tem um significado bastante importante: localmente, o fluxo pode ser descrito como a superposição de um fluxo irrotacional ( $\mathbf{\Omega} = 0$ ) e um rotacional ( $\mathbf{d} = 0$ ) – como foi apresentado no capítulo 2 deste trabalho, fazendo uso de outra notação mais conveniente. Também, Ericksen demonstrou que, de (4.36), podemos obter

$$\sigma_{ji} - \pi_{kj}n_{i,k} + g_jn_i = \sigma_{ij} - \pi_{ki}n_{j,k} + g_in_j \quad (4.41)$$

O estudo da viscosidade de um cristal líquido se resume basicamente à parte antissimétrica do tensor de stress ( $\sigma_{ij}$ ) e ao vetor  $g_i$ . A determinação de suas formas parte da inequação para a energia livre obtida baseando-se no aumento da entropia:

$$\frac{d}{dt} \int_V S dV \geq 0 \quad (4.42)$$

sendo  $S$  a entropia por unidade de volume. Como a energia livre de Helmholtz é dada por

$$F = U - TS \quad (4.43)$$

usaremos a equação (4.36) para obter

$$\sigma_{ji}d_{ij} + \pi_{ji}N_{ij} - g_iN_i - \dot{F} \geq 0 \quad (4.44)$$

#### 4.1.1. Equações constitutivas

Até agora, trabalhamos apenas as leis de conservação às quais um cristal líquido deve obedecer. Entretanto, para desenvolver a teoria é necessário estabelecer equações para  $F, \sigma_{ji}, \pi_{ji}$  e  $N_{ij}$  [35]. A princípio, essas quantidades são funções de  $n_i, n_{i,j}, \dot{n}_i$  e  $v_{i,j}$ , respectivamente. Mas, as quantidades  $\dot{n}_i$  e  $v_{i,j}$  não são invariantes sobre transformações ortogonais. Assim, elas serão substituídas por  $N_i$  e  $d_{i,j}$ .

Como resultado dessa substituição, a energia livre de Helmholtz se torna função de  $n_i, n_{i,j}, N_i$  e  $d_{i,j}$ . Assim sendo,

$$\dot{F} = \frac{\partial F}{\partial n_i} \dot{n}_i + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \dot{n}_{i,j} + \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i + \frac{\partial F}{\partial d_{i,j}} \dot{d}_{i,j} \quad (4.45)$$

Das equações (4.37) e (4.38), obtemos que

$$\dot{n}_i = N_i - \Omega_{ki}n_k \quad (4.46)$$

$$\dot{n}_{i,j} = N_{ij} - \Omega_{ki}n_{k,j} - (d_{kj} + \Omega_{kj})n_{i,k} \quad (4.47)$$

e, dessa última,

$$\frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \dot{n}_{i,j} = \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} N_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} n_{j,k} \Omega_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} d_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,j} \Omega_{ji} \quad (4.48)$$

Se substituirmos as equações (4.46), (4.47) e (4.48) em (4.45), teremos

$$\begin{aligned}
\dot{F} &= \frac{\partial F}{\partial n_i} (N_i - \Omega_{ki} n_k) + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} (N_{ij} - \Omega_{ki} n_{k,j} - (d_{kj} + \Omega_{kj}) n_{i,k}) + \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i + \\
&\quad + \frac{\partial F}{\partial d_{i,j}} \dot{d}_{i,j} \Rightarrow \\
\dot{F} &= \frac{\partial F}{\partial n_i} N_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} n_j \Omega_{ij} + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} N_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} n_{j,k} \Omega_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} d_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,j} \Omega_{ji} \\
&\quad + \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i + \frac{\partial F}{\partial d_{i,j}} \dot{d}_{i,j}
\end{aligned} \tag{4.49}$$

Então, a equação (4.44) será reescrita como se segue:

$$\begin{aligned}
\left( \sigma_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} \right) d_{ij} + \left( \pi_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \right) N_{ij} - \left( g_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i \\
+ \left( n_j \frac{\partial F}{\partial n_i} + n_{j,k} \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} + n_{k,j} \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} \right) \Omega_{ji} - \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i - \frac{\partial F}{\partial d_{i,j}} \dot{d}_{i,j} \geq 0
\end{aligned} \tag{4.50}$$

As quantidades  $\Omega_{ji}$ ,  $N_{ij}$ ,  $\dot{N}_i$  e  $d_{ij}$  podem ser arbitrária e independentemente variadas de todas as outras quantidades da inequação (4.50). Assim sendo, seus coeficientes devem se anular [36], fornecendo que

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial F}{\partial d_{i,j}} + \frac{\partial F}{\partial d_{j,i}} = 0 \tag{4.51}$$

ou ainda que

$$F = F(n_i, n_{i,j}) \tag{4.52}$$

$$\left( n_i \frac{\partial F}{\partial n_j} + n_{i,k} \frac{\partial F}{\partial n_{j,k}} + n_{k,i} \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} \right) - \left( n_j \frac{\partial F}{\partial n_i} + n_{j,k} \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} + n_{k,j} \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} \right) = 0 \tag{4.53}$$

$$\pi_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} = 0 \tag{4.54}$$

Com isso, a equação (4.50) se reduz a

$$\left( \sigma_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} \right) d_{ij} - \left( g_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i \geq 0 \tag{4.55}$$

Se definirmos o stress e a força de contato sobre o diretor de uma transformação estática por  $t_{ij}^0$  e  $g_{ij}^0$ , respectivamente, podemos escrever

$$\sigma_{ji} = t_{ji}^0 + t'_{ji} \tag{4.56}$$

e

$$g_i = g_i^0 + g'_i \tag{4.57}$$

sendo  $t'_{ji}$  e  $g'_i$  as componentes dinâmicas da deformação. Dessa forma, substituindo as equações (4.56) e (4.57) na equação (4.55), temos que

$$\left( t'_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} \right) d_{ij} - \left( g'_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i + t'_{ji} d_{ij} - g'_i N_i \geq 0 \quad (4.58)$$

Uma vez que  $d_{ij}$  e  $N_i$  podem ser escolhidos como se queira, independentemente das partes estáticas, escrevemos que

$$t'_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} = 0 \quad (4.59)$$

$$g'_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} = 0 \quad (4.60)$$

e

$$t'_{ji} d_{ij} - g'_i N_i \geq 0 \quad (4.61)$$

Usando as equações (4.41) e (4.53), podemos afirmar que

$$t'_{ji} + g'_j n_i = t'_{ij} + g'_i n_j \quad (4.62)$$

Devido a todas essas observações apresentadas, se torna necessário fazer algumas considerações sobre as componentes hidrodinâmicas de  $t'_{ji}$  e  $g'_i$ . Tais componentes são consideradas serem funções lineares de  $n_i$ ,  $N_i$  e  $d_{ij}$ , omitindo-se os termos de ordem superior. Com isso,

$$t'_{ji} = A_{ji}^{(0)} + A_{jik}^{(1)} N_k + A_{jikm}^{(2)} d_{km} \quad (4.63)$$

$$g'_i = B_i^{(0)} + B_{ij}^{(1)} N_j + B_{ijk}^{(2)} d_{jk} \quad (4.64)$$

onde  $A$  e  $B$  são funções de  $n_i$ . Podemos expandi-los como se segue:

$$\begin{aligned} A_{ji}^{(0)} &= \alpha_0 \delta_{ji} + \alpha_1 n_i n_j \\ A_{jik}^{(1)} &= \alpha_2 \delta_{ji} n_k + \alpha_3 \delta_{jk} n_i + \alpha_4 \delta_{ik} n_j + \alpha_5 n_i n_j n_k \\ A_{jikm}^{(2)} &= \alpha_6 \delta_{ji} n_k n_m + \alpha_7 \delta_{ik} n_j n_m + \alpha_8 \delta_{km} n_i n_j + \alpha_9 \delta_{jk} n_i n_m + \alpha_{10} \delta_{jm} n_i n_k \\ &\quad + \alpha_{11} \delta_{im} n_j n_m + \alpha_{12} \delta_{ji} \delta_{km} + \alpha_{13} \delta_{jk} \delta_{im} + \alpha_{14} n_j n_i n_k n_m \\ B_i^{(0)} &= \gamma_0 n_i \\ B_{ij}^{(1)} &= \gamma_1 \delta_{ij} + \gamma_2 n_i n_j \\ B_{ijk}^{(2)} &= \gamma_3 \delta_{ij} n_k + \gamma_4 \delta_{ik} n_j + \gamma_5 \delta_{jk} n_i + \gamma_6 n_i n_j n_k \end{aligned} \quad (4.65)$$

Substituindo, então, (4.65) em (4.63) e (4.64), lembrando que  $N_i n_i = d_{ii} = 0$ , teremos

$$t'_{ji} = (\alpha_0 + \alpha_6 d_{km} n_k n_m) \delta_{ji} + (\alpha_1 + \alpha_{14} d_{km} n_k n_m) n_i n_j + \alpha_3 n_i N_j + \alpha_4 N_i n_j + \alpha_{13} d_{ji} + \alpha_{15} d_{kj} n_i n_k + \alpha_{16} d_{ki} n_j n_k \quad (4.66)$$

e

$$g'_i = (\gamma_0 + \gamma_6 d_{kj} n_j n_k) n_i + \gamma_7 d_{ik} n_k + \gamma_1 N_i \quad (4.67)$$

onde

$$\begin{aligned} \alpha_{15} &= \alpha_9 + \alpha_{10} \\ \alpha_{16} &= \alpha_7 + \alpha_{11} \\ \gamma_7 &= \gamma_3 + \gamma_4 \end{aligned} \quad (4.68)$$

Mas, pela equação (4.62),

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \alpha_4 - \alpha_3 \\ \gamma_7 &= \alpha_{16} - \alpha_{15} \end{aligned} \quad (4.69)$$

Não obstante,  $t'_{ji}$  e  $g'_i$  devem satisfazer a equação (4.61). Substituindo então as equações (4.66) e (4.67) em (4.61), obtemos

$$\begin{aligned} \alpha_1 n_i n_j d_{ij} + [\alpha_{14} d_{km} n_i n_j n_k n_m d_{ij} + \alpha_{13} d_{ji} d_{ij} + \alpha_{15} d_{kj} n_i n_k d_{ij} \\ - (\gamma_7 d_{ik} n_k N_i + \gamma_1 N_i N_i)] \geq 0 \end{aligned} \quad (4.70)$$

ou ainda

$$\alpha_1 n_i n_j d_{ij} + [\text{termos quadráticos para } d_{ij} \text{ e } N_i] \geq 0 \quad (4.71)$$

Novamente, como  $d_{ij}$  pode ser escolhido arbitrariamente,  $\alpha_1 = 0$ . Os coeficientes de  $\delta_{ji}$  em  $t'_{ji}$  e  $n_i$  em  $g'_i$  também podem ser escolhidos arbitrariamente, desde que  $d_{ii} = n_i N_i = 0$ . Com isso, assumindo que

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \alpha_{14} \\ \mu_2 &= \alpha_4 \\ \mu_3 &= \alpha_3 \\ \mu_4 &= \alpha_{13} \\ \mu_5 &= \alpha_{16} \\ \mu_6 &= \alpha_{15} \\ \lambda_1 &= \gamma_1 \\ \lambda_2 &= \gamma_7 \end{aligned} \quad (4.72)$$

teremos

$$t'_{ji} = \mu_1 n_k n_m d_{km} n_i n_j + \mu_2 N_i n_j + \mu_3 n_i N_j + \mu_4 d_{ji} + \mu_5 n_j n_k d_{ki} + \mu_6 n_i n_k d_{kj} \quad (4.73)$$

e

$$g'_i = \lambda_1 N_i + \lambda_2 n_j d_{ji} \quad (4.74)$$

A equação (4.73) tem um importante significado, mostrando que o comportamento dinâmico de um cristal líquido nemático é caracterizado pelo tensor de stress, que é uma expansão linear em  $\mathbf{d}$ ,  $\boldsymbol{\omega}$  e  $\mathbf{n}$  cujos coeficientes apresentam dimensão de viscosidade, conhecidos assim como *coeficientes de Leslie* [37], cujo significado está apresentado graficamente na figura a seguir.

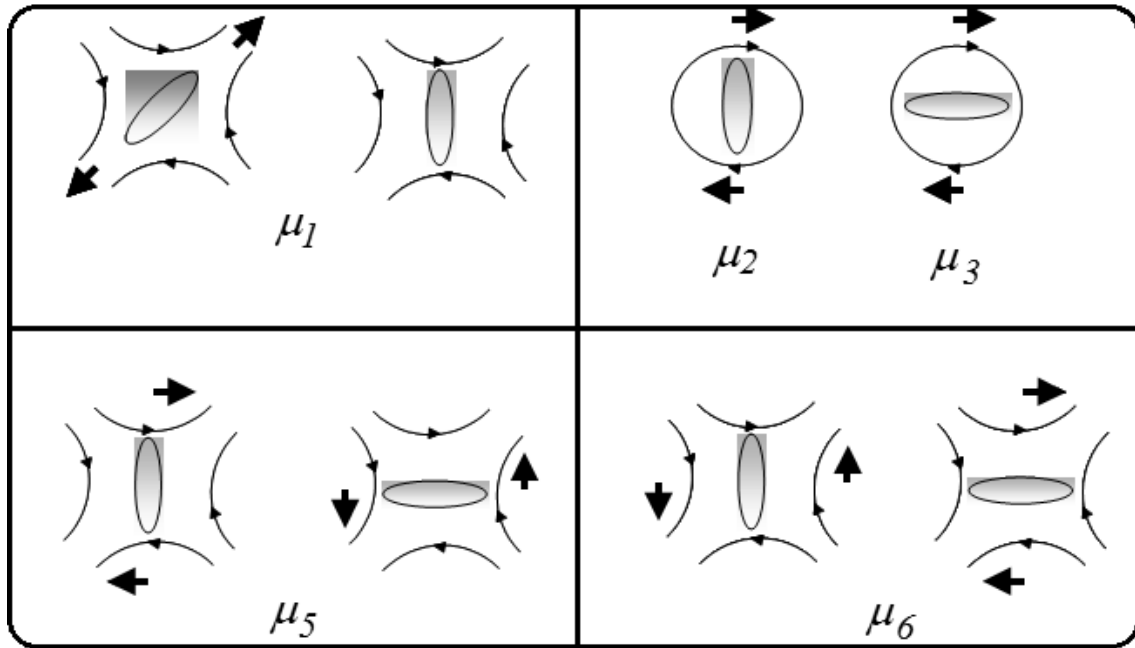


Figura 4.1 – Representação esquemática dos significados para os diferentes coeficientes ( $\mu$ ).

O coeficiente  $\mu_1$  é simétrico, descrevendo a deformação do fluido irrotacional. O coeficiente  $\mu_4$  corresponde à viscosidade comum de um fluido isotrópico, por esta razão, não foi apresentado na figura 4.1. Os demais coeficientes antissimétricos expressam torques exercidos sobre a molécula por fluxos rotacionais, como  $\mu_2$  e  $\mu_3$ , e irrotacionais, como  $\mu_5$  e  $\mu_6$ .

Como já foi mencionado neste trabalho, o tensor de stress é antissimétrico, e o torque exercido pelo diretor sobre o fluido é dado pela equação (4.74), sendo que

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \mu_2 - \mu_3 \\ \lambda_2 &= \mu_5 - \mu_6 \end{aligned} \quad (4.75)$$

#### 4.1.2. Os coeficientes de Miesowicz

Experimentalmente, não são os coeficientes de Leslie que são determinados, mas os coeficientes de viscosidade de um fluido nemático sujeito a um gradiente de velocidade constante, e os coeficientes de viscosidade descrevendo a rotação do diretor. Ao submetemos um fluido a um cisalhamento, podemos considerar duas direções importantes: a direção do fluxo e a do gradiente de velocidade.

Miesowicz [39] provavelmente tenha sido o primeiro a observar a existência de uma anisotropia característica na viscosidade de um cristal líquido nemático, usando um campo magnético a fim de orientar as moléculas constituintes. Dissemos que a anisotropia observada por Miesowicz era característica porque estava completamente de acordo com a orientação relativa entre o campo externo (magnético) e o plano de cisalhamento. Assim, considerando as medidas dos diretores tanto na direção paralela ao fluxo e ao gradiente de velocidade quanto perpendicular às duas primeiras, foi possível medir os coeficientes de viscosidade.

Para apresentar aqui tais coeficientes, suponha que o escoamento da amostra ocorra na direção do eixo  $x$ , enquanto que o gradiente de velocidade se apresente na direção do eixo  $y$ , como mostra a figura 2.4. Com isso, definimos

$$\begin{aligned} v &= v_x; & v_{i,j} &= v_{x,y} \\ \Omega_{xy} &= \frac{1}{2} v_{x,y}; & \Omega_{yx} &= -\frac{1}{2} v_{x,y} \\ d_{xy} &= d_{yx} = \frac{1}{2} v_{x,y} \end{aligned} \quad (4.76)$$

Quando há a presença de campos externos intensos, os gradientes do diretor podem ser desprezados, o que implica em  $t_{ji}^0 = 0$ . Com isso, considerando o diretor paralelo ao fluxo, a equação (4.73) poderá ser reescrita tal qual

$$\begin{aligned} t'_{yx} &= \mu_3 n_x N_y + \mu_4 d_{yx} + \mu_6 n_x^2 d_{xy} \Rightarrow \\ t'_{yx} &= \frac{1}{2} (\mu_3 + \mu_4 + \mu_6) v_{x,y} \end{aligned} \quad (4.77)$$

Uma definição generalizada para a viscosidade aparente pode ser

$$\eta = \frac{\text{cisalhamento}}{\text{gradiente de velocidade}} \quad (4.78)$$

que, para o nosso caso, se apresenta como sendo

$$\eta_2 = \frac{t_{yx}}{2d_{xy}} = \frac{1}{2}(\mu_3 + \mu_4 + \mu_6) \quad (4.79)$$

e, para as demais geometrias,

$$\eta_1 = \frac{1}{2}(-\mu_2 + \mu_4 + \mu_5) \quad (4.80)$$

$$\eta_3 = \frac{1}{2}\mu_4 \quad (4.81)$$

Os coeficientes apresentados em (4.79) – (4.81) são os chamados *coeficientes de Miesowicz*, que nada mais são do que combinações dos coeficientes de Leslie que representam medidas de viscosidade quando o diretor está fixo ao longo de uma direção arbitrária, a dizer

- $\eta_1 \rightarrow$  diretor paralelo ao gradiente de velocidade;
- $\eta_2 \rightarrow$  diretor paralelo à direção do fluxo;
- $\eta_3 \rightarrow$  diretor perpendicular ao gradiente de velocidade e à direção do fluxo.

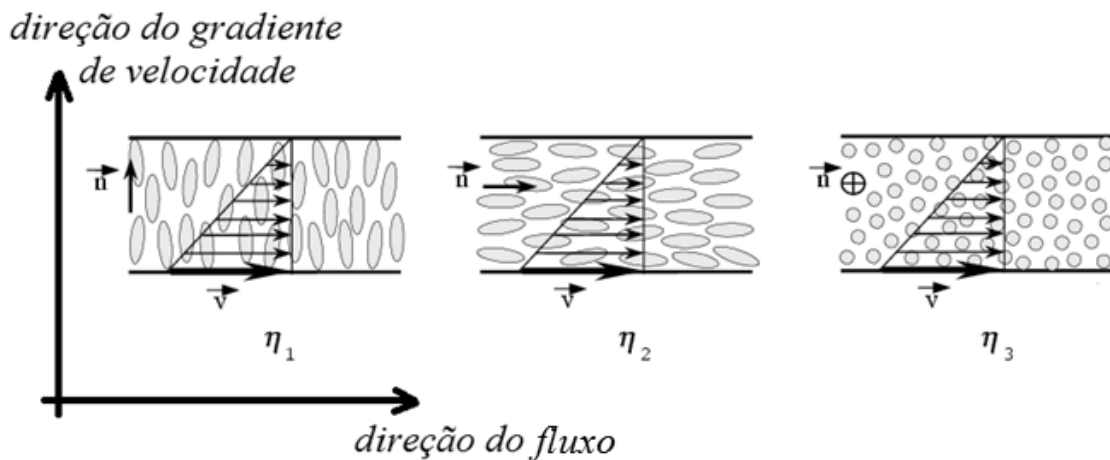


Figura 4.2 – Representação esquemática para os coeficientes de Miesowicz.

O fato de apresentarmos aqui algumas definições para as medidas da viscosidade não implica na impossibilidade de medir essa propriedade nos casos em que o diretor forma ângulos arbitrários com as direções consideradas. Admitindo-se que o diretor forme ângulos  $\theta$  e  $\varphi$ , como mostra a figura a seguir, sendo o primeiro em relação à direção do fluxo e o segundo aquele entre sua projeção no plano  $xy$  e o gradiente de velocidade, temos que [15]

$$\eta(\theta, \varphi) = (\eta_1 + \eta_{12}\cos^2\theta)\sin^2\theta\cos^2\varphi + \eta_2\cos^2\theta + \eta_3\sin^2\theta\sin^2\varphi \quad (4.82)$$

demonstrando a definição de um quarto coeficiente de Miesowicz

$$\eta_4 = \eta_{45^\circ} = \frac{1}{4}\eta_{12} + \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) \quad (4.83)$$

onde  $\eta_{12} = \alpha_1$ , conhecido como *coeficiente de Helfrich*.

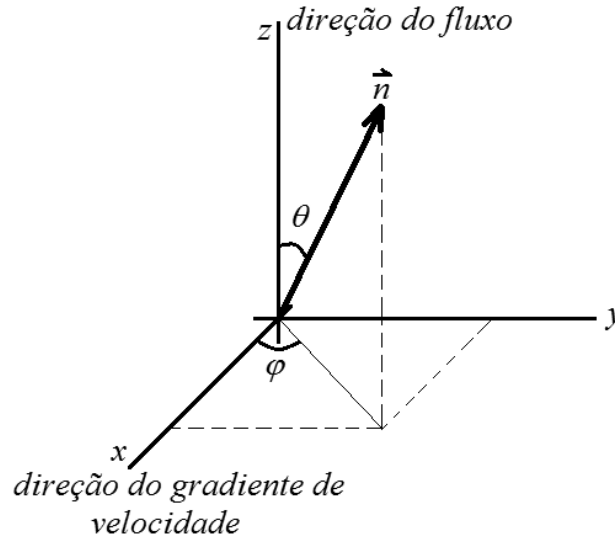


Figura 4.3 – Representação esquemática para a definição dos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$ .

## 4.2. O modelo de conexão afim

### 4.2.1. Modelo fenomenológico para o tensor de stress

O modelo fenomenológico para o tensor de stress, de acordo com Hess [13], descreve a conservação do momento da seguinte maneira:

$$\rho \frac{d}{dt} v_\mu + \nabla_\nu P_{\nu\mu}^{eq} + \nabla_\nu p_{\nu\mu} \quad (4.84)$$

sendo  $\rho$  a densidade de massa,  $v$  a velocidade do fluido,  $P_{\nu\mu}^{eq}$  o tensor de equilíbrio e  $p_{\nu\mu}$  o tensor de stress. Se somarmos  $P_{\nu\mu}^{eq}$  com  $p_{\nu\mu}$  teremos o tensor pressão total  $P_{\nu\mu}$ . A viscosidade do fluido surge a partir da relação (linear) entre o tensor de stress e o gradiente da velocidade ( $\nabla_\nu v_\mu$ ). Como já foi mostrado, é relevante decompor este tensor em uma parte isotrópica simétrica, uma anisotrópica simétrica e uma antissimétrica, tal que

$$\nabla_\nu v_\mu = \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{\mu\nu} + e_{\nu\mu\lambda} \omega_\lambda + \gamma_{\nu\mu} \quad (4.85)$$

lembrando que a diferença na notação utilizada agora, em comparação com a utilizada anteriormente neste trabalho, se deve ao fato de estarmos acompanhando a notação utilizada por Hess. Na equação (4.85) temos que

$$\omega_\lambda = \frac{1}{2} e_{\lambda\alpha\beta} \nabla_\alpha v_\beta \quad (4.86)$$

e

$$\gamma_{\nu\mu} = \overline{\nabla_\nu v_\mu} = \frac{1}{2} (\nabla_\nu v_\mu + \nabla_\mu v_\nu) - \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{\mu\nu} \quad (4.87)$$

sendo que a equação (4.86) representa o tensor velocidade angular do fluido e a (4.87) sua taxa de deformação. Para um nemático cujo diretor dependa do tempo e da posição,  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$ , de acordo com a equação (4.46), a derivada temporal corrotacional deste será

$$N_\mu = \frac{d}{dt} n_\mu - e_{\mu\nu\lambda} \omega_\lambda n_\nu \quad (4.88)$$

Assim, utilizando as equações (4.84) - (4.88), o tensor de stress [5] pode ser descrito como sendo

$$\begin{aligned} -p_{\nu\mu} = & \alpha_1 n_\nu n_\mu n_\lambda \gamma_{\lambda k} + \alpha_2 n_\nu N_\mu + \alpha_3 n_\mu N_\nu + \alpha_4 \gamma_{\nu\mu} + \alpha_5 n_\nu n_\lambda \gamma_{\lambda\mu} + \alpha_6 n_\mu n_\lambda \gamma_{\lambda\nu} \\ & + \zeta_1 n_\lambda n_k \gamma_{\lambda k} \delta_{\mu\nu} + \zeta_2 n_\nu n_\mu \nabla_\lambda v_\lambda + \zeta_3 \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (4.89)$$

onde os coeficientes de Leslie ( $\alpha_1, \dots, \alpha_6$ ) e os coeficientes  $\zeta_1, \zeta_2$  e  $\zeta_3$  têm dimensão de viscosidade. Entretanto, a expressão padrão para o tensor de stress de um nemático seria a equação (4.89) sem os últimos termos.

Analogamente ao procedimento realizado na equação (4.85) separemos o tensor pressão [40] em

$$\overline{p_{\nu\mu}} = -2\eta \gamma_{\nu\mu} - 2\tilde{\eta}_1 \overline{n_\nu n_\lambda \gamma_{\lambda\mu}} - 2\tilde{\eta}_2 \overline{n_\nu N_\mu} - 2\tilde{\eta}_3 \overline{n_\nu n_\mu n_\lambda n_x \gamma_{\lambda x}} - \zeta_2 \overline{n_\nu n_\mu} \nabla_\lambda v_\lambda \quad (4.90)$$

$$p_{\nu\mu}^a = \gamma_1 (n_\nu N_\mu)^a + \gamma_2 (n_\nu n_\lambda \gamma_{\lambda\mu})^a \quad (4.91)$$

e

$$\frac{1}{3} p_{\lambda\lambda} = -\eta_\nu \nabla_\lambda v_\lambda - x n_\lambda n_x \gamma_{\lambda x} \quad (4.92)$$

onde o índice superior ( $a$ ) indica a parte antissimétrica do tensor de segundo *rank*,

e

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{1}{2} \left[ \alpha_4 + \frac{1}{3} (\alpha_5 + \alpha_6) \right] & \gamma_1 &= \alpha_3 - \alpha_2 \\
\tilde{\eta}_1 &= \frac{1}{2} (\alpha_5 + \alpha_6) & \gamma_2 &= \alpha_6 - \alpha_5 \\
\tilde{\eta}_2 &= \frac{1}{2} (\alpha_2 + \alpha_3) & \eta_v &= \frac{1}{3} \zeta_2 + \zeta_3 \\
\tilde{\eta}_3 &= \frac{1}{2} \alpha_1 & x &= \zeta_1 + \frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_5 + \alpha_6)
\end{aligned} \tag{4.93}$$

obedecendo a relação de Parodi

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$$

ou, equivalentemente,

$$\tilde{\eta}_2 = \gamma_2 \tag{4.94}$$

Como dito, em um fluido sujeito a cisalhamento, podemos medir algumas combinações lineares dos coeficientes de viscosidade, chamadas de coeficientes de Miesowicz. Ainda admitindo o caso de um fluxo na direção do eixo  $x$  e um gradiente de velocidade na direção do eixo  $y$ ,

$$\nabla \vec{v} = \gamma \hat{i} \quad \text{e} \quad \vec{\omega} = -\frac{1}{2} \gamma \hat{k} \tag{4.95}$$

sendo  $\gamma = \partial v_x / \partial y$ , representando a taxa de deformação do fluido, e  $\hat{i}, \hat{j}$  e  $\hat{k}$  os vetores unitários representando as direções  $x, y$  e  $z$ , respectivamente. É importante ressaltar que a primeira igualdade de (4.95), apesar de parecer “matematicamente incomum”, é coerente com o conceito físico de *gradiente de velocidade*, apresentado diversas vezes neste trabalho.

Os coeficientes de Miesowicz são definidos por

$$p_{yx} = -\eta_i \gamma \tag{4.96}$$

para  $i = 1, 2, 3$ , com o diretor paralelo aos eixos  $x, y$  e  $z$ , respectivamente [39,41]. Experimentalmente, isso é possível se o campo (magnético) externo é forte o suficiente para orientar o fluxo induzido. O coeficiente de Helfrich será

$$\eta_{12} = 4\eta_4 - 2(\eta_1 + \eta_2) \tag{4.97}$$

Dessa forma,

$$\eta_1 = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_3) = \eta + \frac{1}{6} \tilde{\eta}_1 + \frac{1}{2} \tilde{\eta}_2 + \frac{1}{4} (\gamma_1 + \gamma_2) \tag{4.98}$$

$$\begin{aligned}\eta_2 &= \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) = \eta + \frac{1}{6}\tilde{\eta}_1 - \frac{1}{2}\tilde{\eta}_2 + \frac{1}{4}(\gamma_1 - \gamma_2) \\ \eta_3 &= \frac{1}{2}\alpha_4 = \eta + \frac{1}{3}\tilde{\eta}_1 \\ \eta_{12} &= \alpha_1 = 2\tilde{\eta}_3\end{aligned}$$

Por outro lado, se não há campo orientacional externo, o diretor do cristal líquido orienta-se de tal maneira que a parte antissimétrica do tensor pressão se anula. Assim sendo [4,5,42],

$$\eta_\mu = \cos(\phi_0)\hat{i}_\mu + \sin(\phi_0)\hat{j}_\mu \quad (4.99)$$

e

$$2\cos(\phi_0) = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (4.100)$$

uma vez que  $|\gamma_2| < \gamma_1$  e  $\phi_0$  designa o alinhamento do fluido. Se o cristal líquido nemático escoar livremente com diretor  $n_\mu$ , então

$$\eta_S = \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2 - \gamma_1) + \frac{1}{4}\eta_{12} \left[ 1 - \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^2 \right] \quad (4.101)$$

ou então, de acordo com a equação (4.98),

$$\eta_S = \eta + \frac{1}{6}\tilde{\eta}_1 - \frac{1}{4}\gamma_1 + \frac{1}{2}\tilde{\eta}_3 \left[ 1 - \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^2 \right] \quad (4.102)$$

Se o fluido está perfeitamente alinhado,  $\mathbf{n} = \mathbf{u}$ , [13] a equação (4.89) toma a forma

$$\begin{aligned}-p_{v\mu}^{ord} &= \alpha_1^{ord}u_vu_\mu u_\lambda\gamma_{\lambda k} + \alpha_2^{ord}u_vU_\mu + \alpha_3^{ord}u_\mu U_v + \alpha_4^{ord}\gamma_{v\mu} + \alpha_5^{ord}u_vu_\lambda\gamma_{\lambda\mu} \\ &+ \alpha_6^{ord}u_\mu u_\lambda\gamma_{\lambda v} + \zeta_1^{ord}u_\lambda u_k\gamma_{\lambda k}\delta_{\mu v} + \zeta_2^{ord}u_vu_\mu\nabla_\lambda v_\lambda \\ &+ \zeta_3^{ord}\nabla_\lambda v_\lambda\delta_{\mu v}\end{aligned} \quad (4.103)$$

sendo que o índice superior (*ord*) faz referência ao ordenamento das partículas ( $S = 1$ ), e  $U_\mu = \dot{u}_\mu - e_{\mu\lambda k}u_k$ . Também, Hess mostrou que em situações nas quais a orientação molecular é quase perfeita em volumes muito pequenos e  $S_2 < 1$  é obtido por mudanças orientacionais que não afetem as propriedades relacionadas à viscosidade, então o tensor pressão para um fluido parcialmente alinhado pode ser obtido pela média de  $p_{v\mu}^{ord}$ , ou seja,

$$p_{v\mu} = \langle p_{v\mu}^{ord} \rangle$$

Assim sendo, os coeficientes da equação (4.98) serão

$$\begin{aligned}
\eta_1 &= \eta^{ord} + \frac{1}{6}S_2\tilde{\eta}_1^{ord} + \frac{1}{2}S_2\tilde{\eta}_2^{ord} + \frac{2}{15}\left[1 + \frac{5}{7}S_2 - \frac{12}{7}S_4\right]\tilde{\eta}_3^{ord} + \frac{1}{12}(2 + S_2)\gamma_1^{ord} \\
&\quad + \frac{1}{4}S_2\gamma_2^{ord} \\
\eta_2 &= \eta^{ord} + \frac{1}{6}S_2\tilde{\eta}_1^{ord} - \frac{1}{2}S_2\tilde{\eta}_2^{ord} + \frac{2}{15}\left[1 + \frac{5}{7}S_2 - \frac{12}{7}S_4\right]\tilde{\eta}_3^{ord} + \frac{1}{12}(2 + S_2)\gamma_1^{ord} \\
&\quad - \frac{1}{4}S_2\gamma_2^{ord} \\
\eta_3 &= \eta^{ord} - \frac{1}{3}S_2\tilde{\eta}_1^{ord} + \frac{2}{15}\left[1 - \frac{10}{7}S_2 + \frac{3}{7}S_4\right]\tilde{\eta}_3^{ord} + \frac{1}{6}(1 - S_2)\gamma_1^{ord} \\
\eta_{12} &= \eta^{ord} + \frac{1}{6}S_2\tilde{\eta}_{12}^{ord}
\end{aligned} \tag{4.104}$$

o que aprova o fato de que, se houver alinhamento perfeito ( $S_2 = S_4 = 1$ ), a equação (4.104) se reduz à (4.98).

#### 4.2.2. Definição do modelo

Consideremos uma amostra de cristal líquido nemático sujeita à atuação de um campo magnético externo tão forte que seja capaz de fixar a orientação das moléculas desse cristal líquido ( $S = 1$ ). Além disso, considere esse fluido como anisotrópico, composto de moléculas não-esféricas. Esse modelo propõe, inicialmente, a existência de um potencial de interação não esférico para elipsoides em rotação,  $\phi_A = \phi_A(\mathbf{r})$ , e que este potencial pode ser obtido a partir do potencial de interação esférico,  $\phi_S(\mathbf{r})$ , por meio de uma conexão afim. Com isso, os efeitos esféricos associados à forma não esférica das moléculas são descritos por

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \phi_S(\mathbf{r}_A) \tag{4.105}$$

onde o vetor  $\mathbf{r}_A$  também está associado ao vetor  $\mathbf{r}$  por uma transformação afim. As superfícies equipotenciais para as moléculas não esféricas serão elipsoides descritos por

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} = r_A^2 = cte \tag{4.106}$$

sendo  $\mathbf{A}$  uma matriz de transformação que caracteriza a forma das moléculas, descrevendo o mapeamento da esfera  $\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_A = cte$  sobre um elipsoide. Também, se os autovalores dessa matriz obedecem à relação  $\prod_i A_i = 1$ , para  $i = 1,2,3$ , o volume será conservado (as superfícies equipotenciais esféricas e elipsoidais contém o mesmo volume).

Como admitimos uma orientação uniforme para as moléculas da nossa amostra, a equação (4.106) pode ser utilizada como transformação para todas as coordenadas do nosso sistema, implicando em uma relação entre o fluido de partículas não esféricas orientadas e um fluido de partículas esféricas. Assim, podemos escrever que

$$A_1 r_1^2 + A_2 r_2^2 + A_3 r_3^2 = r_A^2 \quad (4.107)$$

Introduziremos agora a seguinte notação: considerando um elipsoide em rotação, teremos que dois de seus três coeficientes  $A_i$  serão iguais, e  $A_{\perp}$  será a notação que os representará, enquanto o terceiro coeficiente será representado por  $A_{\parallel}$  (os símbolos  $\perp$  e  $\parallel$  representam orientação perpendicular e paralela ao diretor, respectivamente). Sendo  $Q$  a razão entre o eixo da superfície equipotencial  $\phi_A$  paralelo à direção da simetria e o terceiro eixo, escrevemos que

$$Q^2 = \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}}$$

e, uma vez que esses coeficientes obedecem à relação apresentada anteriormente,  $\prod_i A_i = 1$ , para  $i = 1,2,3$ , temos que [30]

$$A_{\perp} = Q^{2/3} \quad e \quad A_{\parallel} = Q^{-4/3} \quad (4.108)$$

sendo que os valores de  $Q > 1$  e  $A_{\perp} > A_{\parallel}$  correspondem às partículas prolatas, enquanto  $Q = 1$  e  $A_{\perp} = A_{\parallel}$  correspondem às esféricas.

### 4.2.3. O tensor de stress pelo modelo de conexão afim

Sabemos que o tensor pressão de um fluido é apresentado como a soma de uma contribuição cinética e uma potencial, sendo que, quando o fluido é considerado denso, esse tensor é predominantemente representado pela contribuição potencial. Com base nisso, desenvolveremos alguns processos a fim de descrever o tensor de stress [45] para um cristal líquido nemático à luz da conexão afim.

Pela equação (4.106), podemos escrever a derivada espacial  $\nabla_{\mu} = \partial/\partial r_{\mu}$  associada à derivada  $\nabla_{\mu}^A$  no espaço afim como sendo

$$\nabla_{\mu}^A = A_{\mu\nu}^{-1/2} \nabla_{\nu} \quad (4.109)$$

Com isso, a relação entre o tensor pressão nos espaços afim e real e sua contribuição potencial será escrita como

$$P_{\mu\nu}^A = A_{\mu\nu}^{1/2} P_{\lambda x} A_{x\nu}^{-1/2} \quad (4.110)$$

Além disso, considerando o equilíbrio térmico, a relação se torna  $P_{\mu\nu}^A = P_A \delta_{\mu\nu}$ , implicando no fato de que  $P_{\mu\nu} = P_A \delta_{\mu\nu}$ , ou seja, o tensor pressão de um fluido de partículas não isotrópicas também é isotrópico. A equação (4.110) também se aplica à contribuição potencial para o tensor de stress, que é considerado ser determinado pelo modelo padrão para um fluido isotrópico no espaço afim. Assim sendo,

$$-p_{\mu\nu}^A = \alpha_4^A \gamma_{\mu\nu}^A + \eta_v^A \nabla_\lambda^A v_\lambda^A \delta_{\mu\nu} \quad (4.111)$$

sendo que os termos  $\nabla_\lambda^A v_\lambda^A$  e  $\gamma_{\mu\nu}^A$  estão associados ao gradiente de velocidade no espaço real por

$$\nabla_\lambda^A v_\lambda^A = \nabla_\lambda v_\lambda \quad (4.112)$$

e

$$\gamma_{\mu\nu}^A = \frac{1}{2} \left( A_{\mu\lambda}^{-1/2} A_{\nu x}^{1/2} + A_{\nu\lambda}^{-1/2} A_{\mu x}^{1/2} \right) \nabla_\lambda v_x - \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{\mu\nu} \quad (4.113)$$

Aplicando as equações (4.112) e (4.113) na equação (4.111), obtemos

$$-p_{\mu\nu}^A = \alpha_4^A \left[ \frac{1}{2} \left( A_{\mu\lambda}^{-1/2} A_{\nu x}^{1/2} + A_{\nu\lambda}^{-1/2} A_{\mu x}^{1/2} \right) \nabla_\lambda v_x - \frac{1}{3} \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{\mu\nu} \right] + \eta_v^A \nabla_\lambda v_\lambda \delta_{\mu\nu} \quad (4.114)$$

cujos significado é muito importante: as contribuições potenciais para os coeficientes de viscosidade podem ser apresentados em termos dos coeficientes  $\alpha_4^A$  e  $\eta_v^A$  e das propriedades da matriz de transformação afim ( $A_{\mu\nu}$ ), que contém informações sobre a direção do diretor das moléculas, além de sua forma não esférica.

#### 4.2.4. Matriz de transformação para elipsoides de rotação

Uma vez que o objetivo deste trabalho é apresentar um modo diferenciado de como a viscosidade de um cristal líquido nemático pode ser determinada, temos de descrever o comportamento dinâmico de suas moléculas pela transformação afim. Sendo assim, faz-se necessário deduzir uma matriz de transformação para elipsoides de rotação.

Para elipsoides de rotação cujo eixo de simetria é paralelo ao vetor unitário  $\mathbf{u}$ , a matriz de transformação assume então a forma

$$A_{\mu\nu} = \left[ \left(1 - \frac{1}{3}A\right)^2 \left(1 + \frac{2}{3}A\right) \right]^{1/3} (\delta_{\mu\nu} + A\bar{u}_\mu\bar{u}_\nu) \quad (4.115)$$

sendo  $A$  um parâmetro não esférico, que pode assumir valores  $-\frac{3}{2} < A < 3$ . O termo dentro dos colchetes representa a conservação do volume, como já foi apresentado. Além disso, a condição de que  $\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_A = cte$  mapeia um elipsoide, cujos semieixos são descritos pelas relações

$$a = \left[ \frac{\left(1 - \frac{1}{3}A\right)}{\left(1 + \frac{2}{3}A\right)} \right]^{1/3} r_A \quad (4.116)$$

$$b = c = \left[ \frac{\left(1 + \frac{2}{3}A\right)}{\left(1 - \frac{1}{3}A\right)} \right]^{1/6} r_A$$

Assim sendo, a razão  $Q$  entre os eixos fica sendo

$$Q = \left[ \frac{\left(1 - \frac{1}{3}A\right)}{\left(1 + \frac{2}{3}A\right)} \right]^{1/2} \quad (4.117)$$

que fornece a relação

$$A = 3 \frac{(1 - Q^2)}{(1 + Q^2)} \quad (4.118)$$

lembrando que, como já foi anteriormente mencionado, moléculas prolatas correspondem às situações nas quais  $Q > 1$  e  $A < 0$ , enquanto as esféricas correspondem às situações nas quais  $Q = 1$  e  $A = 0$ .

Geralmente, a matriz de transformação e sua inversa são apresentadas da seguinte maneira:

$$A_{\mu\nu} = Q^{2/3} \left[ \delta_{\mu\nu} + \left(\frac{1}{Q^2} - 1\right) u_\mu u_\nu \right] \quad (4.119)$$

e

$$A_{\mu\nu}^{-1} = Q^{-2/3} \left[ \delta_{\mu\nu} + (Q^2 - 1) u_\mu u_\nu \right] \quad (4.120)$$

que, aplicadas na equação (4.114) para o tensor de stress e, após comparação com a equação (4.103), fornece os seguintes coeficientes de viscosidade que apresentam contribuição potencial:

$$\begin{aligned}
\alpha_1^{ord} &= -\frac{1}{2}\left(Q - \frac{1}{Q}\right)^2 \alpha_4^{ord} \\
\alpha_2^{ord} &= \frac{1}{2}(1 - Q^2)\alpha_4^{ord} \\
\alpha_3^{ord} &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{Q^2} - 1\right)\alpha_4^{ord} \\
\alpha_4^{ord} &= \alpha_4^A \\
\alpha_5^{ord} &= \frac{1}{2}(Q^2 - 1)\alpha_4^{ord} = -\alpha_2^{ord} \\
\alpha_6^{ord} &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{Q^2} - 1\right)\alpha_4^{ord} = \alpha_3^{ord} \\
\eta_v &= \eta_v^A \\
x^{ord} &= \zeta_2^{ord} = 0
\end{aligned} \tag{4.121}$$

Fazendo  $\alpha_4^A = 2\eta_{ref}$ , onde o índice *ref* faz referência ao fluido de partículas esféricas, que é tomado como referência em nossa análise, teremos

$$\begin{aligned}
\eta^{ord} &= \left[1 + \frac{1}{6}\left(Q - \frac{1}{Q}\right)^2\right]\eta_{ref} \\
\tilde{\eta}_1^{ord} &= \frac{1}{2}\left(Q - \frac{1}{Q}\right)^2 \eta_{ref} \\
\tilde{\eta}_2^{ord} &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{Q^2} - Q^2\right)\eta_{ref} \\
\tilde{\eta}_3^{ord} &= -\tilde{\eta}_1^{ord} \\
\gamma_1^{ord} &= \left(Q - \frac{1}{Q}\right)^2 \eta_{ref} = 2\tilde{\eta}_1^{ord} \\
\gamma_2^{ord} &= \left(\frac{1}{Q^2} - Q^2\right)\eta_{ref} = 2\tilde{\eta}_2^{ord}
\end{aligned} \tag{4.122}$$

Analogamente, para os coeficientes de Miesowicz, além de  $\eta_{12}$  e  $\eta_S$ , teremos

$$\begin{aligned}
\eta_1^{ord} &= Q^{-2}\eta_{ref} \\
\eta_2^{ord} &= Q^2\eta_{ref} \\
\eta_3^{ord} &= \eta_{ref} \\
\eta_{12}^{ord} &= -\gamma_1^{ord} \\
\eta_S^{ord} &= 4\left(Q + \frac{1}{Q}\right)^{-2} \eta_{ref}
\end{aligned} \tag{4.123}$$

Substituindo as definições (4.123) nos coeficientes de Miesowicz apresentados em (4.104), obtemos

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \left[ 1 + S_2 \left( \frac{1}{Q^2} - 1 \right) + \frac{4}{15} \left( 1 - \frac{10}{7} S_2 + \frac{3}{7} S_4 \right) \left( Q - \frac{1}{Q} \right)^2 \right] \eta_{ref} \\ \eta_2 &= \left[ 1 + S_2 (Q^2 - 1) + \frac{4}{15} \left( 1 - \frac{10}{7} S_2 + \frac{3}{7} S_4 \right) \left( Q - \frac{1}{Q} \right)^2 \right] \eta_{ref} \\ \eta_3 &= \left[ 1 - \frac{1}{15} \left( -4 + \frac{25}{7} S_2 + \frac{3}{7} S_4 \right) \left( Q - \frac{1}{Q} \right)^2 \right] \eta_{ref}\end{aligned}\tag{4.124}$$

Analogamente,

$$\eta_{12} = \left[ -S_4 \left( Q - \frac{1}{Q} \right)^2 \right] \eta_{ref}\tag{4.125}$$

e

$$\gamma_2 = \left[ S_2 \left( \frac{1}{Q^2} - Q^2 \right)^2 \right] \eta_{ref}\tag{4.126}$$

É importante ressaltar o fato de que tanto  $\eta_3$  quanto  $\eta_{12}$  são invariantes por substituição de  $Q$  por  $Q^{-1}$ ,  $\gamma_2$  muda de sinal e  $\eta_1$  e  $\eta_2$  trocam de papéis. Ou seja,

$$\gamma_2(Q) = -\gamma_2(-Q) \quad e \quad \eta_1(Q) = \eta_2(-Q)\tag{4.127}$$

propriedades essas que significam a existência de uma simetria que relaciona os coeficientes de compostos calamíticos com os de discóticos nemáticos, simetria esta que é consequência direta do modelo de conexão afim.

## 5. Transformações geométricas para o grão nemático

### 5.1. A relação de Parodi

Nosso estudo foi direcionado aos coeficientes de viscosidade de um cristal líquido, conhecidos como *coeficientes de Miesowicz* ( $\eta_i$ ), que relacionam o cisalhamento do cristal líquido com o eixo de orientação do diretor. Esses coeficientes são combinações dos chamados *coeficientes de Leslie* ( $\alpha_i$ ). Por exemplo:

- Na direção 1:

$$\eta_1 = \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) \quad (5.01-a)$$

- Na direção 2:

$$\eta_2 = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6) \quad (5.01-b)$$

- Na direção 3:

$$\eta_3 = \frac{1}{2}\alpha_4 \quad (5.01-c)$$

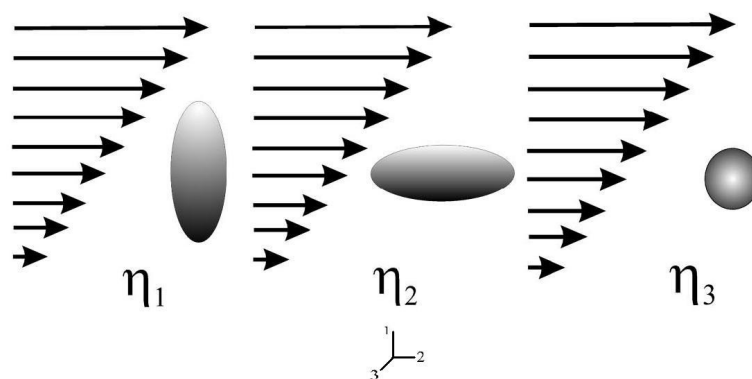


Figura 5.1 – Coeficientes de Miesowicz, representando o cisalhamento em relação à orientação do diretor.

Por outro lado, o estudo da dinâmica em um cristal líquido é feito, em parte, pelo *tensor de stress*, que é a relação dos coeficientes de Leslie com os tensores de rotação do diretor em relação ao fluido e ao gradiente de velocidade do fluido.

### 5.1.1. O tensor de stress para a relação de Parodi

O tensor de stress é uma quantidade que descreve, por meio de duas partes (uma com características dissipativas e outra não) o cisalhamento numa amostra de cristal líquido decorrente tanto do escoamento do fluido quanto da interação entre as micelas.

No caso de um cristal líquido nemático incompressível, a parte dissipativa do tensor de stress é dada por

$$\sigma_{ij} = \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i N_j + \alpha_3 N_i n_j + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i n_k A_{kj} + \alpha_6 n_j n_k A_{ki} \quad (5.02)$$

sendo  $N_i = \psi_{ik} n_k = \dot{n}_i + W_{ik} n_k$ , ou  $N = (\Omega - W) \times n$ , a parte que representa a rotação do diretor em relação ao fluido,  $A_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$  a parte simétrica do gradiente de velocidade do fluido e  $W_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)$  a sua parte antissimétrica.

Dessa forma, podemos reescrever a equação (5.02) sob a forma

$$\sigma_{ij} = \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i \psi_{ik} n_k + \alpha_3 \psi_{ik} n_k n_j + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i n_k A_{kj} + \alpha_6 n_j n_k A_{ki} \quad (5.03)$$

Vamos, agora, escrever as partes simétricas e antissimétricas desse tensor  $\sigma$ :

- Parte simétrica:

$$\begin{aligned} \Pi_{ij} &= \frac{1}{2} (\sigma_{ij} + \sigma_{ji}) \Rightarrow \\ \Pi &= \alpha_1 (nn : A) + \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (nN + Nn) + \alpha_4 A + \frac{\alpha_5 + \alpha_6}{2} (nn \cdot A + A \cdot nn) \end{aligned} \quad (5.04)$$

- Parte antissimétrica:

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ij} - \sigma_{ji}) \Rightarrow$$

$$\Gamma = \frac{\gamma_1}{2}(\mathbf{nN} - \mathbf{Nn}) + \frac{\gamma_2}{2}(\mathbf{nn} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{nn}), \quad (5.05)$$

onde  $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$  e  $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$ . O tensor  $\Gamma$  também é conhecido como o *torque exercido pelo diretor no fluido*.

Uma vez que temos o tensor de stress devidamente escrito, e suas partes simétrica e antissimétrica, partimos para a análise da produção de entropia neste caso.

### 5.1.2. A produção de entropia

Primeiramente, vamos reescrever as equações das partes simétrica e antissimétrica do tensor de stress como segue:

$$\Pi_{ij} = L_{ijkl}^{11} W_{kl} + L_{ijkl}^{12} A_{kl} \quad (5.06-a)$$

$$\Gamma_{ij} = L_{ijkl}^{21} W_{kl} + L_{ijkl}^{22} A_{kl} \quad (5.06-b)$$

sendo

$$L_{ijkl}^{11} = -\frac{(\alpha_2 - \alpha_3)}{2} (n_i \delta_{lj} - n_j \delta_{li}) n_k$$

$$L_{ijkl}^{12} = -\frac{(\alpha_6 - \alpha_5)}{2} (n_i n_k \delta_{lj} - n_j n_l \delta_{ki})$$

$$L_{ijkl}^{21} = -\frac{(\alpha_2 + \alpha_3)}{2} (n_i n_k \delta_{lj} - n_j n_l \delta_{ki})$$

$$L_{ijkl}^{22} = \frac{1}{2} [2\alpha_1 n_i n_j n_k n_l + 2\alpha_4 \delta_{ki} \delta_{lj} + (\alpha_6 + \alpha_5) (n_i \delta_{lj} + n_j \delta_{li}) n_k]$$

A produção de entropia, neste caso, é dada pela relação

$$T\dot{S} = \sigma : \mathit{grad} v + \Gamma \cdot \Omega \quad (5.07)$$

com  $\Omega$  como o tensor antissimétrico

$$(\Omega)_{\alpha\beta} = -(\Omega)_{\beta\alpha}.$$

Podemos dividir  $\mathit{grad} v$  em duas partes: uma simétrica ( $A_{ij}$ ) e outra antissimétrica ( $W_{ij}$ ). Com isso, a equação (5.07) poderá ser reescrita sob a forma

$$T\dot{S} = \Pi : A + \Gamma : (\Omega - W) \quad (5.08)$$

Nessa equação aparecem duas forças termodinâmicas independentes,  $A$  e  $(\Omega - W)$ , e os dois fluxos conjugados,  $\Pi$  e  $\Gamma$ . Agora, temos de expressar esses fluxos como formas lineares nas forças. Para tal, fazemos

$$N = (\Omega - W) \times n = n \cdot (\Omega - W) = -(\Omega - W) \cdot n$$

que nos possibilita reescrever as equações (5.04) e (5.05) sob a forma

$$\begin{aligned} \Pi = \alpha_1(n \cdot A \cdot n)nn + \left(\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2}\right)[nn \cdot (\Omega - W) - (\Omega - W) \cdot nn] + \alpha_4 A \\ + \left(\frac{\alpha_5 + \alpha_6}{2}\right)(nn \cdot A + A \cdot nn) \end{aligned} \quad (5.09)$$

e

$$\Gamma = \frac{\gamma_1}{2}[nn \cdot (\Omega - W) + (\Omega - W) \cdot nn] + \frac{\gamma_2}{2}(nn \cdot A - A \cdot nn) \quad (5.10)$$

Analisando, então, as equações acima, observamos ser verdadeiras as igualdades apresentadas mais acima:  $\gamma_1 = \alpha_3 + \alpha_2$  e  $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$ . Parodi mostrou, então, que essas duas relações são iguais, uma à outra. Vejamos, a seguir, a demonstração dessa igualdade, e como as relações de Onsager conduzem a ela.

### 5.1.3. As relações de Onsager e a relação de Parodi

A análise que nos conduz às relações de Parodi é proveniente do raciocínio empregado no estudo das relações recíprocas de Onsager e, além disso, necessita inteiramente da essência dessas reciprocidades.

Reescrevendo as equações fenomenológicas (3.18) de forma mais conveniente para esta análise, temos

$$J_{ij}^\alpha = \sum_{kl\alpha\beta} L_{ijkl}^{\alpha\beta} X_{kl}^\beta \quad (5.11)$$

que fornecem o conjunto de equações

$$J_{ij}^1 = L_{ijkl}^{11} X_{kl}^1 + L_{ijkl}^{12} X_{kl}^2 \quad (5.12-a)$$

$$J_{ij}^2 = L_{ijkl}^{21} X_{kl}^1 + L_{ijkl}^{22} X_{kl}^2 \quad (5.12-b)$$

Pelas relações recíprocas de Onsager, temos que

$$L_{ijkl}^{\alpha\beta} = L_{ijkl}^{\beta\alpha}$$

Se compararmos os tensores  $\Pi, \Gamma, A$  e  $(\Omega - W)$  às quantidades  $J^1, J^2, X^1$  e  $X^2$  obteremos exatamente as relações (5.06). Além disso, obtemos as seguintes formas para  $L_{ijkl}^{12}$  e  $L_{ijkl}^{21}$ :

$$L_{ijkl}^{12} = \left(\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2}\right)(n_i n_k \delta_{jl} - n_j n_l \delta_{ik})$$

$$L_{ijkl}^{21} = \frac{\gamma_2}{2}(n_i n_k \delta_{jl} - n_j n_l \delta_{ik})$$

Assim, fica fácil ver que  $\gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3$ . Entretanto, como mostrado acima, temos  $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$ . Dessa forma, obtemos a relação de Parodi, onde

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5 \quad (5.13)$$

Toda essa análise nos conduz a uma simplificação na quantidade dos coeficientes de Leslie. Nas equações (5.02) encontramos seis coeficientes e, agora, com as relações de Parodi, reduzimos essa quantidade para cinco, após definir

$$\beta \equiv \alpha_5 + \alpha_6$$

que serão:  $\alpha_1, \alpha_4, \gamma_1, \gamma_2$  e  $\beta$ . Então, depois de reescrevermos as partes simétrica e antissimétrica do tensor de stress com esses novos coeficientes, poderemos reescrever, finalmente, a produção de entropia para o nosso caso como sendo

$$T\dot{S} = \alpha_4 |A|^2 + \beta (n \cdot A)^2 + \alpha_1 (n \cdot A \cdot n)^2 + 2\gamma_2 n \cdot A \cdot N + \gamma_1 |N|^2 \quad (5.14)$$

Enfim, o objetivo do estudo da relação de Parodi foi entender não só a análise feita por ele, mas também a necessidade de se combinar os coeficientes de Leslie, uma vez que não há interpretação individual para os mesmos. Assim como o estudo e a aplicação dos coeficientes de Miesowicz são mais claros do que dos coeficientes de Leslie, a relação de Parodi traz também uma simplificação no estudo da viscosidade e do cisalhamento nos fluidos.

## 5.2. A geometria do grão nemático

O capítulo anterior foi destinado a compreender que a origem das anisotropias macroscópicas apresentadas pelos cristais líquidos nemáticos está no fato de que *as anisotropias observadas macroscopicamente são atribuídas à forma microscópica dos grãos nemáticos*. Tal consideração foi feita primeiramente por de Gennes [5], fundamentando-se na transformação conforme proposta por Hess e Baalss para esta classe dos cristais líquidos. Assim, descreveremos como a ideia de de Gennes embasa a transformação HB, uma vez que sua observação foi diretamente geométrica.

Para tanto, consideremos as equações que descrevem uma geometria esférica ( $\hat{S}$ ) de raio  $\vec{r}$

$$\hat{S}_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j = 1; \quad \hat{S}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\hat{r}^2}, \quad i = \{1,2,3\} \quad (5.15)$$

e as que descrevem um elipsoide ( $\hat{E}$ ) ao longo das direções ortonormais  $\vec{p}, \vec{q}$  e  $\vec{r}$ , dadas pelas dimensões  $\hat{r}_1, \hat{r}_2$  e  $\hat{r}_3$

$$\hat{E}_{ij}\hat{x}_i\hat{x}_j = 1; \quad \hat{E}_{ij} = \frac{\hat{p}_i\hat{p}_j}{\hat{r}_1^2} + \frac{\hat{q}_i\hat{q}_j}{\hat{r}_2^2} + \frac{\hat{r}_i\hat{r}_j}{\hat{r}_3^2}, \quad i, j = \{1, 2, 3\} \quad (5.16)$$

Como  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$  e  $\vec{r}$  formam uma base ortonormal, podemos escrever o vetor  $\vec{x}$  com a forma

$$x_i = p_i(p_j x_j) + q_i(q_j x_j) + r_i(r_j x_j), \quad (5.17)$$

que implica em

$$p_i p_j + q_i q_j + r_i r_j = \delta_{ij}.$$

Dessa forma, o elipsoide será descrito por

$$\hat{E}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\hat{r}_3^2} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{p}_i \hat{p}_j + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{q}_i \hat{q}_j. \quad (5.18)$$

De acordo com de Gennes, em termos de  $\vec{p}$  e  $\vec{q}$ , o parâmetro de ordem microscópico (equação (1.08)) será

$$\hat{Q}_{ij}^p = -\frac{\delta_{ij}}{3} + \hat{p}_i \hat{p}_j; \quad \hat{Q}_{ij}^q = -\frac{\delta_{ij}}{3} + \hat{q}_i \hat{q}_j, \quad (5.19)$$

que nos conduz a

$$\hat{E}_{ij} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{Q}_{ij}^p + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{Q}_{ij}^q. \quad (5.20)$$

A equação (5.20) descreve, de forma direta, a abordagem geométrica de de Gennes, mostrando que a forma de um elipsoide consiste de uma forma esférica, dada pelo primeiro termo da equação, que sofreu deformações, proporcionais aos parâmetros de ordem  $\hat{Q}_{ij}^p$  e  $\hat{Q}_{ij}^q$ , dada pelos dois termos restantes. É muito importante ressaltar o fato de que o parâmetro de ordem  $Q$  somente dá a direção da deformação, e o termo à frente dele é quem fornece a quantidade dessa deformação. Na nossa notação, as quantidades representadas com um chapéu traduzem quantidades microscópicas, e as sem chapéu, macroscópicas. Por exemplo,  $\hat{Q}_{ij}(\hat{n})$  é o parâmetro de ordem microscópico em função do eixo de simetria molecular – ou micelar – e  $Q_{ij}(\vec{n})$  é o parâmetro de ordem macroscópico em função do diretor.

Se assumirmos que qualquer eixo microscópico de um grão nemático é uma variável randômica que oscila mais rapidamente do que a realização da média do

parâmetro de ordem  $\hat{Q}_{ij}$  entenderemos a conexão entre os parâmetros de ordem microscópico e macroscópico. A média de  $\hat{Q}_{ij}(\hat{n})$  determina justamente  $Q_{ij}(\vec{n})$  com a forma apresentada nas equações (5.19), trocando-se  $\hat{n}$  por  $\vec{n}$ . Assim,

$$\langle \hat{Q}_{ij}(\hat{n}) \rangle = S Q_{ij}(\vec{n}), \quad (5.21)$$

onde  $S$  fornece a intensidade pela qual tais oscilações fazem com que a anisotropia microscópica seja observada macroscopicamente[57]. Para entender a magnitude dessa intensidade, multiplicamos ambos os lados da equação pelo parâmetro de ordem macroscópico  $Q^{ji}(\vec{n})$  e tomamos o traço da expressão,

$$Q^{ji}(\vec{n}) \langle \hat{Q}_{ij}(\hat{n}) \rangle = S Q^{ji}(\vec{n}) Q_{ij}(\vec{n}),$$

nos conduzindo a

$$S = \frac{3}{2} \left( -\frac{1}{3} + \langle (\hat{n} \cdot \vec{n})^2 \rangle \right). \quad (5.22)$$

### 5.3. O grão termalizado

Vimos que a forma das moléculas do nosso cristal líquido nemático é proporcional ao parâmetro de ordem microscópico (equação (5.20)). Dessa forma, por assumirmos que nossa estrutura representa um agrupamento de moléculas elipsoidais, faremos uso de uma análise estatística para determinar o valor médio de  $\hat{E}_{ij}$ .

Tomando a média de  $\hat{E}_{ij}$ , na equação (5.20), teremos

$$\langle \hat{E}_{ij} \rangle = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \langle \hat{Q}_{ij}^p \rangle + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \langle \hat{Q}_{ij}^q \rangle. \quad (5.23)$$

Uma vez que a média do parâmetro de ordem é dada pela equação (5.21), reescrevemos (5.23) como sendo

$$\langle \hat{E}_{ij} \rangle = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) S^p Q_{ij}^p + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) S^q Q_{ij}^q, \quad (5.24)$$

tal que  $S^p$   $S^q$  descrevem as vibrações térmicas ao longo das direções  $\vec{p}$  e  $\vec{q}$  respectivamente.

Já que, em (5.24), as deformações aparecem em termos do parâmetro de ordem macroscópico, seria coerente utilizar a definição dessa grandeza, isto é,

$$Q_{ij}(\vec{n}) = -\frac{1}{3}\delta_{ij} + n_i n_j \quad (5.25)$$

além da relação de completeza para variáveis macroscópicas, para reescrever (5.24) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \langle \hat{E}_{ij} \rangle = & \left( \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (2S^p + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^p + S^q) \right) p_i p_j \\ & + \left( \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (2S^q + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^q + S^p) \right) q_i q_j \quad (5.26) \\ & + \left( \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 + S^p + S^q) \right) r_i r_j. \end{aligned}$$

Podemos perceber que a equação (5.26) descreve um elipsoide macroscópico, tal que

$$\langle \hat{E}_{ij} \rangle = \frac{1}{r_1^2} p_i p_j + \frac{1}{r_2^2} q_i q_j + \frac{1}{r_3^2} r_i r_j, \quad (5.27)$$

cujas dimensões foram termalizadas como se segue:

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} (2S^p + 1) + \frac{1}{\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{\hat{r}_3^2} (1 - 2S^p + S^q) \right) \quad (5.28-a)$$

$$\frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{\hat{r}_2^2} (2S^q + 1) + \frac{1}{\hat{r}_3^2} (1 - 2S^q + S^p) \right) \quad (5.28-b)$$

$$\frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{\hat{r}_3^2} (1 + S^p + S^q) \right) \quad (5.28-c)$$

Essa análise mostra que, sob agitação térmica, os grãos nemáticos adquirem uma geometria que depende do parâmetro de ordem e, conseqüentemente, da temperatura. Por exemplo: a baixas temperaturas,  $S^m = S^n = 1$ , que sugere

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{\hat{r}_1^2}; \quad \frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{\hat{r}_2^2}; \quad \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{\hat{r}_3^2}, \quad (5.29)$$

e, na fase isotrópica,  $S^m = S^n = 0$ , que sugere

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right). \quad (5.30)$$

Assim, podemos dizer que as equações dão um significado à geometria do grão nemático, comprovando que, na transição nemático-isotrópica, as moléculas altamente anisotrópicas tornam-se cada vez mais isotrópicas em decorrência da agitação térmica. Além disso, para o caso de uma estrutura uniaxial, as equações (5.29) teriam a forma

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} (2S + 1) + \frac{2}{\hat{r}_2^2} (1 - S) \right) \quad (5.31-a)$$

$$\frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} (1 - S) + \frac{1}{\hat{r}_2^2} (2 + S) \right) \quad (5.31-b)$$

sugerindo que o grão microscópico também produz uma geometria macroscópica uniaxial, uma vez que  $r_2^2 = r_3^2$ . Além disso, a descrição do elipsoide termalizado será dada por

$$\langle E_{ij} \rangle = \frac{1}{r_1^2} \delta_{ij} + \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) p_i p_j, \quad (5.32)$$

que, pela definição (5.25), representa

$$\langle E_{ij} \rangle = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{r_1^2} + \frac{2}{r_2^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) Q_{ij}(\vec{p}). \quad (5.33)$$

Após demonstrar que existe uma geometria elipsoidal na estrutura do grão nemático fica completamente coerente a definição de excentricidade de um elipsoide uniaxial, sendo  $\hat{e}$  a excentricidade microscópica e  $e$  a termalizada. Dessa forma,

$$\hat{e} = 1 - \frac{\hat{r}_2^2}{\hat{r}_1^2}; \quad e = 1 - \frac{r_2^2}{r_1^2}, \quad (5.34)$$

sendo  $\hat{r}_1$  a medida do eixo maior (eixo de simetria) do elipsoide e  $\hat{r}_2$  a medida de seu eixo degenerado. Além disso, as grandezas sem chapéu, em (5.34) representam a geometria elipsoidal causada pela agitação térmica dos grãos nemáticos. A

relação direta entre essas excentricidades é mostrada por se aplicar as definições (5.31) em (5.34), o que fornece

$$e = \frac{3S\hat{e}}{3 - \hat{e}(1 - S)}. \quad (5.35)$$

A última equação mostra que, aproximando-se da fase isotrópica, o nemático sugere o parâmetro de ordem ( $S$ ) tendendo a zero, o que implica na excentricidade ( $e$ ) tendendo a zero. Por outro lado, quando este nemático tem seu parâmetro de ordem ( $S$ ) tendendo ao valor 1, obtemos  $e \rightarrow \hat{e}$ . Com isso, podemos reescrever a equação (5.33) como se segue:

$$\langle E_{ij} \rangle = \frac{1}{[3 - \hat{e}(1 - S)]\hat{r}_2^2} [(3 - \hat{e})\delta_{ij} - S\hat{e}Q_{ij}(\vec{p})]. \quad (5.36)$$

#### 5.4. A transformação conforme de Hess e Baalss

Foi mostrado anteriormente que a geometria do grão nemático pode ser colocada como um termo esférico somado a termos referentes às deformações proporcionais ao parâmetro de ordem. É essa separação o cerne da hipótese proposta por Hess e Baalss, onde a parte relacionada à geometria esférica corresponderia a um fluido isotrópico, e os demais termos, a características de cristais líquidos[13,31,32,43]. Assim, a transformação conforme será uma ferramenta designada a demonstrar a ideia de que um cristal líquido nemático é um líquido normal cujas moléculas esféricas foram deformadas em um elipsoide.

A fim de demonstrar algebricamente a transformação citada, consideremos um vetor  $\vec{s}$  que será alongado nas direções  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$  e  $\vec{r}$  pelas quantidades  $\tilde{r}_1$ ,  $\tilde{r}_2$  e  $\tilde{r}_3$ , respectivamente, que representam variáveis macroscópicas. O alongamento será dado por

$$\vec{x} = \tilde{r}_1\vec{p}(\vec{p} \cdot \vec{s}) + \tilde{r}_2\vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{s}) + \tilde{r}_3\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{s}), \quad (5.37)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \hat{x}_i &= \tilde{r}_1\hat{p}_i(\hat{p}_j\hat{s}_j) + \tilde{r}_2\hat{q}_i(\hat{q}_j\hat{s}_j) + \tilde{r}_3\hat{r}_i(\hat{r}_j\hat{s}_j) \Rightarrow \\ \hat{x}_i &= (\tilde{r}_1\hat{p}_i\hat{p}_j + \tilde{r}_2\hat{q}_i\hat{q}_j + \tilde{r}_3\hat{r}_i\hat{r}_j)\hat{s}_j \Rightarrow \end{aligned} \quad (5.38)$$

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \tilde{r}_1 \hat{p}_i \hat{p}_j + \tilde{r}_2 \hat{q}_i \hat{q}_j + \tilde{r}_3 \hat{r}_i \hat{r}_j.$$

Uma vez que

$$p_i p_j + q_i q_j + r_i r_j = \delta_{ij},$$

a equação (5.38) nos conduz a

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \tilde{r}_3 \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) \hat{p}_i \hat{p}_j + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) \hat{q}_i \hat{q}_j. \quad (5.39)$$

Pela definição (5.20) de parâmetro de ordem, reescreveremos (5.39) como sendo

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \frac{1}{3} (\tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 + \tilde{r}_3) \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) \hat{Q}_{ij}^p + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) \hat{Q}_{ij}^q, \quad (5.40)$$

ou então

$$\frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_i} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\tilde{r}_1} + \frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \hat{Q}_{ij}^p + \left( \frac{1}{\tilde{r}_2} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \hat{Q}_{ij}^q. \quad (5.41)$$

Dessa forma, para uma esfera, teremos

$$\hat{S}_{ij} \left( \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \hat{x}_k \right) \left( \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \hat{x}_l \right) = 1, \quad (5.42)$$

pois foi aplicada a transformação

$$\hat{s}_i = \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_j} \hat{x}_j \quad (5.43)$$

com os símbolos  $\hat{s}$  e  $\hat{x}$  representando os vetores com simetria esférica e os deformados, respectivamente. Com isso, a equação (5.42) nos conduz a

$$\hat{S}_{ij} \left( \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \right) \left( \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \right) \hat{x}_k \hat{x}_l = 1 \quad (5.44)$$

e à definição do operador

$$O_{kl} = \hat{S}_{ij} \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \quad (5.45)$$

que nos permitirá escrever a transformação HB sobre a esfera:

$$O_{kl} \hat{x}_k \hat{x}_l = 1. \quad (5.46)$$

Podemos então escrever (5.45) sob a forma

$$O_{kl} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{(\tilde{r}\tilde{r}_1)^2} + \frac{1}{(\tilde{r}\tilde{r}_2)^2} + \frac{1}{(\tilde{r}\tilde{r}_3)^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{(\tilde{r}\tilde{r}_1)^2} - \frac{1}{(\tilde{r}\tilde{r}_3)^2} \right) \hat{Q}_{ij}^p + \left( \frac{1}{(\tilde{r}\tilde{r}_2)^2} - \frac{1}{(\tilde{r}\tilde{r}_3)^2} \right) \hat{Q}_{ij}^q. \quad (5.47)$$

Se compararmos (5.47) com (5.21), podemos perceber que as quantidades  $\tilde{r}_1$ ,  $\tilde{r}_2$  e  $\tilde{r}_3$  de fato representam a deformação elíptica sofrida pela esfera de raio  $\hat{r}$ . As dimensões da esfera foram alteradas da seguinte maneira:  $\hat{r}_1$  para  $\hat{r}\tilde{r}_1$  (ao longo da direção  $\vec{p}$ ),  $\hat{r}_2$  para  $\hat{r}\tilde{r}_2$  (ao longo da direção  $\vec{q}$ ) e  $\hat{r}_3$  para  $\hat{r}\tilde{r}_3$  (ao longo da direção  $\vec{r}$ ). Dessa forma, as definições

$$\tilde{r}_1 = \frac{\hat{r}_1}{\hat{r}}, \quad \tilde{r}_2 = \frac{\hat{r}_2}{\hat{r}} \quad \text{e} \quad \tilde{r}_3 = \frac{\hat{r}_3}{\hat{r}} \quad (5.48)$$

representam um resultado interessante que possibilitam identificar a transformação dada em (5.38) como aquela que fornece o operador transformador de esferas de raio  $\hat{r}$  em elipses de eixos  $\hat{r}_1$ ,  $\hat{r}_2$  e  $\hat{r}_3$  ao longo das direções perpendiculares  $\tilde{r}_1$ ,  $\tilde{r}_2$  e  $\tilde{r}_3$ , respectivamente.

As conclusões apresentadas anteriormente fazem parte da hipótese proposta por Hess e Baalss que introduz o operador responsável pela transformação de esferas em elipses e, além disso, assume que tal operador seja capaz de transformar quantidades físicas macroscópicas de líquidos isotrópicos nas quantidades que são observadas nos cristais líquidos.

## 6. Aproximação Geométrica para os Coeficientes de Leslie

### 6.1. A excentricidade e a relação de Onsager

Foi mostrado, até agora, que os operadores  $\frac{\partial x_i}{\partial s_j}$  e  $\frac{\partial s_i}{\partial x_j}$  são responsáveis pela transformação de uma forma esférica em um elipsoidal, e vice-versa. Entretanto, pela aproximação HB, tais transformações devem ocorrer em quaisquer quantidades matemáticas, desde que essas quantidades descrevam uma simetria esférica, em simetrias elipsoidais. Isso significa que se tais operadores atuarem sobre uma quantidade matemática que descreva um líquido isotrópico, eles a transformarão em uma quantidade que agora descreve um líquido nemático. Assim, aplicaremos essas deduções no estudo da viscosidade nemática para um cristal líquido uniaxial, assumindo então que o tensor de stress  $\sigma_{ij}$  deste cristal líquido é representado pelo tensor de stress de um líquido isotrópico que foi deformado segundo a atuação dos operadores citados acima [45-49]. Dessa forma,

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial s_l}{\partial x_i} \frac{\partial x_j}{\partial s_k} (\eta \partial_l v_k), \quad (6.01)$$

onde  $\eta$  representa a viscosidade isotrópica e  $\partial_l v_k = \frac{\partial v_k}{\partial x_l}$  o gradiente da velocidade em um fluido isotrópico. Note que todos os parâmetros, com exceção da viscosidade  $\eta$ , poderiam ser determinados a partir da geometria do grão nemático, e é esta a razão pela qual temos estudado tal geometria: a não ser por  $\eta$ , ela determina completamente a viscosidade nemática, embora, fenomenologicamente, essa aproximação não seja completa [50].

O que ocorre, na realidade, é que a equação (6.01) não leva em consideração todos os graus de liberdade de uma partícula anisotrópica. Por exemplo: para um observador situado no laboratório, a velocidade  $\vec{v}$  de um corpo rígido extenso é composta por um termo relativo à velocidade do centro de massa do corpo e outro relativo à rotação de seus pontos com relação ao centro de massa. Ou seja,

$$\vec{v} = \vec{v}_c + \vec{\omega} \times \vec{\rho}, \quad (6.02)$$

sendo  $\vec{v}_c$  a velocidade do centro de massa e  $\vec{\omega} \times \vec{\rho}$  o termo relativo à rotação dos pontos. O que torna (6.01) incompleta, então, é a ausência do segundo termo de (6.02), mesmo sabendo que ambos os termos desta equação produzem dissipação e, portanto, poderiam fazer parte da definição do tensor de stress. Assim, para resolver esse problema e construir um modelo no qual encontremos uma forma para o tensor de stress isotrópico modificado segundo uma transformação conforme que contenha dois coeficientes de viscosidade – um relativo ao cisalhamento e outro à rotação do fluido – pode-se escrever

$$\sigma_{ij} = 2 \frac{\partial s_l}{\partial x_i} \frac{\partial x_j}{\partial s_k} (\eta_1 A_{ij} + \eta_2 N_i n_j), \quad (6.03)$$

onde  $A_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_i v_j + \partial_j v_i)$ , representando o cisalhamento, e  $\vec{N} = (\vec{n} - (\vec{\omega} \times \vec{\rho}))$ , representando a rotação das moléculas em relação ao seu centro de massa. Com isso, definimos  $\eta_1$  como sendo a viscosidade – que já aparecia na transformação HB – e  $\eta_2$  como sendo a viscosidade rotacional.

Substituindo as equações (5.38) na equação (6.03) e comparando-a com a forma ELP para o tensor de stress [19, 24, 25], obtemos

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i N_k + \alpha_3 n_j N_k + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i A_{jk} n_k \\ & + \alpha_6 n_j A_{ik} n_k, \end{aligned} \quad (6.04)$$

sendo  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$  e  $\alpha_6$  os coeficientes de Leslie [25] que, sujeitos à relação de Parodi [19], nos conduzem às definições

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \frac{(r_1 - r_2)^2}{r_1 r_2} \eta_1, \quad \alpha_2 = \frac{r_1}{r_2} \eta_2, \quad \alpha_3 = 0, \quad \alpha_4 = \eta_1, \\ \alpha_5 = \frac{(r_1 - r_2)}{r_2} \eta_1, \quad \alpha_6 = \frac{(r_2 - r_1)}{r_1} \eta_1. \end{aligned} \quad (6.05)$$

É importante ressaltar o fato de que as relações (6.05) não são a resposta final para o problema da viscosidade nemática, até mesmo porque o fato de  $\alpha_3 = 0$  não condiz com os dados experimentais conhecidos. Entretanto, como o valor deste coeficiente é sabido ser sempre muito pequeno – de acordo com de Gennes, para o MBBA, ele corresponde a apenas 1,5% do valor do termo isotrópico  $\alpha_4$  – vamos continuar nos atendo a (6.05) sob a consideração de uma aproximação tal que  $\alpha_3$

possa ser desprezado. Assim, usando corretamente a definição dos coeficientes de Miesowicz [5,39] nas definições (6.05), encontramos que

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{r_1}{2r_2}(\eta_1 - \eta_2), \\ m_2 &= \frac{r_2}{2r_1}\eta_1, \\ m_3 &= \frac{1}{2}\eta_1. \end{aligned} \tag{6.06}$$

Com isso, podemos construir uma expressão combinando os coeficientes de Miesowicz,

$$\sigma = \frac{m_2 m_3}{m_1 m_2} = \frac{\eta_1}{\eta_1 - \eta_2}, \tag{6.07}$$

mostrando que  $\sigma$  depende apenas das viscosidades  $\eta_1$  e  $\eta_2$ . Além disso, a equação (6.07) serviria também para medir valores relativos de  $\eta_1$  e  $\eta_2$ . Se, por exemplo, dados experimentais revelassem que  $\sigma = 1$ , teríamos  $\eta_2 \approx 0$ , e a introdução deste coeficiente na equação (6.03) não teria embasamento experimental. Assim, para verificar o que a literatura apresenta a respeito dos valores desses coeficientes, foram coletados uma série de dados experimentais para a viscosidade nemática [52-56], e, para termos um amplo panorama do alcance da fase nemática no qual o coeficiente  $\eta_2$  exista, consideramos somente aqueles valores que abrangem toda a fase nemática. Os resultados estão na figura a seguir, na qual foi construída uma escala normalizada de temperatura – temperatura nemática – considerando-se a temperatura na transição nemática-cristalina igual a zero enquanto a da transição nemática-isotrópica é igual a 1.

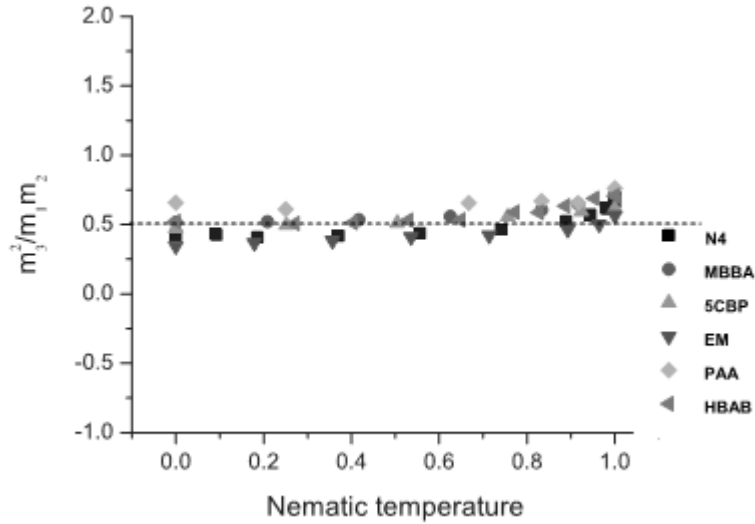


Figura 6.1 – Parâmetro  $\sigma$  (equação (6.07)) *versus* escala de temperatura nemática.

A distribuição dos dados experimentais no gráfico acima mostra que, ao longo de toda a fase nemática, temos  $\sigma \approx 1/2$ , o que é um resultado bastante gratificante, uma vez que ele indica que  $\eta_2 \neq 0$ , isto é, a introdução deste novo coeficiente de viscosidade tem um forte apoio experimental. Além disso, o fato de  $\sigma$  ser quase constante durante este intervalo indica que os valores não nulos deste coeficiente de viscosidade não são uma característica acidental de uma dada região da fase nemática, mas estão presentes durante toda ela. Também, deve-se ressaltar o fato de que há um leve aumento no valor do parâmetro  $\sigma$  na vizinhança da transição nemática-isotrópica (que é consequência da aproximação dessa região, já que na fase isotrópica, temos  $\sigma = 1$ ), embora este aumento não seja contínuo (pois essa transição de fase é descontínua).

Outra conclusão notável a respeito dos coeficientes  $\eta_1$  e  $\eta_2$  é que eles não são independentes, mas relacionados pela geometria de grão nemático. Este resultado pode ser obtido facilmente aplicando-se a relação de Parodi ( $\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$ ) à definição dos coeficientes de Leslie obtida em (6.05), que fornece

$$\eta_2 = -e\eta_1, \quad (6.08)$$

sendo  $e$  definida em (5.34). Substituindo este resultado na equação (6.07), teremos

$$\sigma = \frac{1}{1 + e}, \quad (6.09)$$

que explica completamente os valores experimentais descritos anteriormente: a excentricidade de um grão nemático não depende de suas dimensões, mas somente das razões entre elas. Dessa maneira, esperamos que  $\sigma$  assumira aproximadamente os mesmos valores para todos os compostos nemáticos. Além disso, com exceção da vizinhança da transição nemática-isotrópica, sempre temos  $r_1 \gg r_2$ , o que implica em  $e \approx 1$  e  $\sigma \approx 1/2$ . Por outro lado, quando a amostra se aproxima da transição nemática-isotrópica, os grãos começam a perder a forma elipsoidal, se tornando cada vez mais esféricos, o que implica em  $e \rightarrow 0$  e  $\sigma \rightarrow 1$ . Se utilizarmos a definição da excentricidade  $e$  apresentada na equação (5.35), encontramos que

$$\sigma = \frac{4 - S}{4 + 2S'} \quad (6.10)$$

mostrando que  $\sigma \approx 1/2$  quando  $S \approx 1$ , enquanto  $\sigma \rightarrow 1$  quando  $S \rightarrow 0$ .

Esses resultados apresentados aqui não foram previstos por qualquer outro modelo reológico. Eles definem o valor do parâmetro  $\sigma$  durante toda a fase nemática sem a necessidade de variáveis ajustáveis. Além disso, são consequência direta da aproximação HB estendida, com a introdução do termo rotacional, mostrando que os coeficientes de Miesowicz estão conectados entre si pela excentricidade do grão nemático através do teorema de Onsager.

## 6.2. Os coeficientes de Leslie

Por mais que os resultados acima concordem com as propostas já conhecidas, eles ainda são uma aproximação para o problema da viscosidade: o coeficiente  $\alpha_3$  não pode ser nulo quando analisamos o problema tomando como ponto de partida a definição da equação (6.03). Para que nossa análise esteja completa, vamos introduzir um novo termo nessa equação:  $N_j n_i$ , que nada mais é do que a transposta do termo que acompanha  $\eta_2$ . Dessa forma,

$$\sigma_{ij} = 2 \frac{\partial s_l}{\partial x_i} \frac{\partial x_j}{\partial s_k} (\eta_1 A_{ij} + \eta_2 N_i n_j + \eta_3 N_j n_i), \quad (6.11)$$

sendo  $\eta_3$  o novo coeficiente de viscosidade, que está acoplado ao termo  $N_j n_i$ . Do mesmo modo que procedemos da primeira vez [50], obtemos agora o conjunto de resultados:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= -\frac{(r_1 - r_2)^2}{r_1 r_2} \eta_1, \quad \alpha_2 = \frac{r_1}{2r_2} \eta_2, \quad \alpha_3 = \frac{r_2}{2r_1} \eta_3, \quad \alpha_4 = \eta_1, \\ \alpha_5 &= \frac{(r_1 - r_2)}{r_2} \eta_1, \quad \alpha_6 = \frac{(r_2 - r_1)}{r_1} \eta_1.\end{aligned}\tag{6.12}$$

Esses resultados acima nos auxiliam compreender o porquê de a versão anterior da transformação HB não ser suficiente para descrever o problema da viscosidade nemática:  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são completamente determinados pelos coeficientes  $\eta_2$  e  $\eta_3$ , e vice-versa. Com isso, em termos desses novos parâmetros, a relação de Parodi se torna agora

$$e\eta_1 + \eta_2 + (1 - e)\eta_3 = 0,\tag{6.13}$$

deixando o resultado obtido em (6.08) como um caso particular e comprovando que os coeficientes  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$  estão de fato conectados pela geometria extinta da fase nemática.

Finalmente, utilizando a equação (6.04), reescrevemos (6.12) como se segue:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= -\frac{(1 - \sqrt{1 - e})^2}{\sqrt{1 - e}} \eta_1, \quad \alpha_2 = \frac{e\eta_1 + (1 - e)\eta_3}{\sqrt{1 - e}} \eta_2, \quad \alpha_3 = \sqrt{1 - e} \eta_3, \\ \alpha_4 &= \eta_1, \quad \alpha_5 = \left(\frac{1}{\sqrt{1 - e}} - 1\right) \eta_1, \quad \alpha_6 = -(1 - \sqrt{1 - e}) \eta_1.\end{aligned}\tag{6.14}$$

Em termos dessas expressões para os coeficientes de Leslie, o parâmetro  $\sigma$  se torna

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{1}{\left(1 + \frac{\eta_3}{\eta_1}\right) \left[(1 + e) + \frac{\eta_3}{\eta_1} (1 - e)\right]} \Rightarrow \\ \sigma &= \frac{1 - e^2}{(1 - e) \left(\frac{\alpha_3}{\alpha_4}\right)^2 + 2\sqrt{1 - e} \left(\frac{\alpha_3}{\alpha_4}\right) + (1 - e^2)},\end{aligned}\tag{6.15}$$

que, pela relação de completeza, escrevemos  $\sigma$  em termos de  $\eta_3/\eta_1$  e  $\alpha_3/\alpha_4$ . Quando  $\eta_3/\eta_1$  ou  $\alpha_3/\alpha_4$  são muito pequenos, obtemos

$$\begin{aligned}
\sigma &= \frac{1}{1+e} - \frac{2}{(1+e)^2} \frac{\eta_3}{\eta_1} + \frac{3+e^2}{(1+e)^3} \left(\frac{\eta_3}{\eta_1}\right)^2 + \dots \\
&= \frac{1}{1+e} - \frac{2}{\sqrt{1-e}(1+e)^2} \left(\frac{\alpha_3}{\alpha_4}\right) + \frac{3+e^2}{(1-e)(1+e)^3} \left(\frac{\alpha_3}{\alpha_4}\right)^2 + \dots,
\end{aligned} \tag{6.16}$$

confirmando os resultados de (6.09) quando  $\eta_3/\eta_1$  ou  $\alpha_3/\alpha_4$  podem ser desprezados, que são as condições que prevalecem experimentalmente enquanto soubermos que, para todos os compostos nemáticos, qualquer uma dessas razões será sempre pequena. Sob essas condições, a uniformidade e a diversidade dos dados apresentados na figura 6.1 constituem uma confirmação direta de que o modelo apresentado neste trabalho pode descrever corretamente a viscosidade nemática.

## 7. Conclusão

Neste trabalho mostramos que a viscosidade nemática pode ser compreendida a partir de um ponto de vista geométrico. Foi apresentada uma versão modificada da aproximação de Hess e Baalss [39] em termos de dois coeficientes de viscosidade ( $\eta_1, \eta_2$  e  $\eta_3$ ) e a extinta excentricidade  $e$  do grão nemático. A fim de definir claramente a geometria termalizada e especialmente esse parâmetro  $e$ , foi apresentado um estudo do comportamento térmico de uma molécula nemática no qual alcançamos uma compreensão direta dessa geometrização da fase nemática utilizando os conceitos de de Gennes e dos parâmetros de ordem microscópicos [5]. Os resultados aqui colocados apresentam uma boa aproximação dos resultados experimentais, o que nos permite concluir que estes concordam com os dados obtidos praticamente.

## Referências

1. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, 1994.
2. F. Reinitzer, *Contributions to the Knowledge of Cholesterol*, Monatshefte für Chemie (Wien) 9, 421 – 441, 1888.
3. O. Lehmann, *Over-flowing crystals*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4, 462 – 472, 1889.
4. G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, fundamentals*, Springer-Verlag, 1987.
5. P. G. de Gennes, J. Proust, *The Physics of Liquid Crystals*, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, 1993.
6. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Liquid Crystals of disc-like molecules*, Pramana, 9, 471 – 478, 1977.
7. G. Solomons, C. Fryhle, *Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 7<sup>th</sup> ed., New York, 2000.
8. <http://www.kentdisplays.com/technology/reflextechnology.html>
9. T. Nozawa, *Entire Surface of Handset becomes LCD Display*, Nikkei Tech-On, retrieved 2009-06-10.
10. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 2003.
11. G. Barbero, L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, World Scientific, 2001.
12. D. C. Wright, N. D. Mermin, *Crystalline liquids: the blue phase*, Rev. Mod. Phys. 61, 385 – 432, 1989.
13. H. Enrentraut, S. Hess, Phys. Rev. E **51**, 2203 (1995).
14. W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Material*, Gordon and Breach, New York, 1980.
15. T. E. Faber, *Fluid Dynamics for Physicists*, Cambridge University Press, 1995.
16. Y. C. Fung, *Continuum Mechanics*, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, 1969.
17. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, *Rheology of Polymers – Viscoelasticity and Flow Polymers*, Mir Publishers Moscow, 1980.
18. K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1963.
19. O. Parodi, J. Phys., **31**, 581 (1970).
20. L. Onsager, Phys. Rev., **37**, 450 (1931).

21. M. Lifshitz, I. Pitaevski, *Physical Kinetics*, Nauka, Moscow, 1979.
22. S. R. de Groot, P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover, New York, 1984.
23. S. E. Ingle, F. H. Horne, *J. Chem. Phys.*, **59**, 11 (1973).
24. J. L. Ericksen, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **4**, 231 (1960); **9**, 371 (1962).
25. F. M. Leslie, *Q. J. Mech. Appl. Math.* **19**, 357 (1966).
26. M. Doi, F. Edwards, *J. C. S. Faraday* **74**, 560 (1978); 918 (1978).
27. M. Doi, *J. Pol. Science* **19**, 229 (1981).
28. N. Kuzuu, M. Doi, *J. of Phys. Soc. of Japan* **52**, 3486 (1983); **53**, 1031 (1984).
29. M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Press, New York, 1986.
30. D. Baalss, S. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **57**, (1986).
31. D. Baalss, S. Hess, *Z. Naturforsch* **43**, 662 (1988).
32. H. Sollich, D. Baalss, S. Hess, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **168**, 189 (1989).
33. J. W. Daily, D. R. F. Harleman, *Fluid Dynamics*, Addison – Wesley Publishing Company, USA, 1973.
34. F. M. Leslie, *Arch Rational Mech. Anal.* **28**, 265 (1968).
35. C. Truesdell, *The Non-linear Field Theories for Mechanics*, New York, Springer, 1965.
36. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University, Cambridge, 2<sup>nd</sup> ed., 1977.
37. E. Dubois-Violette et al, *Instabilities in Nematic Liquid Crystals*, Solid State Physics, supplement **14**, 1978.
38. C. W. Oseen, *The Theory of Liquid Crystals*, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
39. M. Miesowicz, *Nature (London)* **136**, 261 (1935).
40. S. Hess, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **11**, 175 (1986).
41. W. Helfrich, *J. Chem. Phys.* **51**, 4092 (1969).
42. H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
43. S. Hess, J. F. Scwarzl, D. J. Baalss, *Phys. Condes. Matter* **SA279**, (1990).
44. M. Simões, A. J. Palangana, A. Steudel, N. M. Kimura, S. L. Gómez, *Phys. Rev. E* **77**, 041709 (2008).
45. M. Simões, A. de Campos, D. Barbato, *Phys. Rev. E* **75**, 061710 (2007).

46. M. Simões, A. J. Palangana, A. Steudel, N. M. Kimura, S. L. Gomez, *Phys. Rev. E* **80**, 061701 (2009).
47. M. Simões, M. Pazetti, S. M. Domiciano, D. A. Oliveira, A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **78**, 022702 (2008).
48. M. Simões, A. de Campos, *Liquid Crystals* **34**, 719 (2007).
49. M. Simões, A. de Campos, *Phys. Lett. A* **370**, 173 (2007).
50. M. Simões, K. Yamaguti, A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **80**, 061701 (2009).
51. F. M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* **19**, 357 (1966).
52. H. Tseng, B. A. Finlayson, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **116**, 265 (1985).
53. C. H. Gahwiller, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **20**, 301 (1972).
54. H. Knepe, F. Schneider, N. K. Sharma, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **85**, 784 (1981).
55. H. Knepe, F. Schneider, N. K. Sharma, *Ber. Bunsenges, J. Chem. Phys.* **77**, 3203 (1982).
56. S. Meiboom, R. C. Hewitt, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 261 (1973).
57. R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1996.
58. M. Miesowicz, *Bull. Acad. Pol. Sci. A* **228** (1936).
59. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamon Press, Oxford, 1970.

# APÊNDICE I

### Dedução da equação (3.29)

O postulado II da teoria de flutuações traz que:

*Existe uma função de parâmetros extensivos instantâneos de um sistema qualquer,  $\hat{S} = \hat{S}(\hat{X}_0, \hat{X}_1, \dots)$ , conhecida como entropia instantânea, que tem a seguinte propriedade: a probabilidade  $W d\hat{X}_0, \dots, d\hat{X}_n$  que os parâmetros extensivos instantâneos de um sistema estejam na distância  $d\hat{X}_0, \dots, d\hat{X}_n$ , para um sistema em contato com o reservatório correspondente, é dada por*

$$W = \Omega_0 \exp \frac{1}{k} \left( \hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \hat{X}_k - S[F_0 \dots F_n] \right) \quad (i)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $\hat{S}$  é a entropia instantânea do sistema,  $F_k$  é o parâmetro intensivo do reservatório,  $S[F_0 \dots F_n]$  é o valor máximo de  $\hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \hat{X}_k$  e  $\Omega_0$  é a constante de normalização.

Para flutuações espontâneas, reescrevemos (i) na forma

$$W = \Omega_0 \exp \frac{1}{k} \left( \delta \hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \delta \hat{S}_k \right) \quad (ii)$$

Se os termos  $\hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \hat{S}_k$  forem iguais ao valor máximo  $S[F_0 \dots F_n]$ , teremos, após combiná-los à equação (ii),

$$W \delta \hat{F}_i = k \frac{\partial W}{\partial \delta \hat{X}_i} \quad (iii)$$

Agora, considerando o valor médio apresentado na equação (3.29), podemos escrever

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{F}_i \rangle = \int \delta \hat{X}_j \delta \hat{F}_i W d\hat{X}_0 \dots d\hat{X}_n = k \int \delta \hat{X}_j \frac{\partial W}{\partial \delta \hat{X}_i} d\delta \hat{X}_0 \dots d\delta \hat{X}_n \quad (iv)$$

Se  $i \neq j$ , a integral sobre  $d\delta \hat{X}_i$  se anula em ambos os limites. Se  $i = j$ , integramos por partes para, imediatamente, obter a relação (3.29).

## **APÊNDICE II**

## Geometrical content of Leslie coefficients

M. Simões\* and J. L. Correia da Silva

*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, Paraná, Brazil*

(Received 23 October 2010; published 10 May 2011)

In this work, we will study how the effective geometry acquired by nematic molecules under thermal vibration contribute to the determination of the Leslie coefficients. To do this, we will divide this work in two sections. In the first section, we present the geometrical fundamentals of the so-called Hess-Baalss (HB) approach [D. Baalss and S. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 86 (1986)] where we show that its basic assumptions can be understood as a geometrical interpretation of de Gennes' passage from the microscopic to the macroscopic order parameter. In the second section, we use an extended version of the HB approach [M. Simes, K. Yamaguti, and A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **80**, 061701 (2009)] to obtain the geometrical contribution to each Leslie coefficient. Our results will be compared with experimental data, and we will show that the Miesowicz's coefficients are connected as long as the ratio  $\alpha_3/\alpha_4$  between these Leslie coefficients can be considered small.

DOI: [10.1103/PhysRevE.83.051702](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.051702)

PACS number(s): 42.70.Df, 61.30.-v

### I. INTRODUCTION

The anisotropic viscosity of liquid crystals (LCs) is one of the most challenging properties of these materials [1]. It was discovered in 1935 by Miesowicz [2,3] when he showed that LCs exhibit a direction-dependent viscosity when submitted to an external field. A large amount of experimental and theoretical investigation has been devoted to this subject [4–30] but a satisfactory microscopic theory for it has not been found [15–17]. A widespread approach to the continuum mechanics of the properties of nematic liquid crystals (NLCs) is the Ericksen-Leslie-Parodi (ELP) approach [4–9]. The ELP approach establishes that the nematic viscosity is determined by six viscosity coefficients [Eq. (48)] that are connected by the Onsager-Parodi relationship that shows that five of them are effectively independent. There is also the hydrodynamic theory of Martin, Parodi, and Pershan [8,9] which, according to de Gennes [1], is effectively equivalent to the ELP approach. The kinetic approach of Doi is the most accepted microscopic theory of nematic viscosity [18–23]. It produces expressions free of adjustable parameters that capture the essence of the phenomena, furnishing a semimicroscopic explanation to the origin of their anisotropy. Nevertheless, it also presents well-documented disagreements with experimental data. It is unable to describe, for example, the regularities observed in the viscosity data, mainly as the nematic crystalline regions are approached [15–17].

Recently, through the so-called Hess-Baalss (HB) approach, which is defined in Refs. [24–28], it has been proposed that many aspects of nematic viscosity can be better understood if a geometrical point of view is considered [15–17,31–38]. It must be clear that this approach does not intend to propose that nematic viscosity is a geometrical problem; it is definitively a dissipative many-body problem whose solution needs to be in accord with the fundamentals of dissipative statistical mechanics. Nevertheless, this circumstance does not forbid the study of the role played by the geometry of the nematic molecule in this dissipative problem. To capture the essence of this geometrical contribution is the purpose of the HB approach and the aim of

this work. The HB approach assumes that if one could imagine a way by which nematic molecules could be continuously deformed up to the point at which they become spherical, it would be possible to observe a corresponding reduction of the macroscopic anisotropies until they vanish. Conversely, if the idealized spherical molecules of an isotropic liquid could be deformed until they assumed the ellipsoidal form of an idealized nematic molecule, the macroscopic physical properties would be transformed similarly to those observed on the NLCs. Nevertheless, the mathematical formulation of the task proposed by this approach is not yet fully developed. A consistent determination of all five Leslie coefficients in terms of this geometrical transformation has not been done. The purpose of this work is to use the HB approach to determine the geometrical contribution to the viscosity coefficients of the nematic phase. We will also give an exposition of the fundamentals of such nematic geometry. In fact, a complete exposition of this approach is not found in a single work. Frequently, some important relations only are found when specific results of a given work are correlated with results contained in other works. In this paper we will give a detailed exposition of the geometrical content of the HB approach and use it to study the Onsager-Parodi relations [6], showing that under the context of the HB approach these relations acquire a geometrical interpretation that leads to a connection with Miesowicz's coefficients [31]. Without a clear exposition of the exact meaning of this temperature-dependent nematic geometry, the importance of this connection may not be fully understood. The aim of this work is also to give a detailed and quasi-self-contained exposition of the significance of such results.

### II. THERMAL GEOMETRY AND THE NEMATIC GRAIN

#### A. The geometry of the nematic molecule

A simple way to give a geometrical basis to the anisotropies observed in nematic materials is to attribute to the microscopic anisotropies of their constituent molecules the source of the anisotropies observed on a macroscopic scale. This idea constitutes de Gennes' passage from a microscopic to a macroscopic order parameter [1] [see Eq. (3) below] and is

\*simoes@uel.br

also the heart of the HB approach. We will begin this study by establishing a connection between these two approaches, showing how the de Gennes formulation for the passage between the microscopic and macroscopic order parameter has a straightforward geometrical interpretation, and is the appropriate tool to provide a formal foundation for the HB approach to the nematic viscosity.

Let us consider some fundamentals of the order-parameter concept. These ideas are well known [1], but as they are essential to understand the geometrical approach that we will take to the nematic LC theory, we will review them here. So, consider that

$$\hat{Q}_{ij}(\hat{\vec{n}}) = -\frac{1}{3}\delta_{ij} + \hat{n}_i\hat{n}_j \quad (1)$$

describes the microscopic anisotropy of some physical quantity. It is the microscopic order parameter [1], where  $\hat{\vec{n}}$  is the corresponding rigid axis of the molecular-micellar symmetry, while

$$Q_{ij}(\vec{n}) = -\frac{1}{3}\delta_{ij} + n_in_j \quad (2)$$

is the corresponding macroscopic order parameter, which describes macroscopic anisotropies, where  $\vec{n}$  is the associated director [1]. From now on, variables with a hat, such as  $\hat{\vec{n}}$ , are microscopic variables. When a variable appears without a hat it is a macroscopic variable, such as  $\vec{n}$ , which is the director. The connection between the microscopic order parameter  $\hat{Q}_{ij}(\hat{\vec{n}})$  and the macroscopic order parameter  $Q_{ij}(\vec{n})$  is made by assuming that the microscopic rigid axis of a nematic molecule  $\hat{\vec{n}}$  is a random variable that oscillates so fast that when  $\hat{Q}_{ij}(\hat{\vec{n}})$  is averaged, on the time and/or in the neighborhood of a point, that average determines the macroscopic order parameter  $Q_{ij}(\vec{n})$ . In mathematical terms, we would have [1]

$$\langle \hat{Q}_{ij}(\hat{\vec{n}}) \rangle = S Q_{ij}(\vec{n}), \quad (3)$$

where  $\langle x \rangle$  stands for the statistical average of the random variable  $x$ . Notice, as a consequence of the ergodic hypothesis [39], that the statistical average of this expression considers spatial and temporal mean over the aggregate of molecules-micelles around a given point. Consequently, when the microscopic order parameter is averaged to obtain a macroscopic one, a non-null value of  $S$  implies the existence of a macroscopic molecular ordering that defines a non-null  $\vec{n}$  in the neighborhood of every point. Below we will give a geometrical interpretation for this local macroscopic ordering that we will refer to as nematic grain. To obtain an expression for  $S$  in terms of  $\hat{\vec{n}}$  and  $\vec{n}$  it is enough to multiply the above expression by the macroscopic order parameter  $Q_{ji}(\vec{n})$  and take the trace of the resulting expression

$$Q_{ji}(\vec{n})\langle \hat{Q}_{ij}(\hat{\vec{n}}) \rangle = S Q_{ji}(\vec{n})Q_{ij}(\vec{n}), \quad (4)$$

to obtain

$$S = \frac{3}{2} \left[ -\frac{1}{3} + \langle (\hat{\vec{n}} \cdot \vec{n})^2 \rangle \right]. \quad (5)$$

In Eq. (4) we have used the usual repeated indices sum rule. From now on, repeated indices will be subject to it.

To see how these basic ideas about the meaning of the order parameter can acquire a geometrical interpretation, let us consider two analytic expressions, the first for a sphere  $\hat{S}$ ,

and the second for an ellipsoid  $\hat{E}$ . The equation of a sphere  $\hat{S}$  with radius  $\hat{r}$  is given by

$$\hat{S}_{ij}x_ix_j = 1, \quad S_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\hat{r}^2}, \quad i = \{1,2,3\}. \quad (6)$$

Otherwise, if  $\hat{r}_1$ ,  $\hat{r}_2$ , and  $\hat{r}_3$  are the dimensions of an ellipsoid  $\hat{E}$  along the orthonormal directions  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$ , and  $\vec{r}$  respectively, the equation of  $\hat{E}$  is given by

$$\hat{E}_{ij}x_ix_j = 1, \quad \hat{E}_{ij} = \frac{\hat{p}_i\hat{p}_j}{\hat{r}_1^2} + \frac{\hat{q}_i\hat{q}_j}{\hat{r}_2^2} + \frac{\hat{r}_i\hat{r}_j}{\hat{r}_3^2}, \quad i = \{1,2,3\}. \quad (7)$$

Furthermore, as  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$ , and  $\vec{r}$  form a local orthonormal basis, any vector  $\vec{x}$  can be written in terms of them. In components,  $\vec{x}$  can be written as  $x_i = p_i(p_jx_j) + q_i(q_jx_j) + r_i(r_jx_j) = (\hat{p}_i\hat{p}_j + \hat{q}_i\hat{q}_j + \hat{r}_i\hat{r}_j)x_j$ , from which follows the completeness relation follows:

$$\hat{p}_i\hat{p}_j + \hat{q}_i\hat{q}_j + \hat{r}_i\hat{r}_j = \delta_{ij}. \quad (8)$$

Using this equation in Eq. (7) we arrive at

$$\hat{E}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\hat{r}_3^2} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{p}_i\hat{p}_j + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{q}_i\hat{q}_j. \quad (9)$$

At this point we will use the idea of the order parameter to continue the development of our geometrical approach. To do that, observe that the ellipsoid described above has only two axes of symmetry,  $\vec{p}$  and  $\vec{q}$ , and not three. Due to the completeness relation in Eq. (8) only two axes are necessary. Consequently, we will need two microscopic order parameters, one for each symmetrical axis,

$$\hat{Q}_{ij}(\vec{p}) = -\frac{1}{3}\delta_{ij} + \hat{p}_i\hat{p}_j, \quad \hat{Q}_{ij}(\vec{q}) = -\frac{1}{3}\delta_{ij} + \hat{q}_i\hat{q}_j. \quad (10)$$

Using the definitions of microscopic order parameter in Eq. (9) it is found that

$$\hat{E}_{ij} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{Q}_{ij}(\vec{p}) + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \hat{Q}_{ij}(\vec{q}), \quad (11)$$

which shows that the microscopic ellipsoidal matrix  $\hat{E}_{ij}$  can be written as a sum of two kinds of terms. The first is proportional to  $\delta_{ij}$ , which, according to Eq. (6), represents a sphere with a radius  $\hat{r}_s$  given by

$$\frac{1}{\hat{r}_s^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right). \quad (12)$$

The second is proportional to two microscopic order parameters,  $\hat{Q}_{ij}(\vec{p})$  and  $\hat{Q}_{ij}(\vec{q})$ . To understand our further developments, observe that in Eq. (11) the order parameter only expresses the direction of the microscopic deformation. The amount of the deformation is given by the expressions  $(1/\hat{r}_1^2 - 1/\hat{r}_3^2)$  and  $(1/\hat{r}_2^2 - 1/\hat{r}_3^2)$  in front of each order parameter. In the next section we will take the thermal average of Eq. (11) and the terms describing this amount of deformation will become temperature dependent.

### B. The thermalized molecule: the nematic grain

Let us assume that we have an ensemble of ellipsoidal molecules forming a liquid crystal. Because, according Eq. (11), the microscopic deviation from the spherical geometry of each of these molecules is proportional to the microscopic order parameters, we can use the statistical media of each term of Eq. (10) that appears in Eq. (11) to find the mean value of  $\hat{E}_{ij}$  on this ensemble. That is,

$$\begin{aligned} \langle \hat{E}_{ij} \rangle &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \langle \hat{Q}_{ij}(\vec{p}) \rangle \\ &\quad + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \langle \hat{Q}_{ij}(\vec{q}) \rangle \\ &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) S^p Q_{ij}(p) \\ &\quad + \left( \frac{1}{\hat{r}_2^2} - \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right) S^q Q_{ij}(q), \end{aligned} \quad (13)$$

where we have generalized Eq. (3) along the directions  $\vec{p}$  and  $\vec{q}$ , assuming that  $\langle \hat{Q}_{ij}(\vec{p}) \rangle = S^p Q_{ij}(\vec{p})$  and  $\langle \hat{Q}_{ij}(\vec{q}) \rangle = S^q Q_{ij}(\vec{q})$ , where  $S^p$  and  $S^q$  are the two scalar order parameters describing the thermal vibrations of the two independent director directions,  $\vec{p}$  and  $\vec{q}$  respectively. We have also assumed that the microscopic dimensions of the grain  $\hat{r}_1$ ,  $\hat{r}_2$ , and  $\hat{r}_3$  do not change with temperature. Now, for each of these order parameters we can use the macroscopic definition of order parameter,

$$Q_{ij}(\vec{p}) = \left( -\frac{1}{3} \delta_{ij} + p_i p_j \right), \quad Q_{ij}(\vec{q}) = \left( -\frac{1}{3} \delta_{ij} + q_i q_j \right), \quad (14)$$

in Eq. (13), to obtain

$$\begin{aligned} \langle \hat{E}_{ij} \rangle &= \left( \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (2S^p + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^p + S^q) \right) p_i p_j + \left( \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (2S^q + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^q + S^p) \right) q_i q_j \\ &\quad + \left( \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 + S^p + S^q) \right) r_i r_j. \end{aligned} \quad (15)$$

We have also used the macroscopic version of Eq. (8). Finally, by comparing this expression with Eq. (7) we see that this equation describes a macroscopic ellipsoid

$$\langle \hat{E}_{ij} \rangle = \frac{1}{r_1^2} p_i p_j + \frac{1}{r_2^2} q_i q_j + \frac{1}{r_3^2} r_i r_j \quad (16)$$

with dimensions

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_1^2} &= \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (2S^p + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^p + S^q), \\ \frac{1}{r_2^2} &= \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (2S^q + 1) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 - 2S^q + S^p), \end{aligned}$$

$$\frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{3\hat{r}_1^2} (1 - S^p) + \frac{1}{3\hat{r}_2^2} (1 - S^q) + \frac{1}{3\hat{r}_3^2} (1 + S^p + S^q). \quad (17)$$

This result shows that after the thermal average defined at Eq. (3) an ensemble of ellipsoidal nematic molecules acquire a macroscopic thermalized geometry that is also ellipsoidal. Their dimensions depend on the order parameters and, of course, on the temperature: this is the nematic grain. For example, at the isotropic phase we have that  $S^m = S^n = 0$  and

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} + \frac{1}{\hat{r}_2^2} + \frac{1}{\hat{r}_3^2} \right), \quad (18)$$

which shows that at isotropic phase the nematic grain assumes the effective form of a sphere. Otherwise, at low temperatures, where  $S^m = S^n = 1$ , we have that

$$\frac{1}{r_1^2} = \frac{1}{\hat{r}_1^2}, \quad \frac{1}{r_2^2} = \frac{1}{\hat{r}_2^2}, \quad \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{\hat{r}_3^2}, \quad (19)$$

showing that at very low temperatures it is ellipsoidal.

In synthesis, these results show that the definition of tensorial order parameters [Eqs. (1)–(5)] realizes the passage from the microscopic ellipsoid-shaped nematic molecule to a thermalized macroscopic object, the nematic grain that is also ellipsoidal. These facts allow us to name as thermal geometry the relation contained in Eq. (17). Please note that this is a direct consequence of the definition of microscopic and macroscopic order parameters, nothing more.

For future use, let us specialize the above expressions for the uniaxial case, which is the situation found more frequently. For this case we have,  $\hat{r}_2^2 = \hat{r}_3^2$  and  $S^q = 0$ , which gives

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_1^2} &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} (2S + 1) + \frac{2}{\hat{r}_2^2} (1 - S) \right), \\ \frac{1}{r_2^2} &= \frac{1}{r_3^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\hat{r}_1^2} (1 - S) + \frac{1}{\hat{r}_2^2} (2 + S) \right), \end{aligned} \quad (20)$$

where we have made  $S \equiv S^p$ , to be in accord with the usual notation in which the uniaxial scalar order parameter is named as  $S$ . This result shows that a thermalized microscopic uniaxial molecule produces a nematic grain that is also uniaxial,  $r_2^2 = r_3^2$ . Therefore, similarly to Eq. (9),

$$\begin{aligned} \langle E_{ij} \rangle &= \frac{1}{r_2^2} \delta_{ij} + \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) p_i p_j \\ &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{r_1^2} + \frac{2}{r_2^2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) Q_{ij}(\vec{p}). \end{aligned} \quad (21)$$

As we have described above, the thermal ellipsoidal shape depends not only on the nematic order parameter  $Q_{ij}(\vec{p})$ , but also on the thermalized geometry of the nematic grain  $1/r_1^2 - 1/r_2^2$ . If we write this expression in the form

$$\langle E_{ij} \rangle = \frac{1}{r_2^2} \left[ \frac{1}{3} \left( 2 + \frac{r_2^2}{r_1^2} \right) \delta_{ij} - \left( 1 - \frac{r_2^2}{r_1^2} \right) Q_{ij}(\vec{p}) \right], \quad (22)$$

we recognize the term

$$e = 1 - \frac{r_2^2}{r_1^2} \quad (23)$$

as the eccentricity of a uniaxial ellipsoid. Nevertheless, as  $r_1$  and  $r_2$  are temperature dependent, this eccentricity is the thermalized eccentricity of the nematic grain, which would be distinguished from the microscopic eccentricity  $\hat{e}$ ,

$$\hat{e} = 1 - \frac{\hat{r}_2^2}{\hat{r}_1^2}, \quad (24)$$

which, of course, does not depend on the temperature. A straightforward use of Eq. (20) shows that

$$e = \frac{3 S \hat{e}}{3 - \hat{e}(S - 1)}. \quad (25)$$

From this equation we see that as the isotropic phase is approached we have that  $S \rightarrow 0$  giving  $e \rightarrow 0$ . Otherwise, as the temperature is reduced,  $S \rightarrow 1$ , we find that  $e \rightarrow \hat{e}$ , which reproduces the microscopic value of the eccentricity. In terms of  $e$ , Eq. (22) becomes

$$\langle E_{ij} \rangle = \frac{1}{[3 - \hat{e}(S - 1)]r_2^2} \{ [3 + \hat{e}(1 - 2S)]\delta_{ij} - 3 S \hat{e} Q_{ij}(\vec{p}) \}. \quad (26)$$

Let us finish this section by making an observation about the values that are hoped for  $\hat{e}$ , the microscopic eccentricity of the nematic molecule. Suppose, for example, a typical calamitic nematic molecule where its length is five times its width. For this geometry Eq. (24) gives that  $\hat{e} = 24/25 \approx 0.96$ , which is very close to 1. Since for any sound value of this ratio we would always find  $\hat{e} \approx 1$ , for practical applications of this theory we can assume that, for a calamitic nematic molecule,  $\hat{e} = 1$ . Under this approximation, the macroscopic eccentricity  $e$  would be completely determined by the scalar order parameter

$$e = \frac{3 S}{4 - S}. \quad (27)$$

Likewise, under these conditions, we have

$$\langle E_{ij} \rangle = \frac{1}{(4 - S)r_2^2} [2(2 - S)\delta_{ij} - 3 S Q_{ij}(\vec{p})]. \quad (28)$$

### C. Conformal transformation

In the preceding, we have shown that the thermal geometry of a nematic grain can be seen as a result of the sum of two types of terms: a spherical term and the deformations from this spherical shape that are proportional to the order parameters. This separation of  $\langle E_{ij} \rangle$  into two parts contains the essence of the HB hypothesis [24–28]. We can interpret this separation in terms of the HB hypothesis by stating that the spherical part of the decomposition of  $\langle E_{ij} \rangle$  would correspond to an isotropic fluid, while the addition of the remaining terms deforms it, making what could be described as a LC. Accordingly, a NLC can be conceived as a normal liquid in which its spherical molecules have been deformed to attain an ellipsoidal form. In this section, we will look for the microscopic and macroscopic versions of these transformations. Later, we will show how these transformations work.

Consider that at a point of our sample we have a vector  $\vec{s}$  that is submitted to an elongation  $\tilde{r}_1$ ,  $\tilde{r}_2$ , and  $\tilde{r}_3$  of all its

components in the directions  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$ , and  $\vec{r}$ , respectively. Analytically, this elongation will be

$$\vec{x} = \tilde{r}_1 \vec{p} (\vec{p} \cdot \vec{s}) + \tilde{r}_2 \vec{q} (\vec{q} \cdot \vec{s}) + \tilde{r}_3 \vec{r} (\vec{r} \cdot \vec{s}), \quad (29)$$

which can be put in the form

$$\begin{aligned} \hat{x}_i &= \tilde{r}_1 \hat{p}_i (\hat{p}_j \hat{s}_j) + \tilde{r}_2 \hat{q}_i (\hat{q}_j \hat{s}_j) + \tilde{r}_3 \hat{r}_i (\hat{r}_j \hat{s}_j) \\ &= (\tilde{r}_1 \hat{p}_i \hat{p}_j + \tilde{r}_2 \hat{q}_i \hat{q}_j + \tilde{r}_3 \hat{r}_i \hat{r}_j) \hat{s}_j. \end{aligned} \quad (30)$$

Therefore,

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \tilde{r}_1 \hat{p}_i \hat{p}_j + \tilde{r}_2 \hat{q}_i \hat{q}_j + \tilde{r}_3 \hat{r}_i \hat{r}_j. \quad (31)$$

Using the completeness relation in Eq. (8), this becomes

$$\frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} = \tilde{r}_3 \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) \hat{p}_i \hat{p}_j + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) \hat{q}_i \hat{q}_j. \quad (32)$$

Furthermore, using the definition of the tensorial order parameter in Eq. (10), we obtain

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{x}_i}{\partial \hat{s}_j} &= \frac{1}{3} (\tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 + \tilde{r}_3) \delta_{ij} + (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) \hat{Q}_{ij}(\vec{p}) \\ &\quad + (\tilde{r}_2 - \tilde{r}_3) \hat{Q}_{ij}(\vec{q}). \end{aligned} \quad (33)$$

A straightforward calculation shows that the inverse of this equation is given by

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_i} &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\tilde{r}_1} + \frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \hat{Q}_{ij}(\vec{p}) \\ &\quad + \left( \frac{1}{\tilde{r}_2} - \frac{1}{\tilde{r}_3} \right) \hat{Q}_{ij}(\vec{q}). \end{aligned} \quad (34)$$

In order to understand how the HB approach acts, let us suppose that we have a molecule of an isotropic fluid that, hypothetically, has a spherical symmetry. Under this condition the equipotential surfaces generated by this molecule would also have a spherical form, as given by Eq. (6). Suppose we assume that this spherical surface has been obtained from the deformation,

$$\hat{s}_i = \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_j} \hat{x}_j, \quad (35)$$

of a ellipsoidal surface, as given by Eq. (7) where we have used the notation  $\hat{s}_i$  to assign the coordinates of the spherical surface and  $\hat{x}_i$  to assign coordinates of the ellipsoidal surface. Therefore, we can start from Eq. (6) and write the sequence of operations

$$\begin{aligned} \hat{S}_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j &= 1 \rightarrow \hat{S}_{ij} \left( \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \hat{x}_k \right) \left( \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \hat{x}_l \right) \\ &= 1 \rightarrow \hat{S}_{ij} \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \hat{x}_k \hat{x}_l = 1 \rightarrow O_{kl} \hat{x}_k \hat{x}_l = 1, \end{aligned} \quad (36)$$

where the operator

$$O_{kl} = \hat{S}_{ij} \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} \quad (37)$$

expresses the result of the action of the HB transformation over the sphere. Using Eq. (34), a straightforward calculation

shows that

$$\begin{aligned} O_{kl} = S_{ij} \frac{\partial \hat{s}_i}{\partial \hat{x}_k} \frac{\partial \hat{s}_j}{\partial \hat{x}_l} &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{(\hat{r}\hat{r}_1)^2} + \frac{1}{(\hat{r}\hat{r}_2)^2} + \frac{1}{(\hat{r}\hat{r}_3)^2} \right) \delta_{ij} \\ &+ \left( \frac{1}{(\hat{r}\hat{r}_1)^2} - \frac{1}{(\hat{r}\hat{r}_3)^2} \right) \hat{Q}_{ij}(\vec{\hat{p}}) + \left( \frac{1}{(\hat{r}\hat{r}_2)^2} - \frac{1}{(\hat{r}\hat{r}_3)^2} \right) \\ &\times \hat{Q}_{ij}(\vec{\hat{q}}). \end{aligned} \quad (38)$$

When we compare this equation with the equation describing an ellipsoid [Eq. (11)], we see that the quantities  $\tilde{r}_1$ ,  $\tilde{r}_2$ , and  $\tilde{r}_3$  actually act as parameters of deformation. The original sphere of radius  $\hat{r}$  has been deformed to an ellipsoid, according to the rules  $\hat{r} \rightarrow \hat{r}\tilde{r}_1$ , along the direction  $\vec{\hat{p}}$ ;  $\hat{r} \rightarrow \hat{r}\tilde{r}_2$ , along the direction  $\vec{\hat{q}}$ ; and  $\hat{r} \rightarrow \hat{r}\tilde{r}_3$ , along the direction  $\vec{\hat{r}}$ .

If we identify these transformations with the microscopic ellipsoidal parameters defined at Eq. (11),  $\hat{r}\tilde{r}_1 \equiv \hat{r}_1$ ,  $\hat{r}\tilde{r}_2 \equiv \hat{r}_2$ ,  $\hat{r}\tilde{r}_3 \equiv \hat{r}_3$ , where  $\hat{r}_1$ ,  $\hat{r}_2$ , and  $\hat{r}_3$  are the microscopic ellipsoidal dimensions defined in Eq. (7), we find that the deformations are given by

$$\tilde{r}_1 = \frac{\hat{r}_1}{\hat{r}}, \quad \tilde{r}_2 = \frac{\hat{r}_2}{\hat{r}}, \quad \tilde{r}_3 = \frac{\hat{r}_3}{\hat{r}}. \quad (39)$$

This is a satisfying result. The transformation defined in Eqs. (33) and (34) can be taken as the transformation that realizes the aim of the HB approach: to find an operator that transforms spheres with radius  $r$  into ellipses with dimensions  $\hat{r}_1$ ,  $\hat{r}_2$ , and  $\hat{r}_3$  along the perpendicular directions  $\vec{\hat{p}}$ ,  $\vec{\hat{q}}$ , and  $\vec{\hat{r}}$ , respectively.

The above deformations are microscopic. In exact analogy with the above procedures, we can also define the macroscopic deformations,  $\bar{r}_1$ ,  $\bar{r}_2$ , and  $\bar{r}_3$ . As the aim of such transformations is to make symmetric spherical objects become ellipsoidal objects, and vice versa, and the equation that is the basis of these operations is Eq. (38), it is clear to see that if

$$\frac{\partial x_i}{\partial s_j} = \frac{1}{3}(\bar{r}_1 + \bar{r}_2 + \bar{r}_3)\delta_{ij} + (\bar{r}_1 - \bar{r}_3)Q_{ij}(\vec{\bar{p}}) + (\bar{r}_2 - \bar{r}_3)Q_{ij}(\vec{\bar{q}}), \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_j}{\partial x_i} &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\bar{r}_1} + \frac{1}{\bar{r}_2} + \frac{1}{\bar{r}_3} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\bar{r}_1} - \frac{1}{\bar{r}_3} \right) Q_{ij}(\vec{\bar{p}}) \\ &+ \left( \frac{1}{\bar{r}_2} - \frac{1}{\bar{r}_3} \right) Q_{ij}(\vec{\bar{q}}), \end{aligned} \quad (41)$$

are the assumed macroscopic counterparts of Eqs. (33) and (34), respectively, we will arrive at the macroscopic version of Eq. (38)

$$\bar{r}_1 = \frac{r_1}{r}, \quad \bar{r}_2 = \frac{r_2}{r}, \quad \bar{r}_3 = \frac{r_3}{r}, \quad (42)$$

where  $r_1$ ,  $r_2$ , and  $r_3$  are the macroscopic ellipsoidal axes defined in Eq. (17).

Finally, for future use, let us write the uniaxial versions of these transformations for the case where  $\bar{r}_2 = \bar{r}_3$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial s_j} &= \frac{1}{3}(\bar{r}_1 + 2\bar{r}_2)\delta_{ij} + (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)Q_{ij}(\vec{\bar{p}}) \\ &= \bar{r}_2\delta_{ij} + (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)p_i p_j, \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_j}{\partial x_i} &= \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\bar{r}_1} + \frac{2}{\bar{r}_2} \right) \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\bar{r}_1} - \frac{1}{\bar{r}_2} \right) Q_{ij}(\vec{\bar{p}}) \\ &= \frac{1}{\bar{r}_2} \delta_{ij} + \left( \frac{1}{\bar{r}_1} - \frac{1}{\bar{r}_2} \right) p_i p_j. \end{aligned} \quad (44)$$

In Sec. III, we will give an example of how these transformations act on physical quantities and we will study the nematic viscosity from the point of view of the HB approach.

### III. A GEOMETRICAL APPROACH TO THE LESLIE COEFFICIENTS

#### A. The eccentricity and the Onsager relation

Previously, we have seen that the operators  $dx^i/ds^j$  and  $ds^i/dx^j$  [Eqs. (40) and (41)] transform spherically symmetric objects into ellipsoidal objects, and vice versa. According to the HB approach these transformations transcend the geometrical scenario in which they have been deduced. They transform all mathematical quantities describing spherical symmetric objects into the corresponding quantities in an ellipsoidal geometry. Consequently, when they act in a mathematical quantity of an isotropic liquid, they will transform it into the corresponding mathematical quantity of a nematic liquid. In this section we will apply this prescription to study the nematic viscosity of a uniaxial sample. It will be assumed that the stress tensor  $\sigma_{ij}$  of a LC composed of uniaxial particles should be obtained through the application of Eqs. (43) and (44) [17,32–35] on  $\eta\partial_l v^k$ , which is the stress tensor of an isotropic liquid, where  $\eta$  is the corresponding isotropic viscosity and  $\partial_l v_j$  is the gradient of the isotropic fluid velocity. Namely, it is assumed that

$$\sigma_{ij} = \frac{ds^l}{dx^i} \frac{dx^j}{ds^k} (\eta\partial_l v^k). \quad (45)$$

According to this proposition, after the full development of this equation only one parameter would be free: the viscosity  $\eta$  of the virtual isotropic liquid. All other parameters would be determined by the geometry of the nematic cell, which are contained in the transformations in Eqs. (43) and (44). This is the reason why we have studied the geometry of the nematic grain that, save for  $\eta$ , would completely determine the nematic viscosity. Notwithstanding its strong physical appeal and conceptual simplicity, this approach never gives a complete explanation of the phenomenology observed in the LC's viscosity. We have explained this in a previous work [31]. In essence, Eq. (45) does not take into account all the degrees of freedom of an anisotropic particle. For an observer at the laboratory the velocity  $\vec{v}$  of an extended anisotropic rigid body is composed of two terms,

$$\vec{v} = \vec{v}^c + \vec{\omega} \times \vec{\rho}, \quad (46)$$

one considering the motion of the its center of mass  $\vec{v}^c$  and the other considering the rotation of its internal points (which are assigned by the parameter  $\vec{\rho}$ ) around the center of mass, where  $\vec{\omega}$  is the instantaneous angular velocity. Both of these terms produce dissipation, but the latter is not contained in Eq. (45), even after the application of the HB transformation. The absence of this rotational term makes the HB approach incomplete, hindering, for example, the correct use of the Onsager theorem [31], as we will see.

In order to resolve these problems and construct a model that embraces the content of Eq. (46), the form of the isotropic stress tensor has been modified with the introduction of two viscosity coefficients, one for the shearing flow and the other for the rotational flow of a liquid, i.e.,

$$\sigma_{ij} = 2 \frac{ds^l}{dx^i} \frac{dx^j}{ds^k} (\eta_1 A_{ij} + \eta_2 N_i n_j), \quad (47)$$

where  $A_{ij} = (\partial_i v_j + \partial_j v_i)/2$  and  $\vec{N} = [\dot{\vec{n}} - (\vec{w} \times \vec{n})]$  represent the shearing flow and the rotational flow, respectively.  $\eta_1$  is the extension of the viscosity term already present in the usual HB approach and  $\eta_2$  has been introduced to attend to the rotational viscosity.

The results obtained with the introduction of this new term are very stimulating, and are the basis of the developments presented in this paper. When we substitute Eqs. (43) and (44) in Eq. (47) and compare the ensuing equations with the ELP form of the stress tensor [4–9],

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i N_k + \alpha_3 n_j N_k + \alpha_4 A_{ij} \\ & + \alpha_5 n_i A_{jk} n_k + \alpha_6 n_j A_{ik} n_k, \end{aligned} \quad (48)$$

where  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ , and  $\alpha_6$  are the Leslie coefficients [5] that are subject to the Parodi relation [6],  $\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$ , we arrive at

$$\begin{aligned} \alpha_1 = & \frac{(r_1 - r_2)^2}{r_1 r_2} \eta_1, \quad \alpha_2 = \frac{r_1}{r_2} \eta_2, \quad \alpha_3 = 0, \\ \alpha_4 = & \eta_1, \quad \alpha_5 = \frac{r_1 - r_2}{r_2} \eta_1, \quad \alpha_6 = \frac{r_2 - r_1}{r_1} \eta_1. \end{aligned} \quad (49)$$

Before studying the consequences of the above relations, we must be aware that these equations cannot be the final answer to the nematic viscosity problem. From them we see that we would have  $\alpha_3 = 0$ , which clearly does not agree with the experimental facts. Nevertheless, we recall that the value of  $\alpha_3$  is always very small, according to de Gennes [1]. For N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA), its value corresponds to only 1.5% of the value of  $\alpha_4$ , the isotropic term. So, although this is not the final solution of the viscosity problem, we will continue by considering the above relations as an approximation for the case where  $\alpha_3$  can be disregarded. We will show that this is indeed the case and that the above results dominate the experimental data when the ratio  $\alpha_3/\alpha_4$  is small. For now, let us assume these equations and study their consequences.

Using the definition of Miesowicz's coefficients [1],  $m_1 = (\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2)/2$ ,  $m_2 = (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)/2$ ,  $m_3 = \alpha_4/2$ , in Eq. (49), we arrive at

$$m_1 = \frac{r_1}{2r_2} (\eta_1 - \eta_2), \quad m_2 = \frac{r_2}{2r_1} \eta_1, \quad m_3 = \frac{\eta_1}{2}. \quad (50)$$

Due to the form of these equations, it is possible to construct an expression combining the Miesowicz's coefficients,

$$\sigma = \frac{m_3 m_3}{m_1 m_2} = \frac{\eta_1}{\eta_1 - \eta_2}, \quad (51)$$

which depends only on the coupling constants  $\eta_1$  and  $\eta_2$ . Consequently,  $\sigma$  could be used to measure the relative values of  $\eta_1$  and  $\eta_2$ . If, for example, the experimental data reveal that  $\sigma = 1$ , we would have  $\eta_2 \approx 0$ , and the introduction of

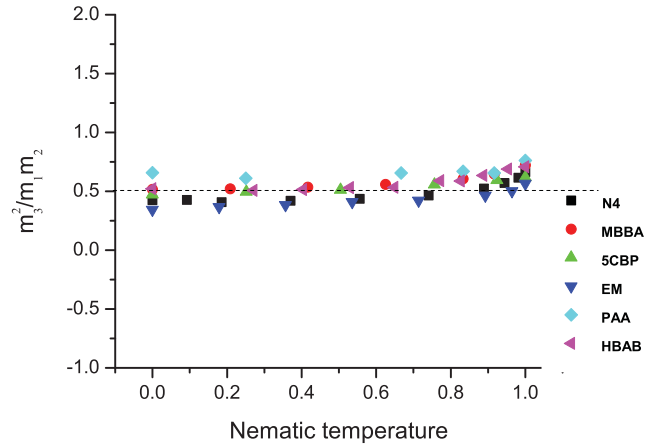


FIG. 1. (Color online) Parameter  $\sigma = m_3^2/m_1 m_2$  vs the uniformized nematic temperature scale [15–17,36,37]. The use of the Onsager relation in the stress tensor obtained from the extended HB approach, proposed in Ref. [31], leads to the prediction that  $\sigma$  would assume values around  $\sigma \approx 1/2$ . Furthermore, as the  $N$ - $I$  phase transition is approached the effective anisotropy of the nematic grain is diminished and the value of  $\sigma$  would increase, approaching the value  $\sigma = 1$ . The experimental data exhibited in this graph [10–14] completely confirm these predictions. Although the compounds can be easily recognized by their abbreviated names in the figure, their scientific names and the authors of the measurements can be found in the quoted references.

$\eta_2$  in Eq. (47) would not have experimental support. In order to verify what the experimental results say about the values of  $\eta_1$  and  $\eta_2$ , we have collected experimental data of nematic viscosity from the literature [10–14] and, in order to have a broad panorama of the range of the nematic phase in which  $\eta_2$  exists, only those data encompassing the entire range of the nematic phase have been considered. The results are shown in Fig. 1, where a uniformized temperature scale was constructed [15–17,36,37] in such a way that, for the nematic-crystalline transition, the temperature  $T = 0$  was attributed, while, for the nematic-isotropic ( $N$ - $I$ ) transition, the temperature  $T = 1$  was attributed. The distribution of experimental data shows that along the entire range of the nematic phase one has  $\sigma \approx 1/2$ . This is a gratifying result because it clearly indicates that  $\eta_2 \neq 0$ , showing that the introduction of this new viscosity coefficient has strong experimental support. Furthermore, the quasiconstancy of  $\sigma$  along the entire nematic phase also indicates that the non-null values of  $\eta_2$  are not accidental characteristics of a given region of the nematic phase, but that the term that we have added is always present. Finally, it must be noted that in the neighborhood of the  $N$ - $I$  phase transition a slight increase of the value of  $\sigma$  is observed. This growth is a consequence of the approximation of the  $N$ - $I$  phase transition region; at the isotropic phase we would have  $\sigma = 1$ . Of course, this growth in the value of  $\sigma$  does not increase continuously to  $\sigma = 1$  because the  $N$ - $I$  phase transition is discontinuous.

Another striking result that follows from Eq. (47) is that  $\eta_1$  and  $\eta_2$  are not independent, but connected by the geometry of the nematic grain developed above. It is clear that the

application of the Parodi relation,  $\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$ , to the set of equations given in Eq. (49) gives

$$\eta_2 = -e\eta_1, \quad (52)$$

where  $e$  has been defined in Eqs. (23) and (25). When we substitute this result in Eq. (51), we obtain

$$\sigma = \frac{1}{1+e}, \quad (53)$$

which completely explains the experimental data described above, as the effective eccentricity of a nematic grain does not depend on its dimensions ( $r_1$  and  $r_2$ ), but only on its ratios [see Eq. (23)]. We expect that  $\sigma$  would assume approximately the same values for all nematic compounds. Furthermore, save for the neighborhood of the  $N$ - $I$  phase transition, we would always have  $r_1 \gg r_2$ . We see that  $e = 1 - (r_2/r_1)^2 \approx 1$ , implying that such a value would be found around  $\sigma \approx 1/2$ . Otherwise, as the  $N$ - $I$  phase transition is approached, the effective form of the nematic grains loses its ellipsoid shape, becoming more and more spherical, and gives rise to an increase in the ratio  $r_2/r_1$ , making  $e \rightarrow 0$  and  $\sigma \rightarrow 1$ . Using the value of  $e$  given in Eq. (27), we arrive at

$$\sigma = \frac{4-S}{4+2S}, \quad (54)$$

which shows that when  $S \approx 1$ , we would have  $\sigma \approx 1/2$ . Otherwise, as  $S \rightarrow 0$ , we would have  $\sigma \rightarrow 1$ .

These results have not been predicted by other nematic rheological models. They determine the value of the parameter defined in Eq. (51) along the entire range of the nematic phase without the need for any adjustable free variable. They are a direct consequence of the use of the extended HB approach, where a rotational term has been added, and show that the Miesowicz's coefficients are connected by the eccentricity of the nematic grain through the application of the Onsager theorem.

### B. The Leslie coefficients

Notwithstanding the agreement between theory and experiment, the preceding results can be only an approximation of the viscosity problem.  $\alpha_3$  cannot be null as we assumed with the acceptance of Eq. (47) as the starting point of our development. Here, we will further develop the HB approach and obtain a consistent expression for the Leslie coefficients. To accomplish this task, we will further generalize the form of Eq. (47) by adding the transpose of  $N_i n_j$  to it, giving,

$$\sigma_{ij} = 2 \frac{ds^l}{dx^i} \frac{dx^j}{ds^k} (\eta_1 A_{ij} + \eta_2 N_i n_j + \eta_3 N_j n_i), \quad (55)$$

where  $\eta_3$  is a new viscosity term coupling  $N_j n_i$ . Moreover, by repeating the procedure that we have followed to arrive at Eq. (48) we find that

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -\frac{(r_1 - r_2)^2}{r_1 r_2} \eta_1, & \alpha_2 &= \frac{r_1}{2r_2} \eta_2, & \alpha_3 &= \frac{r_2}{2r_1} \eta_3, \\ \alpha_4 &= \eta_1, & \alpha_5 &= \frac{r_1 - r_2}{r_2} \eta_1, & \alpha_6 &= \frac{r_2 - r_1}{r_1} \eta_1. \end{aligned} \quad (56)$$

With this result we understand why the previous versions of the HB approach were unable to describe the nematic viscosity problem:  $\alpha_2$  and  $\alpha_3$  are entirely determined by  $\eta_2$  and  $\eta_3$ , and vice versa.

In terms of these new parameters, the Parodi relation becomes

$$e\eta_1 + \eta_2 + (1-e)\eta_3 = 0, \quad (57)$$

which contains the previous result, Eq. (52), as a special case and shows that the terms  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ , and  $\eta_3$  are connected by the quenched geometry of the nematic phase. Finally, using Eq. (48) we see that the Leslie coefficients are completely determined by two viscosity parameters,  $\eta_1$  and  $\eta_3$ , for example, and by the eccentricity  $e$ :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -\frac{(1-\sqrt{1-e})^2}{\sqrt{1-e}} \eta_1, & \alpha_2 &= -\frac{e\eta_1 + (1-e)\eta_3}{\sqrt{1-e}} \eta_2, \\ \alpha_3 &= \sqrt{1-e} \eta_3, & \alpha_4 &= \eta_1, & \alpha_5 &= \left( \frac{1}{\sqrt{1-e}} - 1 \right) \eta_1, \\ \alpha_6 &= -(1-\sqrt{1-e}) \eta_1. \end{aligned} \quad (58)$$

In terms of these expressions for the Leslie coefficients, the parameter  $\sigma$  becomes

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\left(1 + \frac{\eta_3}{\eta_1}\right) \left[(1+e) + (1-e)\frac{\eta_3}{\eta_1}\right]} \\ &= \frac{1-e^2}{(1-e)\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_4}\right)^2 + 2\sqrt{1-e}\frac{\alpha_3}{\alpha_4} + (1-e^2)}, \end{aligned} \quad (59)$$

where, for completeness, we have written  $\sigma$  in terms of  $\eta_3/\eta_1$  and  $\alpha_3/\alpha_4$ . When  $\eta_3/\eta_1$ , or  $\alpha_3/\alpha_4$  are small, we obtain

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{1+e} - \frac{2}{(1+e)^2} \frac{\eta_3}{\eta_1} + \frac{3+e^2}{(1+e)^3} \frac{\eta_3^2}{\eta_1} + \dots \\ &= \frac{1}{1+e} - \frac{2}{\sqrt{1-e}(1+e)^2} \frac{\alpha_3}{\alpha_4} \\ &\quad + \frac{3+e^2}{(1-e)(1+e)^3} \frac{\alpha_3^2}{\alpha_4} + \dots, \end{aligned} \quad (60)$$

which confirms the results that followed from Eq. (40) when  $\eta_3/\eta_1$  or  $\alpha_3/\alpha_4$  can be neglected, which are the conditions prevailing experimentally as long as we know that, for all nematic calamitic compounds, any of these ratios are always small. Under these conditions, the uniformity and diversity of data shown in Fig. 1 constitutes a striking confirmation that the model presented in this paper can correctly describe the nematic viscosity.

### IV. CONCLUSION

In this paper, we have shown that the nematic viscosity can be understood from a geometric point of view. A modified version of the HB approach [31] has been used to express the Leslie coefficients [Eq. (58)] in terms of two viscosity parameters  $\eta_1$  and  $\eta_3$  and the quenched eccentricity  $e$  of the nematic grain. In order to clearly define the thermalized geometry and especially this parameter  $e$ , we have presented a study of the thermal behavior of a nematic molecule where we have shown that a straightforward understanding of this geometrization of the nematic phase is achieved

using de Gennes' concepts of microscopic and macroscopic order parameters [1]. Our results have been compared with experimental results, where it has been shown that they agree with the experimental data.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES, CNPq, and Fundação Araucária (Paraná) for their financial support of this work.

- 
- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1993).
- [2] M. Miesowicz, *Nature (London)* **17**, 261 (1935).
- [3] M. Miesowicz, *Bull. Acad. Pol. Sci. A* **228** (1936).
- [4] J. L. Ericksen, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **4**, 231 (1960); **9**, 371 (1962).
- [5] F. M. Leslie, *Q. J. Mech. Appl. Math.* **19**, 357 (1966).
- [6] O. Parodi, *J. Phys. (France)* **31**, 581 (1970).
- [7] D. Foster, T. Lubensky, P. Martin, J. Swift, and P. Pershan, *Phys. Lett.* **26**, 1016 (1971).
- [8] P. C. Martin, O. Parodi, and P. Pershan, *Phys. Rev. A* **6**, 2401 (1972).
- [9] P. C. Martin, P. J. Pershan, and J. Swift, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 844 (1970).
- [10] H. Tseng and B. A. Finlayson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 265 (1985).
- [11] C. H. Gahwiller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 301 (1972).
- [12] H. Knepe, F. Schneider, and N. K. Sharma, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 784 (1981).
- [13] H. Knepe, F. Schneider, and N. K. Sharma, *J. Chem. Phys.* **77**, 3203 (1982).
- [14] S. Meiboom and R. C. Hewitt, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 261 (1973).
- [15] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **66**, 061703 (2002).
- [16] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68**, 011705 (2003).
- [17] M. Simões, A. de Campos, and D. Barbato, *Phys. Rev. E* **75**, 061710 (2007).
- [18] M. Doi, *J. Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 229 (1981).
- [19] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1986).
- [20] M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74**, 560 (1978); **74**, 918 (1978).
- [21] N. Kuzuu and M. Doi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3486 (1983); **53**, 1031 (1984).
- [22] M. A. Osipov and E. M. Terentjev, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **44**, 785 (1989); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **198**, 429 (1991); *Nuovo Cimento* **12**, 1223 (1990).
- [23] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [24] D. Baalss and S. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 86 (1986).
- [25] D. Baalss and S. Hess, *Z. Naturforsch. Teil A* **43**, 662 (1988).
- [26] H. Sollich, D. Baalss, and S. Hess, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **168**, 189 (1989).
- [27] S. Hess, J. F. Schwarz, and D. Baalss, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, SA279 (1990).
- [28] H. Ehrentraut and S. Hess, *Phys. Rev. E* **51**, 2203 (1995).
- [29] G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Chap. 1 (Academic, London, 1979).
- [30] L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
- [31] M. Simões, K. Yamaguti, and A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **80**, 061701 (2009).
- [32] M. Simões, A. J. Palangana, A. Steudel, N. M. Kimura, and S. L. Gomez, *Phys. Rev. E* **77**, 041709 (2008).
- [33] M. Simões, M. Pazetti, S. M. Domiciano, D. A. Oliveira, and A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **78**, 022702 (2008).
- [34] M. Simões and A. de Campos, *Liq. Cryst.* **34**, 719 (2007).
- [35] M. Simões and A. de Campos, *Phys. Lett. A* **370**, 173 (2007).
- [36] M. Simões and D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **73**, 062702 (2006).
- [37] M. Simões and D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **74**, 051701 (2006).
- [38] M. Simões and M. Pazetti, *Europhys. Lett.* **92**, 14001 (2010).
- [39] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Butterworth Heinemann, Oxford, 1996).