



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DAVINCY ANDRES TOVAR PABON

**INVARIANTES GEOMÉTRICOS DA FASE NEMÁTICA E O
CÁLCULO DA ELASTICIDADE**

Londrina
2019

DAVINCY ANDRES TOVAR PABON

**INVARIANTES GEOMÉTRICOS DA FASE NEMÁTICA E O
CÁLCULO DA ELASTICIDADE**

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

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho.

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Davincy Andres Tovar Pabon

Invariantes Geométricos da Fase Nemática e o Cálculo da Elasticidade / Davincy Andres Tovar Pabon. – Londrina, 2019.

70 f. : il.

Orientador: Manuel Simões.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019. inclui bibliografia.

1. Cristais líquidos - Teses. 2. Elasticidade - Teses. 3. Modelos Nemáticos - Teses. 4. Anisotropia - teses. I. Simões, Manuel. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programas de Pós-Graduação em Física. III. Título.

DAVINCY ANDRES TOVAR PABON

**INVARIANTES GEOMÉTRICOS DA FASE NEMÁTICA E O
CÁLCULO DA ELASTICIDADE**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Kleber Eiti Yamaguti
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Prof. Dr. Luis Henrique Cardozo Amorin
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Oscar Rodrigues dos Santos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 23 de outubro de 2019.

AGRADECIMENTOS

- A Jeová Deus pela força e sabedoria, e a minha mãe Dilia por seu amor.
- Agradeço ao professor Manuel pela orientação ao longo desta investigação.
- Aos membros da banca pelas sugestões e correções.
- À CNPq pelo apoio financeiro.

DAVINCY, A. T. P. **Invariantes Geométricos da Fase Nemática e o Cálculo da Elasticidade.** 70 f. Tese (Doutorado em Física.) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

O estudo de possíveis deformações em uma amostra de cristal líquido nos fornece informação muito atraente para a análise do mesmo. Quando essa superfície da amostra é distorcida mostra que sua curvatura intrínseca R é não nula e por conseguinte sua energia livre é não nula também. Os resultados obtidos pela curvatura intrínseca R nos gera soluções importantes que ajudam na interpretação da física na superfície da amostra, mas precisamos conhecer toda a informação que está contida no sistema, i. e., a contribuição da curvatura extrínseca G . É proposto um modelo em onde a energia livre de Frank é calculada a partir das iterações das distorções dos parâmetros de ordem nas vizinhanças das moléculas mesógenas. Para atingir o objetivo, consideramos uma função $F(r, x, z)$, onde r é a posição da molécula mesógena em um ponto inicial no bulk, x a distância entre as moléculas e z está definida como uma contração total dos parâmetros de ordem $Q_{ij}(r)$ com $Q_{ij}(r + x)$, e que é independente do sistema de referência. Resulta dessa análise uma discussão que coloca em evidência a interpretação geométrica dos termos elásticos k_{11} , k_{22} e k_{33} . Além disso, encontramos outro resultado interessante, que é o termo twist, cujo vínculo é associado com os tipos de curvaturas que determinam a superfície da amostra. Concluindo desta forma que os termos identificados são os correspondentes à curvatura extrínseca G .

Palavras-chave: Cristais líquidos. Elasticidade. Anisotropia. Fase nemática.

DAVINCY, A. T. P. **Geometrical Invariants of the Nematic Phase, the Calculation of the Elasticity.** 70 p. Thesis (Doctorate in Physics.) – State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The study of possible deformations in a liquid crystal sample offers us very attractive information for the analyses of the sample. When the sample surface is distorted, this shows that its intrinsic curvature R is not null and therefore its free energy is also not null. The results obtained by the intrinsic curvature R provide important solutions that contribute to the physical interpretation in the sample's surface, but it is necessary to know all the information contained in the system, i.e. the contribution of the extrinsic curvature G . A model in which Frank's free energy is calculated through the interaction of the distortions of order parameters in the neighborhood of mesogen molecules is proposed. To achieve the goal, we consider a function $F(r, x, z)$, where r is the mesogen molecule position in an initial point in the bulk, x is the distance among molecules and z is defined as a total contraction of order parameters $Q_{ij}(r)$ with $Q_{ij}(r+x)$, and that is independent of the reference system. From that analyses results a discussion that gives evidence of the geometric interpretation of the elastic terms k_{11} , k_{22} and k_{33} . Moreover, we found another interesting result, the twist term, which constraint is associated to the types of curvature determined by the sample's surface. In this way it is concluded that the identified terms are those corresponding to the extrinsic curvature G .

Keywords: Crystal liquid. Elasticity. Anisotropy. Nematic phase.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura tridimensional de um sólido cristalino. Os sólidos têm uma ordem regular de átomos que se estende por todo o material.	13
Figura 2 – Estrutura tridimensional de um líquido isotrópico. Os líquidos não possuem uma ordem regular de átomos.	13
Figura 3 – Estrutura tridimensional de um cristal líquido. As moléculas mesógenas têm uma ordem orientacional e ainda podem fluir como um líquido. . .	14
Figura 4 – Esquema estrutural de uma molécula de cristal líquido. Onde X , corresponde ao grupo central e Y ao grupo terminal.	14
Figura 5 – Subclassificação de sistemas de cristais líquidos.	15
Figura 6 – Diagrama estrutural da molécula <i>MBBA</i> (à esquerda) e modelo de obturação do espaço da molécula (à direita).	16
Figura 7 – Diagrama estrutural da molécula <i>5CB</i> (à esquerda) e modelo de obturação do espaço da molécula (à direita).	16
Figura 8 – Diagrama estrutural dos componentes da molécula do cristal líquido <i>E7</i>	17
Figura 9 – Esquema que classifica as diferentes fases de um cristal líquido. Na fase nemática (Fig. a) o alinhamento das moléculas é na direção do diretor \mathbf{n} , também chamado eixo ótico. O ordenamento das moléculas na fase Esméctica A (Fig. b) é caracterizada pelo arranjo das moléculas em camadas. E a fase Esméctica C (Fig. c) as moléculas são inclinadas dentro de cada camada.	18
Figura 10 – Orientação das moléculas mesógenas na fase nemática. Um vetor unitário $\mathbf{u}^{(i)}$, ($i = 1, 2, \dots, N$) ao longo do eixo da i -ésima molécula, descreve sua orientação e o diretor \mathbf{n} que estabelece o alinhamento molecular médio na amostra.	20
Figura 11 – Componentes do vetor unitário unidimensional \mathbf{n} . a) O <i>Splay</i> mostra um tipo de deformação na qual a dispersão vai na direção dos eixos x e y . b) O <i>Twist</i> é o tipo de deformação que mostra uma pequena torção em torno a \mathbf{n} . c) O <i>Bend</i> é a deformação que apresenta um tipo de flexão na orientação dirigido ao eixo z	22
Figura 12 – Ilustração de uma superfície curvada em \mathbb{R}^3 , que expoe uma superfície local euclideana imersa em \mathbb{R}^2	24
Figura 13 – Exemplos de superfícies parametrizadas em \mathbb{R}^3 . a) Elipsoide, b) Hiperboloide de uma folha, c) Metade superior do hiperboloide de duas folhas, d) lemniscato girado.	25
Figura 14 – Representação da segunda forma fundamental que descreve o desvio da superfície de seu plano tangente.	27

Figura 15 – Representação da superfície de uma esfera, o transporte paralelo de um vetor M^a ao longo da trajetória ABC	32
Figura 16 – Superposição de folhas cônicas bidimensionais, onde cada folhas cônicas pode ser desdobrada tendo como resultado final um cone plano com $R = 0$ e $F_e \neq 0$. A Fig. (a) mostra um cone com uma configuração do diretor <i>splay</i> $(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \neq 0$ [6], é uma superfície desenvolvível [60, 61] tendo, portanto, uma curvatura gaussiana nula.	35
Figura 17 – Superposição de folhas cônicas bidimensionais, onde cada folhas cônicas pode ser desdobrada tendo como resultado final um cilindro plano com $R = 0$ e $F_e \neq 0$. A fig (a) mostra um cilindro com uma configuração do diretor <i>bend</i> $(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \neq 0$ [6], é uma superfície desenvolvível [60, 61] tendo, portanto, uma curvatura gaussiana nula.	36
Figura 18 – Interação de duas moléculas na fase liquido-cristalina nemática no nível local.	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	CRISTAIS LÍQUIDOS	13
2.1	Estrutura Química na fase Líquido-Cristalina	14
2.2	Classes de Cristais Líquidos	14
2.3	Cristais Líquidos Termotrópicos	15
2.3.1	Cristais Líquidos de Massa Molecular Baixa	16
2.3.1.1	Cristais Líquidos Calamíticos	17
2.3.1.2	Cristais Líquidos Discóticos	18
2.4	Cristais Líquidos Liotrópicos	18
2.5	Tensor de Ordem	19
2.6	Escalar Parâmetro de Ordem	21
2.7	Energia Livre de Frank-Oseen	21
3	TÓPICOS DE GEOMETRIA DIFERENCIAL	24
3.1	Superfície Suave	24
3.2	Primeira Forma Fundamental	26
3.3	Segunda Forma Fundamental	27
3.4	Geometria das Superfícies	28
3.4.1	Curvatura Extrínseca	28
3.4.2	Curvatura Intrínseca	29
4	CURVATURAS NEMÁTICAS	30
4.1	Energia livre em função das curvaturas	30
4.2	Formalismo Matemático	30
4.2.1	Conexão afim, tensor de Riemann e Ricci	31
4.3	Curvatura Intrínseca Nemática	33
5	INVARIANTES GEOMÉTRICOS NEMÁTICOS	38
5.1	Curvatura Extrínseca Nemática	38
6	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

APÊNDICES	52
APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS	53

1 INTRODUÇÃO

Em 1888, F. Reinitzer descobriu um comportamento inusitado no Benzoato de colesterol, no qual a substância apresentava dois pontos de fusão. No ano seguinte, O. Lehmann estudou o mesmo composto orgânico e o resultado de sua pesquisa, mostrou que o material expõe propriedades que são de uma nova fase da matéria, e este seria chamado de cristal líquido.

No período 1925-1931, a física teve um grande avanço na área da mecânica dos meios contínuos, foi nesse período que C. W. Oseen propôs a fundamentação teórica da elasticidade dos cristais líquidos e publicou alguns trabalhos [1, 2]. Concomitantemente, H. Zocher desenvolveu trabalhos sobre a química de coloides e mesofases que ajudariam na construção de telas de cristal líquido [3, 4]. Mas foi G. Friedel [5] quem classificaria de maneira geral as fases dos cristais líquidos. Por outro lado, da literatura [6] sabemos que as propriedades destes fluidos mostram que as fases cristalina e líquida experimentam um comportamento anisotrópico e isotrópico respectivamente, com uma dependência da temperatura e da densidade do solvente.

A cosmologia moderna é um campo da física que tem como finalidade expor o comportamento do universo em várias abordagens, portanto, as teorias expostas nela são aplicáveis para todas as áreas da física como o são aqueles estudos a níveis moleculares da ordem dos 10^{-12} aproximadamente, por isto o interesse, em estudar alguns das características que descreve a fase nemática [7–13].

Um problema muito clássico na física dos cristais líquidos nemáticos é a caracterização geométrica das deformações elásticas do diretor em uma amostra nemática, P. Gennes [6], em seu livro nos relata sobre algumas constantes de deformação elástica *splay*, *twist* e *bend*. Mas existem outros tipos de deformações elásticas, *splay-bend* e *saddle-splay* [15, 16]. No entanto, como sua energia elástica pode ser uniforme e considerada como um efeito nas bordas da superfície, sua caracterização geométrica no *bulk* parece não ter relevância nenhuma no sistema e tudo o que encontramos na literatura é o estudo de suas propriedades de ancoragem. Este tipo de características geométricas em uma amostra nemática nos fornece informações sobre o mesmo, como a importância das constantes elásticas nas curvaturas da superfície no material. Dentro deste contexto, quero examinar o papel das curvaturas desde uma perspectiva local na superfície geométrica na amostra. Em outras palavras, pretendemos saber a conexão entre as constantes elásticas e as curvaturas do sistema.

Vários estudos tem mostrado o uso do conceito matemático de curvatura gaussiana para dar uma caracterização geométrica a essas constantes elásticas. C. Mostajeran [14]

propôs um modelo para mostrar que é possível projetar qualquer curvatura gaussiana desejada em uma fina folha nemática, controlando o ângulo de alinhamento nemático na superfície. Em outra pesquisa, M. Simões, W. Bertolino e T. Davincny [17], mostraram que essas superfícies em \mathbb{R}^3 sofrem as mesmas distorções elásticas quando é dobrado um plano e, portanto, essas deformações dão lugar ao subdividir as constantes elásticas da amostra nemática em dois grupos: curvatura intrínseca ou Gaussiana e curvatura extrínseca. No trabalho citado calcularam as constantes elásticas que destacam-se na curvatura Gaussiana e as implicações na geometria da amostra nemática.

A motivação deste trabalho é calcular uma energia livre de Frank, onde a densidade de energia é associada aos parâmetros de ordem das moléculas mesógenas no *bulk*. Tendo em conta o exposto anteriormente, a tese pretende encontrar uma interpretação geométrica às constantes de deformação elástica que atuam na amostra nemática, que em essência correspondem aos componentes da curvatura extrínseca G . Posteriormente, comparar os resultados com aqueles obtidos para a curvatura intrínseca R .

O presente trabalho está organizado da seguinte forma. Primeiramente, no capítulo 2, apresentaremos um breve resumo das definições dos cristais líquidos de maneira geral, a fim de entender os conceitos dos cristais líquidos, composição, classificação e a geometria espacial das moléculas mesógenas¹. Além do mais serão apresentados também os significados de: Tensor de Ordem, Escalar Parâmetro de Ordem e a teoria da energia livre de Frank, que são relevantes para estudar o comportamento dos cristais líquidos numa amostra de laboratório. O direcionamento deste trabalho nesta seção além de mostrar um enfoque global do significado dos cristal líquido, pretende servir como ferramenta inicial para os demais temas subsequentes.

A seguir no capítulo 3, serão apresentados os conceitos de superfície suave e alguns exemplos das diferentes superfícies em \mathbb{R}^3 . Logo se evidenciará as definições da primeira e segunda forma fundamental e o conceito de Isometria, junto com o de curvatura. No capítulo 4, vamos a mostrar que a energia livre de Frank pode ser representada como uma função na qual os termos das deformações elásticas estão subdividido em duas classes de curvaturas. Sucessivamente, apresentaremos um breve resumo da notação vetorial e de índice, como também consideraremos alguns tópicos relevantes da relatividade geral, isto é, os conceitos de Conexão afim, tensor de Riemann e Ricci. Todo o estudo anteriormente descrito será aplicado para determinar as curvaturas das superfícies em \mathbb{R}^3 .

No capítulo 5, exporemos a maior parte dos resultados deste trabalho, vamos fazer uma análise das componentes da curvatura extrínseca G . O capítulo 6, é dedicada às conclusões e finalmente o apêndice A, que apresenta alguns artigos publicados.

¹ Composto geralmente orgânico que apresenta propriedades que são muito semelhante ao equivalente numa fase líquida-cristalina.

2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Sob certas condições específicas de temperatura e/ou de concentração numa amostra, um cristal líquido pode ser definido como uma substância que experimenta uma fase intermediária líquido-cristalina [18] que possuem propriedades intermediárias entre estados líquido e sólido. As características dessa fase da matéria são que elas podem fluir como um líquido isotrópico comum e ao mesmo tempo apresentar uma ordem estrutural de um sólido anisotrópico convencional.

Um cristal em sua estrutura anisotrópica tem arranjo constituído de cadeias de átomos em posições específicas num espaço tridimensional e seus eixos estão fixos numa orientação, veja a Fig. 1, enquanto que no caso da fase líquida isotrópica, as moléculas são capazes de se mover livremente. i.e., as partículas não tem posição e orientação privilegiada, veja a Fig. 2.

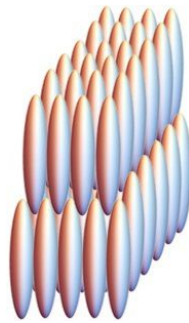


Figura 1 – Estrutura tridimensional de um sólido cristalino. Os sólidos têm uma ordem regular de átomos que se estende por todo o material.

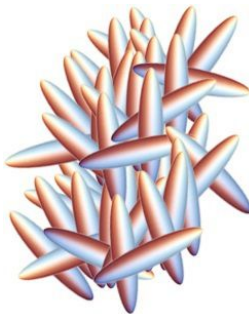


Figura 2 – Estrutura tridimensional de um líquido isotrópico. Os líquidos não possuem uma ordem regular de átomos.

Em uma fase intermediária, de um cristal líquido, as moléculas mesógenas apresentam, na média, uma ordem orientacional bem definida, e a ordem posicional definirá

a classe de cristal líquido. Esse ordenamento molecular define o tipo de mesófase ao qual pertence [6, 19, 20]. A seguir veja a Fig. 3, que mostra a distribuição das moléculas líquido-cristalina no espaço tridimensional.

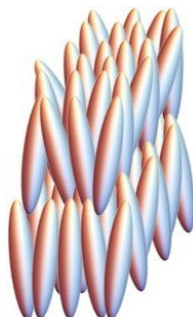


Figura 3 – Estrutura tridimensional de um cristal líquido. As moléculas mesógenas têm uma ordem orientacional e ainda podem fluir como um líquido.

2.1 Estrutura Química na fase Líquido-Cristalina

Habitualmente a fase líquido-cristalina é formada por compostos orgânicos constituídos de carbono e hidrogênio, em geral aromáticos [21, 22] e a particularidade dessas moléculas é que possuem anéis benzênicos.

Num trabalho detalhado feito, por G. H. Brown e W. G. Shaw [23], apresentam uma formula geral e as propriedades das moléculas aromáticas. O presente modelo estrutural é exposto na Fig. 4.

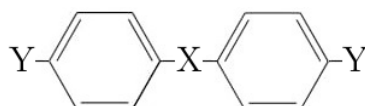


Figura 4 – Esquema estrutural de uma molécula de cristal líquido. Onde X , corresponde ao grupo central e Y ao grupo terminal.

2.2 Classes de Cristais Líquidos

No início deste capítulo dissemos que a fase líquido-cristalina pode ser classificada pelos seguintes fatores: temperatura (termotrópicos) e/ou concentração (Liotrópicos) que apresentam moléculas mesógenas na amostra. Por sua vez, os cristais líquidos termotrópicos podem dividir-se em: aqueles que possuem massa molecular alta (polímeros) e os de massa molecular baixa, estes últimos têm como característica que as moléculas apresentam uma aparência geométrica definida como tipo barra ou disco. Veja a Fig. 5 onde mostra a subdivisão num cristal líquido.

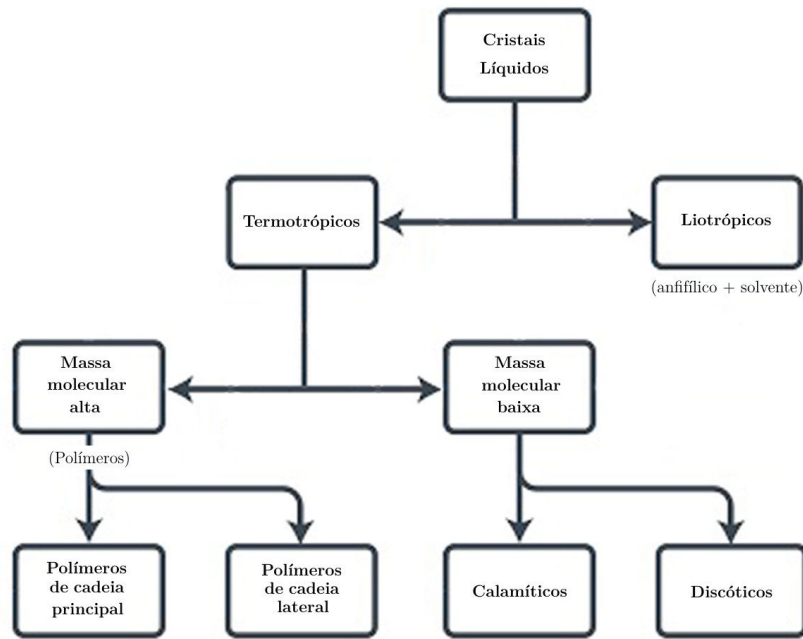


Figura 5 – Subclassificação de sistemas de cristais líquidos.

Nesta tese não apresentaremos nenhum conceito acerca dos cristais líquidos de massa molecular alta, conceitos sobre estes compostos podem ser encontrados em [24,25].

2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Alguns materiais experimentam transições de fase por intermédio de variações na temperatura da amostra líquido-cristalina, mostrando dessa maneira que as moléculas mesógenas exercem um ordenamento posicional que esta ligado à temperatura. Neste sentido, vamos apresentar o conceito de cristal líquido termotrópico.

Um cristal líquido é termotrópico se a ordem de suas moléculas for determinada pela variação da temperatura. Se a temperatura for muito alta, haverá um aumento de energia no material e, portanto, o movimento das moléculas mesógenas irá induzir uma transição de fase: o cristal líquido se tornará um líquido isotrópico. Caso contrário, quando a temperatura for muito baixa, o cristal líquido mudará para uma fase sólida anisotrópica.

Existem muitos cristais líquidos termotrópicos usualmente usados nos laboratórios, neste trabalho só optamos por exibir alguns dos mais comuns: *MBBA*, *5CB* e *E7*. A seguir apresentaremos alguns das características deles:

MBBA: É um composto orgânico de um cristal líquido nemático com uma temperatura de fusão baixa. A fase cristalina para este material é aproximadamente em $21^{\circ}C$ e na forma líquida em $48^{\circ}C$ de temperatura respectivamente, além de apresentar uma baixa viscosidade. Por outra parte, esta substância apresenta que ao incidir um laser de

luz monocromática se estudam propriedades óticas e de birrefringência [26–28], na Fig. 6 apresentamos um esquema da molécula do cristal líquido.

5CB: Foi o primeiro cristal líquido com fins tecnológico, utilizado para a construção de tela líquidas de monitores (Televisão, Computadores, Relógio, etc). Quimicamente falando, o número 5 tem relação com o grupo pentilo e o CB refere-se ao conglomerado dos cianobifenilo [29, 30], veja a Fig. 7, onde é apresentado a molécula liquido-cristalina.

E7: Basicamente este material é caracterizado por ser um cristal líquido nemático formado por composição de materiais que o fazem resistente às altas temperaturas [31] sem perder às características anisotrópicas. Os diversos componentes que o formam estão na Fig. 8. Este conjunto de substâncias é estudada junto com outros compostos orgânicos utilizando um banco ótico equipado com 7mW de potencia para analisar as propriedades eletro-ótica do material [32]. Além disso, pesquisas mostram que os componentes do E7 possuem uma solubilidade no dióxido de carbono supercrítico $scOC_2$ [33].

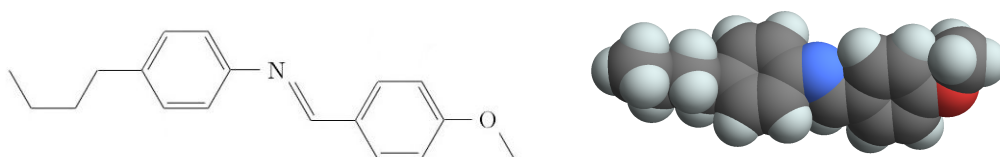


Figura 6 – Diagrama estrutural da molécula *MBBA* (à esquerda) e modelo de obturação do espaço da molécula (à direita).

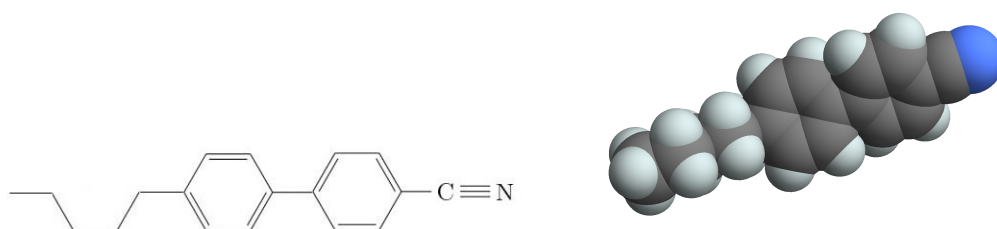


Figura 7 – Diagrama estrutural da molécula *5CB* (à esquerda) e modelo de obturação do espaço da molécula (à direita).

2.3.1 Cristais Líquidos de Massa Molecular Baixa

Nesta parte da subclassificação da fase líquida-cristalina as moléculas mesógenas têm como particularidade possuir um movimento semelhante ao de um líquido isotrópico,

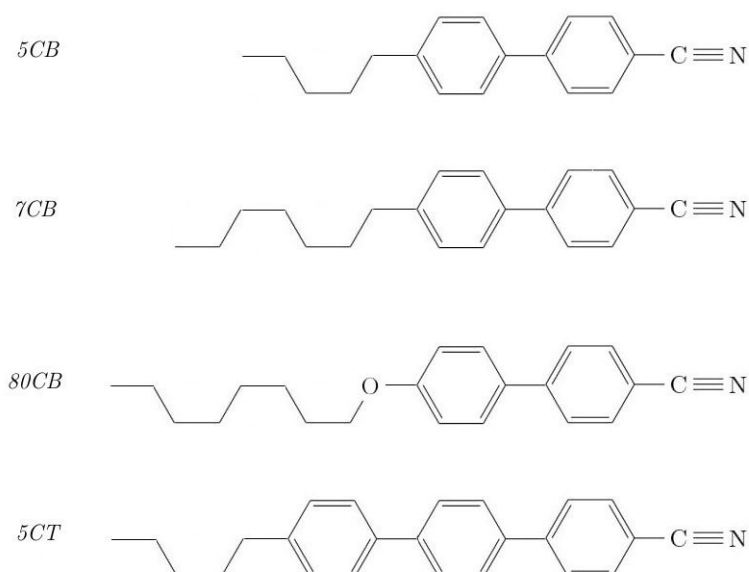


Figura 8 – Diagrama estrutural dos componentes da molécula do cristal líquido *E7*.

estruturalmente essas moléculas têm forma de barra ou discos e estão compostas por um ou mais grupos alquilo ou alcoxi flexíveis¹ [34].

2.3.1.1 Cristais Líquidos Calamíticos

Geralmente a sua composição estrutural é determinada pela geometrias das moléculas, elas têm formas de elipsoides alongadas, isto é, uma molécula mesógena de tipo barra ou bastão. Ela podem ser divididas em:

Cristais Líquidos Nemáticos

A fase mais simples dos cristais líquidos é a chamada fase nemática, ela tem como característica principal o ordenamento das orientações das moléculas mesógenas; as barras variam dinamicamente formando defeitos topológicos². Portanto, a dinâmica destas moléculas seguem um eixo preferencial que indica a orientação local das partículas, essa direção ao longo da qual estão orientadas as moléculas mesógenas é denotada por um vetor unitário \mathbf{n} definido em cada ponto da amostra e recebendo o nome de diretor (veja a Fig. 9 (a)). Esta mesofase preserva o equilíbrio devido à estabilidade dos dipolos moleculares. Portanto, é eletricamente neutra, e as direções do diretor $+\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$, são equivalentes.

Existe uma fase quiral ou colestérica³ na qual os cristais líquidos aparecem distribuídos em membranas delgadas que rodam em seu próprio eixo molecular, fazendo que o

¹ Na química orgânica, um grupo alcoxi é um grupo alquilo unido num átomo de oxigênio, é dizer, RO-. Onde R é o grupo alquilo.

² O defeito topológico faz referência ao ponto, curva ou superfície numa região do espaço muito próximo onde o parâmetro do ordem muda quase instantaneamente [35].

³ Ele foi atribuído assim devido às primeiras pesquisas dos substratos do colesterol.

vetor diretor seja paralelo com ele.

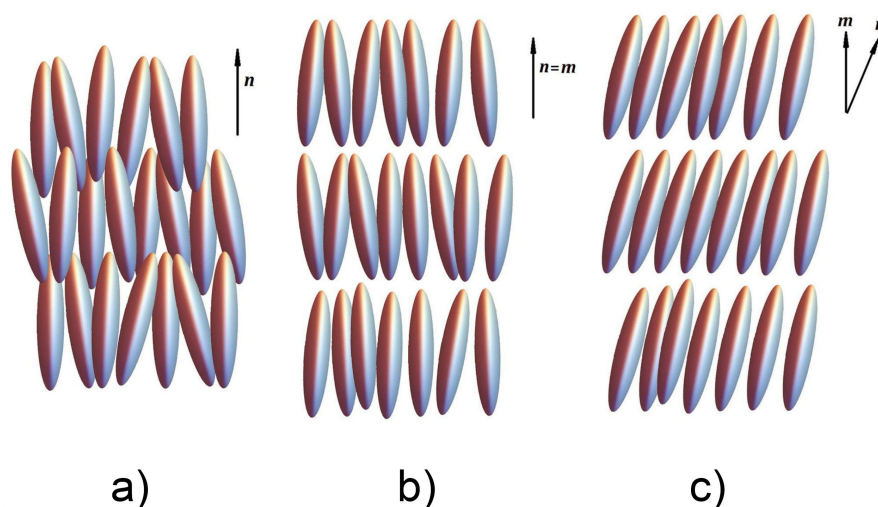


Figura 9 – Esquema que classifica as diferentes fases de um cristal líquido. Na fase nemática (Fig. a) o alinhamento das moléculas é na direção do diretor n , também chamado eixo ótico. O ordenamento das moléculas na fase Esméctica A (Fig. b) é caracterizada pelo arranjo das moléculas em camadas. E a fase Esméctica C (Fig. c) as moléculas são inclinadas dentro de cada camada.

Cristais Líquidos Esmécticos

Diferentemente do ordenamento nemático, nos cristais líquidos esmécticos as moléculas estão em camadas ou planos com dois tipos de ordenamento: um orientacional e outro posicional. Na fase esméctica A, as moléculas estão alinhadas em camadas, com uma distância entre elas dada pela largura do bastão e o feixe molecular está na mesma direção que o diretor, veja a Fig. 9 (b). A fase esméctica C, o diretor forma um ângulo com o eixo molecular, i.e, as barras experimentam uma inclinação na posição com respeito ao plano molecular, veja a Fig. 9 (c).

2.3.1.2 Cristais Líquidos Discóticos

Existem substâncias líquido-cristalinas, que são compostos provenientes do benzeno, que têm forma geométrica de disco e possuem propriedades similares à dos cristais líquidos nemáticos, essas substância aglomeram-se uma em cima da outra, (formando colunas) [36, 37], recebendo o nome de textura *Schlieren*.

2.4 Cristais Líquidos Liotrópicos

É uma fase líquido-cristalina que é composta por moléculas anfífilas⁴ e uma classe de solvente orgânico (apolar). Esse cristal líquido quando está sob concentrações muito

⁴ Moléculas que possuem extremos polar (iônica) e não polar (hidrocarbonada).

altas e temperaturas específicas formam um ordenamento molecular ou uma superestrutura.

Neste trabalho não será apresentado um tratamento para esta classe de cristais líquidos, no entanto, para o leitor ter mais conhecimento a maneira de aprofundar mais sobre o tema pode pesquisar em [6, 38–41].

2.5 Tensor de Ordem

Antes de começar a tratar do comportamento médio global das moléculas mesógenas, em uma amostra de laboratório, vamos fazer uma análise da distribuição de probabilidade local das orientações moleculares. Os cristais líquidos nemáticos, possuem moléculas que apresentam uma ordem posicional de longo alcance, mas no geral as moléculas seguem uma direção média que vai na orientação do diretor, como mostra a Fig. 10.

Fundamentados em [42], sabemos que é possível incorporar um vetor unitário $\mathbf{u}^{(i)}$ que indica a orientação de uma molécula. Mas no volume da amostra que referimos na Fig. 10, as moléculas nemáticas possuem um centro de simetria em virtude do seu ordenamento, pois fisicamente $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$. Portanto, a média de $\mathbf{u}^{(i)}$ no volume desaparece. Como consequência, devemos usar um conceito algebraico no qual encontre-se uma expressão que calcule quantitativamente a ordem das moléculas de cristal líquido. De acordo com o argumento exposto anteriormente, o parâmetro de ordem das moléculas mesógenas na fase nemática é da seguinte forma

$$Q_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(u_k^{(i)} u_l^{(i)} - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right), \quad (2.1)$$

onde N denota o número total das i -ésimas moléculas mesógenas no volume da amostra no ponto \mathbf{r} . Os índices $k, l = 1, 2, 3$, define as componentes do vetor unitário em coordenadas cartesianas e δ_{kl} é a função delta de Kronecker. A expressão Q_{kl} é um tensor de segunda ordem, por conseguinte, têm três autovalores e três autovetores ortogonais [43]. Portanto

- Se todos os autovalores são iguais, então o sistema é Isotrópico.
- Se pelo menos dois autovalores são iguais, então o sistema é uniaxial.
- Outra forma, então o sistema é biaxial.

Algumas características importantes do tensor de ordem Q_{kl} serão mostradas em seguida

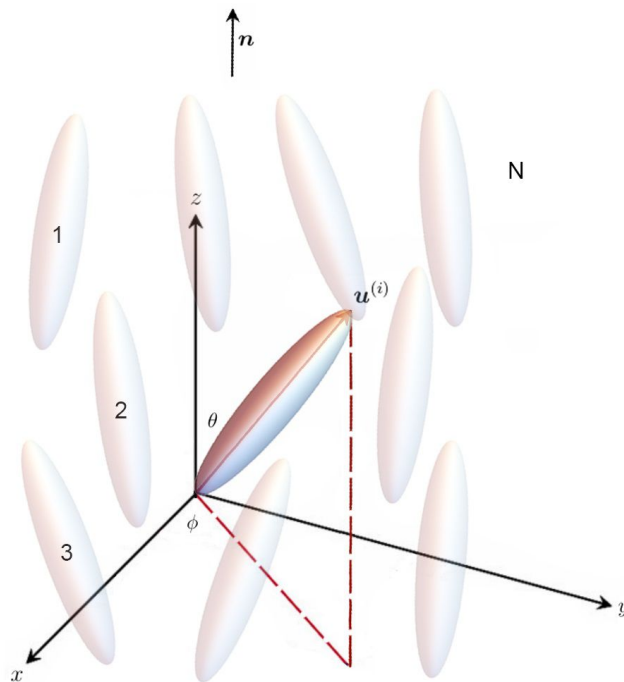


Figura 10 – Orientação das moléculas mesógenas na fase nemática. Um vetor unitário $\mathbf{u}^{(i)}$, ($i = 1, 2, \dots, N$) ao longo do eixo da i -ésima molécula, descreve sua orientação e o diretor \mathbf{n} que estabelece o alinhamento molecular médio na amostra.

- $Q_{kl} = Q_{lk}$.
- $tr(Q_{kl}) = 0$,
- Se o alongamento das moléculas mesógenas é perfeitamente ao longo do eixo z , veja a Fig. 10, então

$$\mathbf{Q}^{alongado} = \begin{pmatrix} -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \end{pmatrix},$$

onde $Q_{zz} = u_z u_z - 1/3 = 1 - 1/3 = 2/3$ e $Q_{xx} = Q_{yy} = -1/3$ uma vez que \mathbf{Q} é o traço.

- Se o achatamento das moléculas mesógenas está orientado aleatoriamente perpendicular ao eixo z , veja a Fig. 10, o resultado se limita a $u_z = 0$, portanto o tensor de ordem simplifica-se em

$$\mathbf{Q}^{achatado} = \begin{pmatrix} 1/6 & 0 & 0 \\ 0 & 1/6 & 0 \\ 0 & 0 & -1/3 \end{pmatrix},$$

onde $Q_{zz} = u_z u_z - 1/3 = -1/3$ e $Q_{xx} = Q_{yy} = 1/6$ uma vez que \mathbf{Q} é o traço.

2.6 Escalar Parâmetro de Ordem

Na média o movimento de todas as moléculas mesógenas têm como característica uma orientação ao longo do eixo óptico (diretor \mathbf{n}), que é independente da posição e orientação local que estão no volume da amostra. Para medir as vibrações que experimentam as moléculas (alongado ou achatado) na fase liquido-cristalina utilizamos comumente o Escalar Parâmetro de Ordem S . É importante dizer que os autovetores e autovalores do tensor de ordem Q_{ij} estão associados com \mathbf{n} e S respectivamente, daí o seu grande significado físico. A forma mais geral da Eq. 2.1 é

$$Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B (l_i l_j - o_i o_j), \quad (2.2)$$

onde $S \in \left[-\frac{1}{2}, 1\right]$ e n_i são os componentes do diretor \mathbf{n} no laboratório, B é a distribuição molecular biaxial e \mathbf{n} , \mathbf{l} , \mathbf{o} são vetores unitários ortogonais fixados por moléculas. As mesófases de acordo com o parâmetro S vem dadas da seguinte forma

- Fase isotrópica $S = 0$,
- Fase nemática e colestérica $-\frac{1}{2} \leq S \leq 1$,
- Fase de alinhamento alongado $S = 1$,
- Fase de alinhamento achatado $S = -\frac{1}{2}$,

Para os cristais líquidos nemáticos [44], o vetor unitário diretor \mathbf{n} representa a direção de alinhamento molecular dos bastões num ponto r no tempo t para uma amostra de volume V . Consequentemente

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}(r, t), \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = n^i n_i = 1, \quad (2.3)$$

2.7 Energia Livre de Frank-Oseen

Com base nas características que possui \mathbf{n} , vamos definir as componentes da curvatura. Como \mathbf{n} é local e aponta para a direção preferida nas vizinhanças de qualquer ponto, então teríamos que sob esse contexto incluir um sistema de coordenadas cartesianas (x, y, z) , de maneira que o eixo z seja paralelo a \mathbf{n} na origem e os eixos x e y localizam-se

em um ponto no plano xy perpendicular ao eixo z , formando um sistema destro [42, 45], como é exibido na Fig. 11. Assim as seis componentes da curvatura são

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{\partial n_x}{\partial x}, & s_2 &= \frac{\partial n_y}{\partial y}, & \text{splay} \\ t_1 &= -\frac{\partial n_y}{\partial x}, & t_2 &= \frac{\partial n_x}{\partial y}, & \text{twist} \\ b_1 &= \frac{\partial n_x}{\partial z}, & b_2 &= \frac{\partial n_y}{\partial z}, & \text{bend} \end{aligned} \quad (2.4)$$

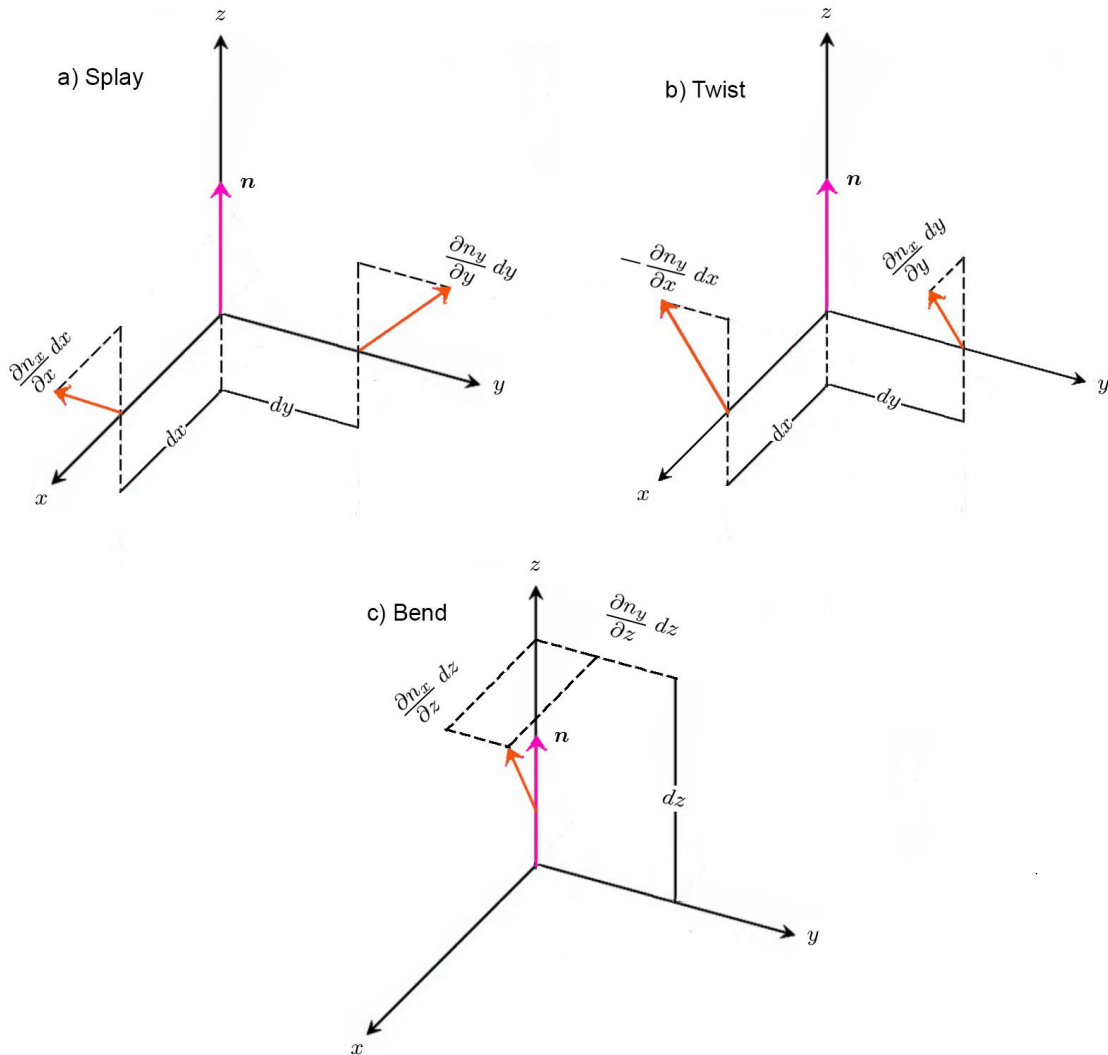


Figura 11 – Componentes do vetor unitário unidimensional \mathbf{n} . a) O *Splay* mostra um tipo de deformação na qual a dispersão vai na direção dos eixos x e y . b) O *Twist* é o tipo de deformação que mostra uma pequena torção em torno a \mathbf{n} . c) O *Bend* é a deformação que apresenta um tipo de flexão na orientação dirigido ao eixo z .

Expandindo em serie de potências as componentes n_x , n_y , n_z , temos que

$$\begin{aligned} n_x &= s_1x + t_2y + b_1z + 0(l^2), \\ n_y &= -t_1x + s_2y + b_2z + 0(l^2), \\ n_z &= 1 + 0(l^2), \end{aligned} \tag{2.5}$$

onde $l^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Agora a energia livre f das moléculas numa fase líquido-cristalina sob uma deformação, seria uma função quadrática cujas componentes de \mathbf{n} são expressas por uma serie de Taylor da forma

$$\begin{aligned} F_e &= \int_V f dV, \\ f &= \sum_{i=1}^6 k_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 k_{ij} a_i a_j, \quad k_{ij} = k_{ji}, \end{aligned} \tag{2.6}$$

Com coeficientes k_i , k_{ij} que são as constantes elásticas da curvatura e as seguintes equivalências: $a_1 = s_1$, $a_2 = t_2$, $a_3 = b_1$, $a_4 = -t_1$, $a_5 = s_2$, $a_6 = b_2$. Os termos da Eq. 2.6 são 72, e não todos são invariantes com respeito às transformações, o qual não modificam a física dos cristais líquidos, e conhecendo que as moléculas mesógenas não têm polaridade ($\mathbf{n} = -\mathbf{n}$). Podemos adotar uma certa transformação de modo que na ausência de polaridade poderíamos manter o convenio feito na Fig. 11.

$$\mathbf{n} = -\mathbf{n}, \quad x = x', \quad y = -y', \quad z = -z'.$$

Ao considerar as devidas transformações feitas em f com um sistema de coordenadas cartesianas, podemos reescrever a densidade de energia livre como Frank-Oseen [44–47], da seguinte forma

$$\begin{aligned} F_e &= f_0 + \frac{k_{11}}{2} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{k_{22}}{2} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{k_{33}}{2} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ &+ k_{13} \nabla \cdot (\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})) - (k_{22} + k_{24}) \nabla \cdot (\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}), \end{aligned} \tag{2.7}$$

onde os coeficientes k_{11} , k_{22} , k_{33} , k_{13} e k_{24} são as constantes elásticas chamadas: *splay*, *twist*, *bend*, *splay-bend* e *sadle-splay* respectivamente e f_0 é a densidade de energia livre associada com uma amostra nemática uniformemente alinhada. Cada um dos termos representa um tipo de distorção numa amostra nemática, como também uma combinação desses termos pode ser usada para representar uma deformação arbitrária num cristal líquido. Agora os k_{11} , k_{22} e k_{33} , têm incidência direta no *bulk* da amostra. Os termos k_{13} e $(k_{22} + k_{24})$ comumente descrevem as interações da densidade de energia na superfície. O ordem de grandeza experimental dessas constantes elásticas [48–50] é aproximadamente de 10^{-11} N.

3 TÓPICOS DE GEOMETRIA DIFERENCIAL

3.1 Superfície Suave

Iniciaremos, com a definição de superfície suave e depois a descrição das primeiras e segundas formas fundamentais de uma superfície.

De acordo com [51], um subconjunto $X \subset \mathbb{R}^3$ é uma superfície suave se, para cada ponto P em X , existirem um subespaço aberto U de \mathbb{R}^2 e um mapa $\mathbf{r} : U \rightarrow X$ o qual é contínuo e a sua inversa também é contínua, é dizer, que localmente é homeomorfo¹ ao plano.

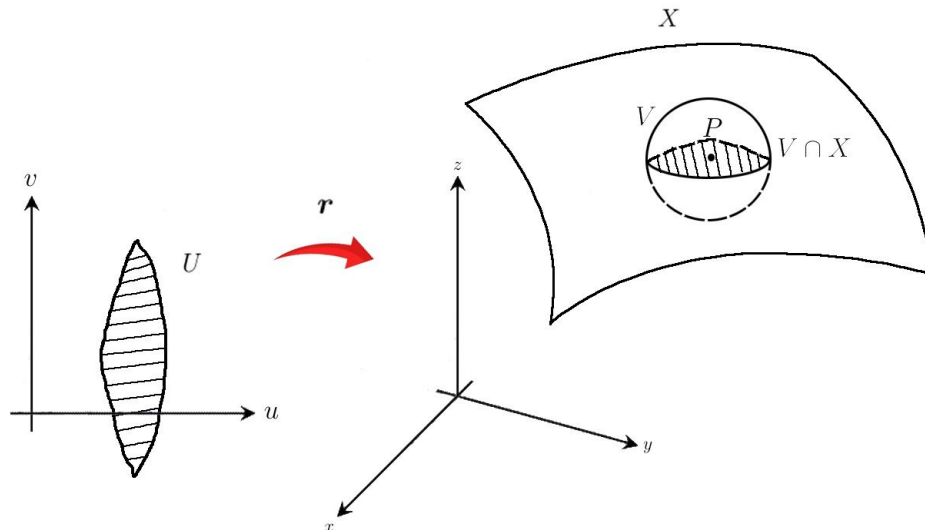


Figura 12 – Ilustração de uma superfície curvada em \mathbb{R}^3 , que expoe uma superfície local euclideana imersa em \mathbb{R}^2 .

A superfície U da Fig. 12, é dada por três funções $x = x(u, v), y = y(u, v), z = z(u, v)$ onde u e v são parâmetros de um subconjunto $X \subset \mathbb{R}^2$, portanto, $\mathbf{r}(u, v) = (x(u, v), y(u, v), z(u, v))$ é um mapa de X a \mathbb{R}^3 . As variáveis independentes da função \mathbf{r} são chamadas parâmetros da superfície e a função \mathbf{r} está definida como parametrização da superfície. Alguns exemplos de superfícies em \mathbb{R}^3 são [52]:

- Elipsoide

$$x := a \cos u \cos v, \quad y := b \cos u \sin v, \quad z := c \sin u, \quad u < \frac{1}{2}\pi, \quad 0 \leq v < 2\pi,$$

¹ Diz-se é uma função de um espaço topológico a outro, que tem como principal característica atuar como uma função bijectiva contínua e cuja inversa também operaria da mesma forma.

- Hiperboloide de uma folha

$$x := a \cosh u \cos v, \quad y := b \cosh u \sin v, \quad z := c \sinh u, \quad u \in \mathbb{R}, \quad 0 \leq v < 2\pi,$$

- Metade superior do hiperboloide de duas folhas

$$x := a \sinh u \cos v, \quad y := b \sinh u \sin v, \quad z := c \cosh u, \quad u \in \mathbb{R}, \quad 0 \leq v < 2\pi,$$

- lemniscato girado

$$x := \frac{a \sin u \cos u \cos v}{1 + \sin^2 u}, \quad y := \frac{a \sin u \cos u \sin v}{1 + \sin^2 u}, \quad z := \frac{a \cos u}{1 + \sin^2 u},$$

$$0 \leq u \leq \pi, \quad 0 \leq v < 2\pi,$$

As superfícies apresentadas na Fig. 13 são os gráficos ilustrativos para as funções respectivamente. Assumindo que $\mathbf{r}(u, v)$ é uma função continuamente diferenciável ou suave, então, a suas três funções também o são $(x(u, v), y(u, v), z(u, v))$, portanto

$$\mathbf{r}_u = \frac{d\mathbf{r}}{du}, \quad \mathbf{r}_v = \frac{d\mathbf{r}}{dv}, \quad (3.1)$$

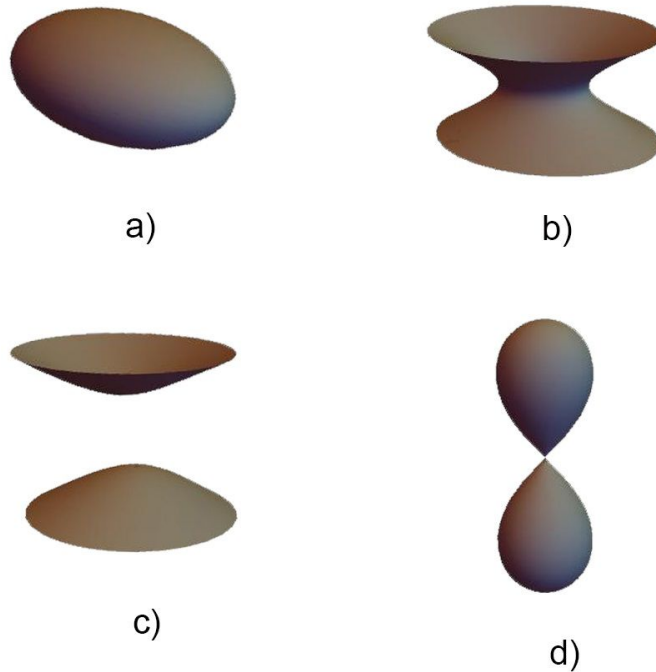


Figura 13 – Exemplos de superfícies parametrizadas em \mathbb{R}^3 . a) Elipsoide, b) Hiperboloide de uma folha, c) Metade superior do hiperboloide de duas folhas, d) lemniscato girado.

3.2 Primeira Forma Fundamental

A primeira forma fundamental de uma superfície \mathbb{R}^2 é uma expressão que define o produto interno numa superfície em \mathbb{R}^3 , onde o produto interno é

$$I = \mathbf{w} \cdot \mathbf{w}. \quad (3.2)$$

Se S e S' são superfícies regulares, então um Difeomorfismo² $\mathbf{r} : S \rightarrow S'$, é uma isometria se $d\mathbf{r}$ conserva a suas primeiras formas fundamentais

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{w} = d\mathbf{r}(\mathbf{w}) \cdot d\mathbf{r}(\mathbf{w}).$$

O diferencial de um comprimento de arco de uma curva paramétrica é da seguinte forma

$$ds = \frac{d\mathbf{r}}{dt} dt = \dot{\mathbf{r}}(t) dt = \sqrt{\dot{\mathbf{r}}(t) \cdot \dot{\mathbf{r}}(t)} dt = \sqrt{\dot{x}^2(t) + \dot{y}^2(t)} dt, \quad (3.3)$$

então, para uma superfície parametrizada $\mathbf{r}(u, v)$, temos que

$$\begin{aligned} ds &= \frac{d\mathbf{r}}{dt} dt \\ &= \left(\frac{d\mathbf{r}}{du} \frac{du}{dt} + \frac{d\mathbf{r}}{dv} \frac{dv}{dt} \right) dt \\ &= \sqrt{\left(\mathbf{r}_u \frac{du}{dt} + \mathbf{r}_v \frac{dv}{dt} \right) \cdot \left(\mathbf{r}_u \frac{du}{dt} + \mathbf{r}_v \frac{dv}{dt} \right)} dt \\ &= \sqrt{Edu^2 + 2Fdudv + Gdv^2}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Onde $E = \mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_u$, $F = \mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_v$ e $G = \mathbf{r}_v \cdot \mathbf{r}_v$ são os primeiros coeficientes da primeira forma fundamental, e portanto, a primeira forma fundamental está definida como [53, 54]

$$I = ds^2 = Edu^2 + 2Fdudv + Gdv^2. \quad (3.5)$$

A primeira forma fundamental pode representar-se como uma multiplicação de matrizes

$$ds^2 = \begin{pmatrix} du & dv \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & F \\ F & G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix}, \quad I' = \begin{pmatrix} E & F \\ F & G \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

² Um difeomorfismo é um homeomorfismo diferenciável cuja inversa também é diferenciável

onde I' , é denominada a primeira matriz fundamental. Esta primeira forma fundamental nós permite conhecer completamente as propriedades métricas das superfícies, é dizer, podemos calcular as longitudes das curvas e as áreas nas regiões da superfícies.

3.3 Segunda Forma Fundamental

A segunda forma fundamental de uma superfície em \mathbb{R}^3 mede quanto M^* se afasta de seu plano tangente em um determinado ponto P , veja a Fig. 14 a seguir.

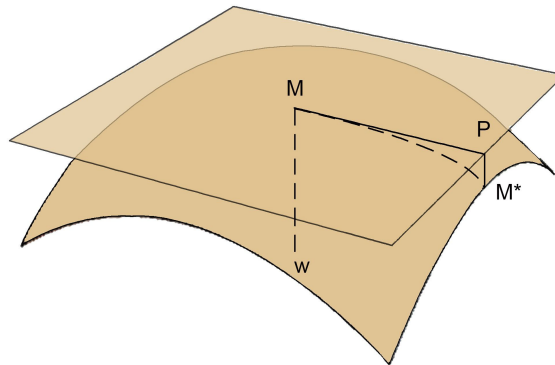


Figura 14 – Representação da segunda forma fundamental que descreve o desvio da superfície de seu plano tangente.

Seja uma parametrização regular $\mathbf{r}(u, v)$ de uma superfície em \mathbb{R}^3 e levando em conta que w é uma função suave, então

$$d\mathbf{r} = \mathbf{r}_u du + \mathbf{r}_v dv, \quad (3.7)$$

portanto, definimos a segunda forma fundamental como

$$II = -d\mathbf{r}(u, v) \cdot dw(u, v) = -(\mathbf{r}_u du + \mathbf{r}_v dv) \cdot (w_u du + w_v dv), \quad (3.8)$$

onde $w(u, v)$ é o vetor normal unitário. Abrindo as contas temos que

$$II = (-\mathbf{r}_u \cdot w_u) du^2 + (-\mathbf{r}_u \cdot w_v - \mathbf{r}_v \cdot w_u) dudv + (-\mathbf{r}_v \cdot w_v) dv^2. \quad (3.9)$$

Note que tanto \mathbf{r}_u como \mathbf{r}_v são sempre ortogonais a w , então $\mathbf{r}_u \cdot w = 0$ e $\mathbf{r}_v \cdot w = 0$.

Portanto,

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{r}_{uu} \cdot \mathbf{w} = -\mathbf{r}_u \cdot \mathbf{w}_u = L, \\ \mathbf{r}_{uv} \cdot \mathbf{w} = -\mathbf{r}_u \cdot \mathbf{w}_v = -\mathbf{r}_v \cdot \mathbf{w}_u = M, \\ \mathbf{r}_{vv} \cdot \mathbf{w} = -\mathbf{r}_v \cdot \mathbf{w}_v = N, \\ \frac{\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v}{\|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v\|} = \mathbf{w}, \end{array} \right. \quad (3.10)$$

então escrevemos a segunda forma fundamental como

$$II = Ldu^2 + 2Mdudv + Ndv^2, \quad (3.11)$$

levando em consideração que pode ser escrita na forma de matriz

$$II = \begin{pmatrix} du & dv \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & M \\ M & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix}, \quad II' = \begin{pmatrix} L & M \\ M & N \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

onde II' é a segunda matriz fundamental. Em síntese, a segunda forma fundamental de uma superfície em \mathbb{R}^3 mede a variação do vetor normal de um ponto ao outro na superfície.

3.4 Geometria das Superfícies

Normalmente um dos conceitos mais relacionados na geometria das superfícies é o da curvatura, e isto, é devido às características geométricas que possuem outros tipos de superfícies e sólidos. Portanto, poderíamos definir curvatura como uma quantidade que mede o quanto uma geometria local da superfície é dobrada e diverge de uma geometria local plana. Agora há dois tipos de curvaturas: extrínseca e intrínseca, dos quais vamos dar uma definição como veremos a seguir.

3.4.1 Curvatura Extrínseca

A curvatura média H de uma superfície S é uma medida extrínseca da curvatura e descreve localmente a curvatura de uma superfície imersa em algum espaço ambiente como o espaço Euclidiano. De acordo com [55, 56] a curvatura média H de uma superfície em \mathbb{R}^3 pode expressa-se como o traço dos produtos das Eq. 3.6 e Eq. 3.12 como

$$H = \frac{1}{2} \text{tr} \left[(II') (I')^{-1} \right] = \frac{EN - 2FM + GL}{2(EG - F^2)}, \quad (3.13)$$

mostrando dessa forma que a curvatura extrínseca pode ser calculada a partir da definições de suas primeiras e segundas formas fundamentais da superfície.

3.4.2 Curvatura Intrínseca

A curvatura gaussiana $K(P_0)$ é um escalar que mede intrinsecamente a curvatura em cada ponto P_0 da superfície. Portanto, está medida só depende das distâncias que se medem na superfície, ou seja, a curvatura não muda mesmo quando a superfície seja imersa no espaço ambiente \mathbb{R}^3 . Essa curvatura calcula-se como a razão dos determinantes das primeiras e segundas formas fundamentais da superfície

$$K = \frac{\det(II')}{\det(I')} = \frac{LN - M^2}{EG - F^2}, \quad (3.14)$$

é claro que a curvatura gaussiana fornece informação sobre a geometria interna da superfície, um exemplo plausível é que nós podemos enrolar uma folha papel na superfície de um cilindro ou de um cone, e dessa maneira mostrar que suas curvaturas intrínsecas são nulas. Devido a esses resultados chama-se o Theorema Egregium [60, 61].

4 CURVATURAS NEMÁTICAS

4.1 Energia livre em função das curvaturas

Em princípio, um dos problemas que apresentam as moléculas na fase líquido-cristalina é a caracterização geométrica nas deformações elásticas do diretor numa amostra de cristal líquido nemático. Por isso, o objetivo deste trabalho é seguir a teoria exposta em [17] onde a energia livre de Frank está relacionada diretamente com os dois tipos de curvaturas, que chamá-los de curvatura intrínseca e extrínseca. Em outras palavras, adotaremos uma função efetiva para F_e da forma

$$F_e = \alpha R + G, \quad (4.1)$$

onde α é uma constante arbitrária e os termos R e G são as curvaturas intrínseca e extrínseca respectivamente.

4.2 Formalismo Matemático

Como é bem conhecido na literatura do calculo tensorial, as quantidades físicas (escalares e vetoriais) podem ser expressadas mediante uma notação indexada, que abrevia os cálculos como apresentaremos a seguir. Um vetor \mathbf{M} num espaço em três dimensões é expresso como:

$$\mathbf{M} = M_1\mathbf{e}_1 + M_2\mathbf{e}_2 + M_3\mathbf{e}_3 = M_i\mathbf{e}_i, \quad (4.2)$$

onde M_i são as componentes do vetor e \mathbf{e}_i os respectivos vetores bases com $i = 1, 2, 3$ nesta expressão está manifesto convenção de soma de Einstein. Agora no mesmo espaço nós podemos fazer operações entre vetores; portanto, o produto escalar de dois vetores é definido como:

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{N} = M_i N_i, \quad (4.3)$$

e também definimos o produto externo de dois vetores como,

$$\mathbf{T} = \mathbf{M} \otimes \mathbf{N} \Rightarrow T_{ij} = M_i N_j. \quad (4.4)$$

Outras quantidades que têm muita relevância para nossos cálculos são função delta de Kronecker δ_{ij} , o símbolo Levi-Civita ϵ_{ijk} , que são definidos da seguinte maneira,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j, \\ 0 & i \neq j, \end{cases} \quad (4.5)$$

e

$$\epsilon_{ijk} = \frac{1}{2} (i - j) (j - k) (k - i), \quad (4.6)$$

um exemplo disto são as seguintes permutações:

$$\begin{aligned} \epsilon_{123} &= \frac{1}{2} (1 - 2) (2 - 3) (3 - 1) = \frac{1}{2} (-1) (-1) (2) = 1, \\ \epsilon_{132} &= \frac{1}{2} (1 - 3) (3 - 2) (2 - 1) = \frac{1}{2} (-2) (1) (1) = -1, \\ \epsilon_{112} &= \frac{1}{2} (1 - 1) (1 - 2) (2 - 1) = \frac{1}{2} (0) (-1) (1) = 0. \end{aligned}$$

Portanto, a partir da definição Eq. 4.6 podemos definir o produto de dois vetores como:

$$\mathbf{L} = \mathbf{M} \times \mathbf{N} \Rightarrow L^i = \frac{1}{\sqrt{g}} \epsilon^{ijk} M_j N_k, \quad (4.7)$$

onde $g = |g_{ij}|$ é o valor do determinante formado pelas componentes do tensor métrico. O gradiente de um campo escalar é definido por,

$$\nabla \phi = g^{ik} \phi_{,k} = g^{ik} \frac{\partial \phi}{\partial x^k} = g^{ik} \partial_k (\phi), \quad (4.8)$$

enquanto à divergência e ao rotacional, se apresentam respectivamente da seguinte forma

$$\nabla \cdot \mathbf{M} = \text{div} \mathbf{M} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^k} (\sqrt{g} M^k), \quad (4.9)$$

e

$$\nabla \times \mathbf{M} = \text{rot} \mathbf{M} = \frac{1}{\sqrt{g}} \epsilon^{ijk} M_{k,j} = \frac{1}{\sqrt{g}} \epsilon^{ijk} \frac{\partial M_k}{\partial x^j} = \frac{1}{\sqrt{g}} \epsilon^{ijk} \partial_j (M_k). \quad (4.10)$$

E por último o operador laplaciano, que será dado por

$$\nabla^2 \mathbf{M} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^j} \left(\sqrt{g} g^{ij} \frac{\partial M}{\partial x^i} \right). \quad (4.11)$$

4.2.1 Conexão afim, tensor de Riemann e Ricci

Seja um vetor M^a de magnitude e direção igual que se transporta paralelamente

em uma curva parametrizada s ao longo da trajetória ABC (veja a Fig 15) em uma variedade de Riemann¹, teríamos que a suas componentes do vetor mudam em cada ponto do deslocamento a razão de

$$\frac{dM^a}{ds} = -\Gamma_{bc}^a \frac{dx^b}{ds} M^c, \quad (4.12)$$

onde Γ_{bc}^a é o símbolo de Christoffel ou também chamado de conexão afim e está definido como:

$$\Gamma_{bc}^a = \frac{1}{2} g^{ad} (g_{cd,b} + g_{db,c} - g_{bc,d}), \quad (4.13)$$

com

$$g_{bc,d} = \frac{\partial g_{bc}}{\partial x^d} = \partial_d (g_{bc}).$$

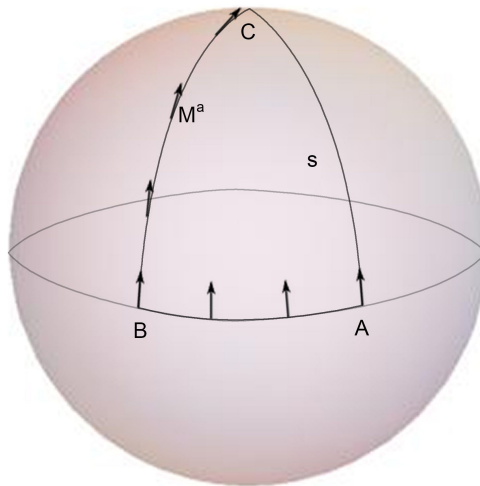


Figura 15 – Representação da superfície de uma esfera, o transporte paralelo de um vetor M^a ao longo da trajetória ABC .

A partir do transporte paralelo de um vetor pode ser deduzido o tensor de Riemann, é formulado da seguinte forma

$$R^{\rho}{}_{\sigma\mu\nu} = \Gamma_{\nu\sigma,\mu}^{\rho} - \Gamma_{\mu\sigma,\nu}^{\rho} + \Gamma_{\mu\lambda}^{\rho} \Gamma_{\nu\sigma}^{\lambda} - \Gamma_{\nu\lambda}^{\rho} \Gamma_{\mu\sigma}^{\lambda} \quad (4.14)$$

com algumas propriedades

$$R_{\rho\sigma\mu\nu} = -R_{\sigma\rho\mu\nu}, \quad (4.15)$$

¹ Em geometria diferencial [58], é um espaço topológico que é localmente euclidiano perto de cada ponto.

$$R_{\rho[\sigma\mu\nu]} = 0. \quad (4.16)$$

Temos que

$$R_{\rho\sigma\mu\nu} = g_{\rho\lambda} R^{\lambda}_{\sigma\mu\nu}, \quad (4.17)$$

e a contração do tensor de Riemann nos fornece o tensor de Ricci

$$R_{\mu\nu} = R^{\lambda}_{\mu\lambda\nu}. \quad (4.18)$$

Finalmente, o traço do tensor de Ricci, chamado de escalar de curvatura, é dado por

$$R = R^{\mu}_{\mu} = g^{\mu\nu} R_{\mu\nu}. \quad (4.19)$$

4.3 Curvatura Intrínseca Nemática

Começamos com a métrica com a qual nos propomos a estudar uma amostra de cristal líquido nemático num laboratório, esta é definida em suas formas covariante e contravariante respectivamente,

$$g_{ij} = a\delta_{ij} + (1 - a) n_i n_j, \quad (4.20)$$

e

$$g^{ij} = \frac{1}{a} \delta^{ij} - \frac{(1 - a)}{a} n^i n^j, \quad (4.21)$$

onde a é uma constante que mede o grau de anisotropia do sistema do cristal líquido nemático e n_i , é uma componente do vetor diretor e ela expõe a possível orientação média que essas moléculas experimentam na amostra no referencial do laboratório. Da expressão exposta na Eq. 4.20, temos que

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} a\delta_{11} + (1 - a) n_1 n_1 & a\delta_{12} + (1 - a) n_1 n_2 & a\delta_{13} + (1 - a) n_1 n_3 \\ a\delta_{21} + (1 - a) n_2 n_1 & a\delta_{22} + (1 - a) n_2 n_2 & a\delta_{23} + (1 - a) n_2 n_3 \\ a\delta_{31} + (1 - a) n_3 n_1 & a\delta_{32} + (1 - a) n_3 n_2 & a\delta_{33} + (1 - a) n_3 n_3 \end{pmatrix}, \quad (4.22)$$

portanto, seu determinante é

$$\det(g_{ij}) = a^2. \quad (4.23)$$

Para encontrar o escalar de curvatura, primeiro temos que calcular as derivadas das componentes covariante e contravariante do tensor métrico das Eq. 4.20 e 4.21, de modo que

$$\partial_k(g_{ij}) = (1 - a) \partial_k(n_i n_j), \quad (4.24)$$

e

$$\partial_k(g^{ij}) = -\frac{(1 - a)}{a} \partial_k(n^i n^j), \quad (4.25)$$

observe que a operou como uma constante. Agora utilizando as definições expostas nas Eq. 4.14, 4.18 e 4.19 sabemos que

$$R = g^{jl}(\partial_l \Gamma_{ji}^i - \partial_i \Gamma_{jl}^i + \Gamma_{ji}^h \Gamma_{lh}^i - \Gamma_{jl}^h \Gamma_{ih}^i), \quad (4.26)$$

com as seguintes conexões

$$\begin{aligned} \Gamma_{ji}^i &= \frac{1}{2} g^{im} [\partial_j(g_{mi}) + \partial_i(g_{jm}) - \partial_m(g_{ji})], \\ \Gamma_{jl}^i &= \frac{1}{2} g^{im} [\partial_j(g_{ml}) + \partial_l(g_{jm}) - \partial_m(g_{jl})], \\ \Gamma_{ji}^h &= \frac{1}{2} g^{hm} [\partial_j(g_{mi}) + \partial_i(g_{jm}) - \partial_m(g_{ji})], \\ \Gamma_{lh}^i &= \frac{1}{2} g^{im} [\partial_l(g_{mh}) + \partial_h(g_{lm}) - \partial_m(g_{lh})], \\ \Gamma_{jl}^h &= \frac{1}{2} g^{hm} [\partial_j(g_{ml}) + \partial_l(g_{jm}) - \partial_m(g_{jl})], \\ \Gamma_{ih}^i &= \frac{1}{2} g^{im} [\partial_i(g_{mh}) + \partial_h(g_{im}) - \partial_m(g_{ih})], \end{aligned}$$

onde foi usada a expressão apresentada na Eq. 4.13. Em conclusão e baseados nos cálculos feito acima temos que o escalar de curvatura intrínseco é

$$\begin{aligned} R &= -\frac{(1 - a)}{a} \partial_i [n^i \partial_j (n^j) + n^j \partial_j (n^i)] + \frac{(1 - a)^2}{2a^2} g_{jk} \partial^i (n^j) \partial_i (n^k) \\ &\quad - \frac{(1 - a)^2}{2a^2} \partial_i (n^j) \partial_j (n^i) - \frac{(1 - a)^2}{2a^2} n^i n^j g_{kl} \partial_i (n^k) \partial_j (n^l). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Reescrevendo numa notação vetorial, temos que

$$R = \frac{(-1 + a)^2}{2} a^2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{(-1 + a)}{a} \nabla \cdot (\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})) - (-1 + a) a^2 \nabla \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}). \quad (4.28)$$

As operações feita acima são devidamente mostradas em [71]. A expressão exibida em R possuem três termos em notação vetorial que são iguais aos mostrados na literatura para a energia livre de Frank, eles são chamados de *twist*, *splay-bend* e *sadle-splay*.

Os coeficientes elásticos que aparecem em R deduzem de forma direta, que enquanto não existam defeitos topológicos no sistema os termos *twist*, *splay-bend* e *saddle-splay* serão os associados à curvatura intrínseca. O fato de exibir os termos *twist*, *splay-bend* e *saddle-splay* na textura da amostra, explica que normalmente não todas as superfícies que sofrem uma distorção possuem curvatura intrínseca não nula. Esta análise será baseada em um argumento puramente geométrico do Theorema Egregium, mostrando como esse mesmo resultado é aplicado no contexto dos cristais líquidos nemáticos. O objetivo é confirmar que os coeficientes elásticos *splay* e *bend* do diretor tridimensional correspondem com dois exemplos clássicos de superfícies desenvolvíveis² com curvatura nula. Nosso primeiro exemplo é apresentado na Fig. 16. A fig 16 (a) resalta um cone tridimensional com setas que frequentemente possuem uma configuração do diretor nemático da forma $(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \neq 0$. Na fig 16 (b) detalha que o cone tridimensional da fig 16 (a) pode ser construído por folhas cônicas bidimensionais que são do tipo apresentado na fig 16 (c). Portanto, mostramos um cone planar com curvatura intrínseca nula, $R = 0$.

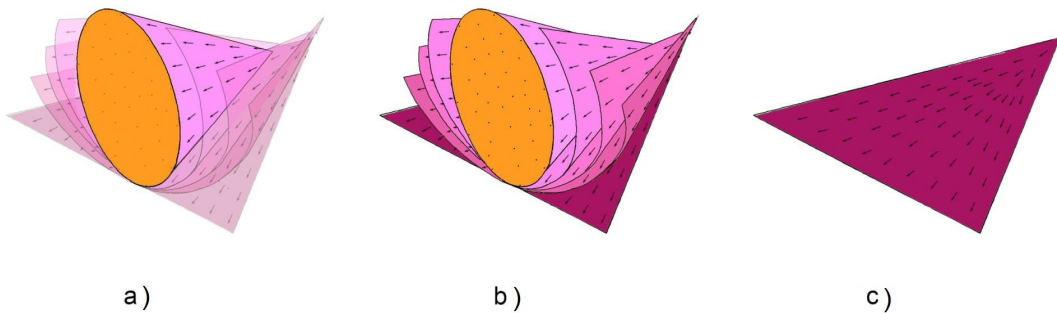


Figura 16 – Superposição de folhas cônicas bidimensionais, onde cada folhas cônicas pode ser desdobrada tendo como resultado final um cone plano com $R = 0$ e $F_e \neq 0$. A Fig. (a) mostra um cone com uma configuração do diretor *splay* $(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \neq 0$ [6], é uma superfície desenvolvível [60, 61] tendo, portanto, uma curvatura gaussiana nula.

De acordo com o Theorema Egregium, as seqüências que atuam da fig 16 (a) até a fig 16 (c) não mudam a curvatura intrínseca nula dessas três figuras. Como esta configuração é um exemplo clássico de um termo *splay*, então temos aqui um exemplo de uma configuração no qual $R = 0$ e $F_e \neq 0$.

Da mesma forma acontece com a Fig. 17, primeiramente, mostramos na fig 17 (a) um cilindro com uma configuração nemática no qual o termo de curvatura $(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \neq 0$ é não nulo. Neste caso, temos o mesmo exemplo apresentado acima, onde mostramos o cone com uma configuração *splay* que pode ser tratado da mesma maneira que o cilindro. Desta forma, temos que a configuração nemática final é uma configuração planar para

² Uma superfície desenvolvível é uma superfície suave com uma curvatura intrínseca zero. Isso é uma superfície que pode ser achatada em um plano sem distorção.

a qual $R = 0$. Portanto, as deformações elásticas *bend* de energia livre de curvatura intrínseca também tem $R = 0$.

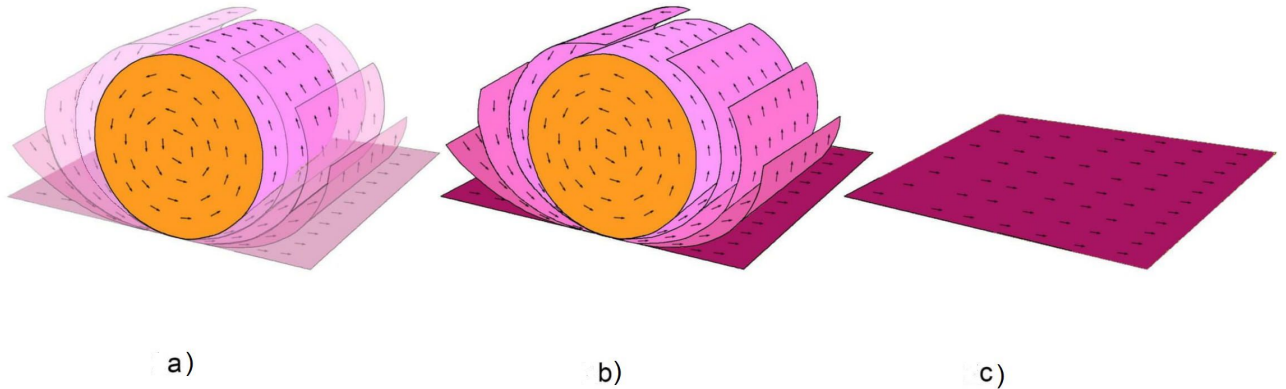


Figura 17 – Superposição de folhas cônicas bidimensionais, onde cada folhas cônicas pode ser desdobrada tendo como resultado final um cilindro plano com $R = 0$ e $F_e \neq 0$. A fig (a) mostra um cilindro com uma configuração do diretor *bend* $(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \neq 0$ [6], é uma superfície desenvolvível [60,61] tendo, portanto, uma curvatura gaussiana nula.

Agora o ultimo argumento a expor é dado pela expressão explícita de R com $\partial_r(a) \neq 0$. Nos cálculos [71] os termos que apareceram na curvatura intrínseca são

$$\begin{aligned}
 R = & \frac{(1-a)^2}{2} a^2 (\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{(1-a)}{a} \nabla \cdot (\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})) - (1-a) a^2 \nabla \cdot (\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})) \\
 & + \frac{1}{a} (\nabla^2 a) + \frac{1}{a^2} \nabla \cdot (\mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot (\nabla a))) - (\mathbf{n} \times (\nabla a))^2 - \frac{3a+4}{2a^3} (\mathbf{n} \cdot (\nabla a))^2 \\
 & + \frac{1}{a^2} (\mathbf{n} \cdot (\nabla a)) (\nabla \cdot \mathbf{n}) + a(1-2a) (\nabla a) (\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})), \tag{4.29}
 \end{aligned}$$

A finalidade deste último argumento é mostrar a expressão em sua totalidade e expor que os termos k_{11} e k_{33} não estão presentes na curvatura intrínseca R , mesmo se assumimos ou não a variável a como um parâmetro constante e como também deve-se notar que os termos que predominam em sua totalidade são k_{22} , k_{13} e k_{24} . Uma das seguintes considerações é notar que enquanto $R \neq 0$ então obrigatoriamente $F_e \neq 0$, isto é plausivelmente correto pela forma que expõe a Eq. 4.28, portanto, numa amostra liquido-cristalina nemática com curvatura intrínseca não nula, deve apresentar uma energia livre não nula também no sistema. Neste sentido, mostramos a validade da expressão apresentada na Eq. 2.7, como também as contribuições que surgem das constantes *twist*, *splay-bend* e *saddle-splay* para a energia livre.

Usando as Eq. 2.7 e 4.1 deduzimos k_{22}

$$k_{22} = \alpha (a - 1)^2 a^2, \quad (4.30)$$

a saber que k_{24}

$$\begin{aligned} k_{24} &= \alpha (a - 1) a^2 - k_{22}, \\ &= \alpha (a - 1) a^2 (1 - (a - 1)), \\ &= \alpha (a - 1) (2 - a) a^2, \end{aligned} \quad (4.31)$$

e por ultimo k_{13}

$$\begin{aligned} k_{13} &= \alpha \frac{(a - 1)}{a} + k_{22} + k_{24}, \\ &= \alpha (a - 1) a^2 \left[\frac{1}{a^3} + (a - 1) + (2 - a) \right], \\ &= \alpha \frac{(a - 1) (1 + a^3)}{a}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Portanto,

$$\frac{k_{13}}{k_{22}} = \frac{(1 + a^3)}{(a - 1) a^3}, \quad \frac{k_{24}}{k_{22}} = \frac{(2 - a)}{(a - 1)}, \quad \frac{k_{24}}{k_{13}} = \frac{(2 - a) a^3}{(1 + a^3)}. \quad (4.33)$$

Note que há uma diferença importante nos conceitos entre a expressão da curvatura intrínseca e a equivalente à energia elástica livre. A análise conceitual no caso da energia livre, é que as contribuições das constantes elásticas *splay-bend* e *saddle-splay* na densidade de energia livre é que essa função pode ser integrada, removida efetivamente do volume e desta forma ser considerado como um efeito nas bordas da superfície do material. Agora essas relações apresentadas significam que existe um vínculo direto entre as bordas da superfície com a geometria local, contribuindo com a curvatura intrínseca do sistema.

Como conclusão mostramos que a energia livre F_e pode ser entendida como uma função na qual as configurações elásticas do diretor estão distribuídas de alguma forma na curvatura intrínseca R e em G da Eq. 4.1 da amostra nemática. Na sequência, como sabemos F_e não é um conceito estritamente geométrico como R , mas demonstramos que alguns deformações do diretor se relacionam diretamente com R na geometria local. Sabemos que k_{11} e k_{33} não aparecem na curvatura intrínseca R e será objeto de estudo no próximo capítulo. Para terminar, só será calculado apenas as contribuições no volume para k_{13} e k_{24} , lembrando que R é um conceito local e esses termos fornecem contribuições no volume para a curvatura intrínseca, sendo assim F_e um conceito global.

5 INVARIANTES GEOMÉTRICOS NEMÁTICOS

5.1 Curvatura Extrínseca Nemática

Partindo do fato que a energia livre numa amostra nemática é uma quantidade escalar, usaremos elementos matemáticos que são usuais na teoria dos cristais líquidos [6] para calcular invariantes geométricos. Vamos supor que a energia livre é dada por uma soma dupla de uma função de três variáveis $F(r, x, z)$, onde r dá a posição de um ponto na amostra nemática, x mede a distância a partir deste ponto e $z = Q^{ij}(r)Q_{ij}(r+x)$ fornece a interação entre o parâmetro de ordem em r e $r+x$, de modo que

$$F = \int \left[\int F(r, x, Q^{ij}(r)Q_{ij}(r+x)) dx \right] dr, \quad (5.1)$$

onde o parâmetro de ordem Q_{ij} mostra o grau médio de alinhamento das moléculas mesógenas no sistema. De acordo com o exposto, estimamos que o parâmetro de ordem é escrito na sua forma covariante como

$$\begin{aligned} Q_{ij}(n) &= g_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k g_{kk}, \\ &= g_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} (3), \\ &= g_{ij} - \frac{1}{a} g_{ij} + \frac{(1-a)}{a} n_i n_j, \\ &= \frac{(a-1)}{a} (g_{ij} - n_i n_j), \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde foi usada a substituição do termo $\delta_{ij} = \frac{1}{a} [g_{ij} - (1-a)n_i n_j]$. Enquanto que, a expressão correspondente do tensor na notação contravariante é dada por

$$\begin{aligned} Q^{ij}(n) &= g^{ia} g^{jb} Q_{ab}(n), \\ &= \left(1 - \frac{1}{a}\right) (g^{ij} - n^i n^j), \end{aligned} \quad (5.3)$$

Esta energia livre mostrada na Eq. 5.1 depende do produto do parâmetro de ordem Q^{ij} no ponto r com o parâmetro de ordem Q_{ij} no ponto $r+x$, somado sobre x e r . A Fig. 18 exhibe como as moléculas mesógenas estão localizadas no espaço tridimensional do volume da amostra nemática.

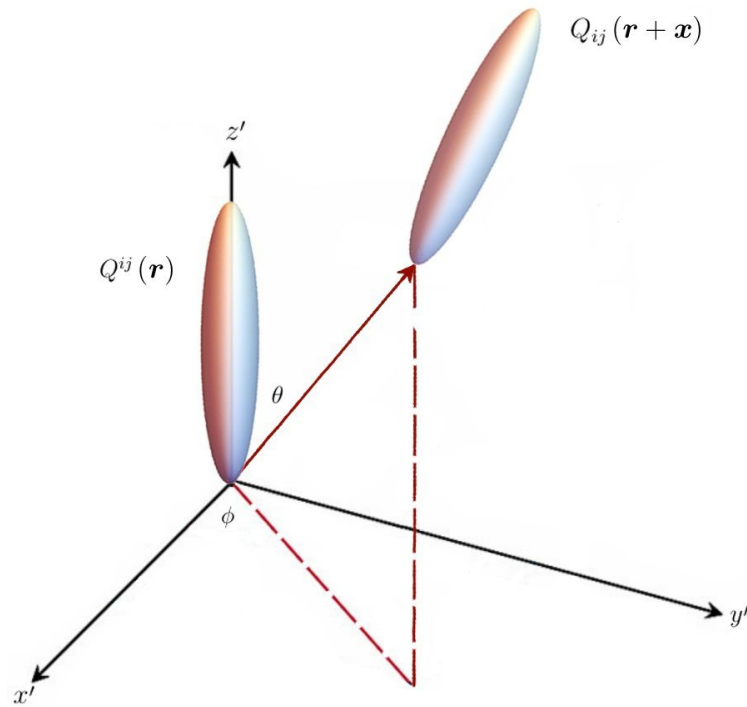


Figura 18 – Interação de duas moléculas na fase liquido-cristalina nemática no nível local.

Considerando que as moléculas elipsoidais nos níveis locais possuem interações formulada em termos de produtos tensoriais do parâmetro de ordem $Q^{ij}(r)Q_{ij}(r+x)$, vamos fazer uma análise supondo que ele desaparece rapidamente à medida que x aumenta, de maneira que possamos fazer

$$Q^{ij}(r)Q_{ij}(r+x) = Q^{ij}(r) \left[Q_{ij}(r) + x^k \partial_k Q_{ij}(r) + \frac{1}{2} x^k x^m (\partial_k \partial_m Q_{ij}(r)) \right]. \quad (5.4)$$

Portanto, fazemos a substituição na Eq. 5.1, de modo que

$$\begin{aligned} F &= \int \left[\int F \left[r, x, Q^{ij}(r)Q_{ij}(r) + Q^{ij}(r)x^k \partial_k Q_{ij}(r) + Q^{ij}(0) \frac{1}{2} x^k x^m (\partial_k \partial_m Q_{ij}(0)) \right] dx \right] dr, \\ &= \int \left[\int F(r, x, 0) dx \right] dr + \int \int \left[x^k Q^{ij} \partial_k Q_{ij} + \frac{1}{2} x^k x^m Q^{ij} (\partial_k \partial_m Q_{ij}) \right] F'(r, x) dx dr + \\ &\quad \frac{1}{2} \int \int \left[x^k Q^{ij} \partial_k Q_{ij} + \frac{1}{2} x^k x^m Q^{ij} (\partial_k \partial_m Q_{ij}) \right]^2 F''(r, x) dx dr + \dots \end{aligned} \quad (5.5)$$

onde avaliamos o parâmetro de ordem em um ponto no volume da amostra com valor inicial zero e os $'$ refere-se às derivadas da função na série. A fim de simplificar os cálculos utilizamos,

$$\begin{aligned}
F &= \int \left[\int F(r, x, Q^{ij}(r) Q_{ij}(r+x)) dx \right] dr, \\
&= \int f dr.
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Calculando para f , temos

$$\begin{aligned}
f &= \int F(r, x, Q^{ij}(r) Q_{ij}(r+x)) dx, \\
&= \int F(r, x, 0) dx + \int [x^k Q^{ij} \partial_k Q_{ij}] F'(r, x, 0) dx + \frac{1}{2} \int [x^k x^m Q^{ij} (\partial_k \partial_m Q_{ij})] \\
&\quad F'(r, x, 0) dx + \frac{1}{2} \int [(x^k Q^{ij} \partial_k Q_{ij}) (x^m Q^{op} \partial_m Q_{op})] F''(r, x, 0) dx + \dots \\
&= \int F(r, x, 0) dx + \frac{1}{2} \int [(x^k x^m Q^{ij} (\partial_k \partial_m Q_{ij})) F'(r, x, 0) + x^k x^m (Q^{ij} \partial_k Q_{ij}) \\
&\quad (Q^{op} \partial_m Q_{op}) F''(r, x, 0)] dx + \dots
\end{aligned} \tag{5.7}$$

onde foi utilizado $\int x^k Q^{ij} \partial_k Q_{ij} F'(r, x, 0) dx \approx 0$, porque a integral é ímpar e não tem interação no volume da amostra. Agora da Eq. 5.7 podemos reescreve o termo $x^k x^m Q^{ij} (\partial_k \partial_m Q_{ij})$ como

$$x^k x^m Q^{ij} (\partial_k \partial_m Q_{ij}) = x^k x^m Q^{ij} \partial_k (\partial_m Q_{ij}),$$

então

$$\begin{aligned}
x^k x^m Q^{ij} \partial_k (\partial_m Q_{ij}) &= \partial_k (x^k x^m Q^{ij} \partial_m (Q_{ij})) - \partial_m (Q_{ij}) \partial_k (x^k x^m Q^{ij}), \\
&= \partial_k (x^k x^m Q^{ij} \partial_m (Q_{ij})) - x^m Q^{ij} \partial_m (Q_{ij}) \partial_k (x^k) - x^k Q^{ij} \partial_m (Q_{ij}) \partial_k (x^m) \\
&\quad - x^k x^m \partial_m (Q_{ij}) \partial_k (Q^{ij}), \\
&= \partial_k (x^k x^m Q^{ij} \partial_m (Q_{ij})) - x^k x^m \partial_m (Q_{ij}) \partial_k (Q^{ij}),
\end{aligned} \tag{5.8}$$

Os cálculos anteriores foram reduzidas devido que expressões $\partial_k(x^k)$ e $\partial_k(x^m)$, são derivadas direcionais. Portanto, podemos substituir os termos resultantes da Eq. 5.8 na energia livre da Eq. 5.7 da seguinte forma

$$\begin{aligned}
f &= \int F(x) dx + \frac{1}{2} \int [x^k x^m Q^{ij} (\partial_k \partial_m Q_{ij}) F'(x) + x^k x^m (Q^{ij} \partial_k Q_{ij}) (Q^{op} \partial_m Q_{op}) F''(x)] dx + \dots \\
&= \int F(x) dx + \frac{1}{2} \int [\partial_k (x^k x^m Q^{ij} \partial_m (Q_{ij})) F'(x) - x^k x^m \partial_m (Q_{ij}) \partial_k (Q^{ij}) F'(x) + \\
&\quad x^k x^m (Q^{ij} \partial_k Q_{ij}) (Q^{op} \partial_m Q_{op}) F''(x)] dx + \dots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int F(x)dx + \frac{1}{2} \int \partial_k (x^k x^m Q^{ij} \partial_m(Q_{ij})) F'(x)dx + \frac{1}{2} \int x^k x^m [(Q^{ij} \partial_k Q_{ij}) (Q^{op} \partial_m Q_{op}) \\
&\quad F''(x) - \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) F'(x)] dx + \dots
\end{aligned} \tag{5.9}$$

de acordo com a definição de isotropia e anisotropia, temos que

$$\begin{aligned}
Q^{ij} \partial_k(Q_{ij}) &= \left[\left(1 - \frac{1}{a}\right) (g^{ij} - n^i n^j) \right] \left[\frac{1}{a} (g_{ij} - n_i n_j) \partial_k(a) + (1-a) \partial_k(n_i n_j) \right], \\
&= \left[\frac{(a-1)}{a^2} \partial_k(a) \right] (g^{ij} - n^i n^j) (g_{ij} - n_i n_j) + \left[\frac{(a-1)^2}{a} \right] \\
&\quad (g^{ij} - n^i n^j) \partial_k(n_i n_j), \\
&= \frac{2(a-1)}{a^2} \partial_k(a), \\
&= h_k.
\end{aligned} \tag{5.10}$$

Lembrando que a orientação média das moléculas muda à medida que há uma variação na temperatura na amostra, é claro que a nos fornece informações sobre o comportamento do sistema. Substituindo a expressão da Eq. 5.10 na Eq. 5.9, temos como consequência

$$\begin{aligned}
f &= \int F(x)dx + \frac{1}{2} \int \partial_k (x^k x^m h_m) F'(x)dx + \\
&\quad \frac{1}{2} \int x^k x^m [h_k h_m F''(x) - \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) F'(x)] dx + \dots \\
&= \int F(x)dx + \frac{1}{2} \int \partial_k (x^k x^m h_m) F'(x)dx + \\
&\quad \frac{1}{2} \int x^k x^m h_k h_m F''(x)dx - \frac{1}{2} \int x^k x^m \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) F'(x)dx + \dots \\
&= \int F(x)dx - \frac{1}{2} \int x^k x^m \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) F'(x)dx + \dots
\end{aligned} \tag{5.11}$$

quando a é igual em todos os pontos das amostra é considerado uma constante. O produto de dois vetores $x^k x^m$ avaliado na expressão da Eq. 5.11 pode ser representado da seguinte forma [62]

$$x^k x^m = (n \cdot x)^2 g^{km} + \frac{ax^2 - 3a(n \cdot x)^2}{2(a-1)} Q^{km}. \tag{5.12}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
F_e &= -\frac{1}{2} \int x^k x^m \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) F'(x) dx \\
&= -\frac{1}{2} \int \left[(n \cdot x)^2 g^{km} + \frac{ax^2 - 3a(n \cdot x)^2}{2(a-1)} Q^{km} \right] \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) F'(x) dx \\
&= -\frac{1}{2} \int \left[(n \cdot x)^2 F'(x) g^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + \frac{ax^2 - 3a(n \cdot x)^2}{2(a-1)} F'(x) Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) \right] dx \\
&= -\frac{1}{2} \int \left[\mathcal{L}_1 g^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + \mathcal{L}_2 Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) \right] dx
\end{aligned} \tag{5.13}$$

onde $\mathcal{L}_1 = (n \cdot x)^2 F'(x)$ e $\mathcal{L}_2 = \frac{ax^2 - 3a(n \cdot x)^2}{2(a-1)} F'(x)$. Agora usando a expressão da métrica g^{ij} da Eq. 5.3 na Eq. 5.13 obtemos

$$\begin{aligned}
F_e &= -\frac{1}{2} \int \left[\mathcal{L}_1 g^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + \mathcal{L}_2 Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) \right] dx \\
&= -\frac{1}{2} \int \left[\mathcal{L}_1 \left(n^k n^m + \frac{a}{a-1} Q^{km} \right) \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + \mathcal{L}_2 Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) \right] dx \\
&= -\frac{1}{2} \int \left[\mathcal{L}_1 n^k n^m \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + \left(\mathcal{L}_1 \frac{a}{a-1} + \mathcal{L}_2 \right) Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) \right] dx \\
&= -\frac{1}{2} \int \left[\mathcal{Y}_1 n^k n^m \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + \mathcal{Y}_2 Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) \right] dx
\end{aligned} \tag{5.14}$$

das variáveis \mathcal{Y}_1 e \mathcal{Y}_2 , sabemos que

$$\mathcal{Y}_1 = \mathcal{L}_1 = (n \cdot x)^2 F'(x), \tag{5.15}$$

e

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}_2 &= \mathcal{L}_1 \frac{a}{a-1} + \mathcal{L}_2, \\
&= \frac{a}{a-1} (n \cdot x)^2 F'(x) + \frac{ax^2 - 3a(n \cdot x)^2}{2(a-1)} F'(x), \\
&= \left[\frac{2a}{2(a-1)} (n \cdot x)^2 + \frac{ax^2 - 3a(n \cdot x)^2}{2(a-1)} \right] F'(x), \\
&= \frac{1}{2(a-1)} \left[2a(n \cdot x)^2 + ax^2 - 3a(n \cdot x)^2 \right] F'(x), \\
&= \frac{a}{2(a-1)} \left[x^2 - (n \cdot x)^2 \right] F'(x).
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Reescrevendo a Eq. 5.14, temos

$$\begin{aligned}
F_e &= -\frac{1}{2} \int \mathcal{Y}_1 \left(n^k n^m \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) \right) dx - \\
&\quad \frac{1}{2} \int (\mathcal{Y}_2 - \mathcal{Y}_1) Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) dx \\
&= -\frac{1}{2} \left(\int \mathcal{Y}_1 \mathcal{T}_1 dx + \int (\mathcal{Y}_2 - \mathcal{Y}_1) \mathcal{T}_2 dx \right) + ..
\end{aligned} \tag{5.17}$$

onde

$$\mathcal{T}_1 = n^k n^m \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}) + Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}), \tag{5.18}$$

e

$$\mathcal{T}_2 = Q^{km} \partial_m(Q_{ij}) \partial_k(Q^{ij}). \tag{5.19}$$

As expressões para \mathcal{T}_1 e \mathcal{T}_2 na energia livre de Frank, mostra as iterações das deformações dos parâmetros de ordem no *bulk* da amostra nemática. Para calcular $\partial_k(Q_{ij})$ começamos da definição da Eq. 5.2 como segue

$$\begin{aligned}
\partial_k(g_{ij}) &= \partial_k \left[\frac{a}{(a-1)} Q_{ij} + n_i n_j \right], \\
&= -\frac{\partial_k(a)}{(a-1)^2} Q_{ij} + \frac{a}{a-1} \partial_k(Q_{ij}) + \partial_k(n_i n_j), \\
&= \frac{\partial_k(a)}{a-1} Q_{ij} + (1-a) \partial_k(n_i n_j),
\end{aligned} \tag{5.20}$$

para a derivada do tensor métrico na sua forma contravariante foi usada a Eq. 5.3. Em consequência, os cálculos para \mathcal{T}_1 e \mathcal{T}_2 são da forma

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_1 &= -\frac{2}{a^3} n^k n^m \partial_k(a) \partial_m(a) + \frac{2}{a^3} (1-a) g^{km} \partial_k(a) \partial_m(a) + \\
&\quad 2g^{io} \left[-\frac{(a-1)^2}{a} n^k n^m + \left(-\frac{(a-1)^3}{a} \right) g^{km} \right] \partial_k(n_o) \partial_m(n_i),
\end{aligned} \tag{5.21}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_2 = & \left[\frac{1}{(a-1)^2} - \frac{1}{a(a-1)^2} \right] n^k n^m g^{io} g^{jp} Q_{ij} Q_{op} \partial_k (a) \partial_m (a) + \\
& \left[-\frac{1}{(a-1)^2} + \frac{1}{a(a-1)^2} \right] g^{io} g^{jp} g^{km} Q_{ij} Q_{op} \partial_k (a) \partial_m (a) + \\
& \left[\left(6 - \frac{2}{a} - 6a + 2a^2 \right) n^k n^m g^{io} + \left(-6 + \frac{2}{a} + 6a - 2a^2 \right) g^{io} g^{km} \right] \partial_k (n_o) \partial_m (n_i),
\end{aligned} \tag{5.22}$$

lembrado que $\partial_k (g_{ij}) = \partial_k (Q_{ij})$. Reescrevendo em uma notação vetorial para a energia livre de Frank

$$\begin{aligned}
F_e = & -\frac{2(a-1)^2}{a} \left[(a-1) (\mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2) \left[(\nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{a^2} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \right] + \right. \\
& \left. (\mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2 - a\mathcal{Y}_2) (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right],
\end{aligned} \tag{5.23}$$

porém

$$(\nabla \times \mathbf{n})^2 = (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2.$$

Portanto

$$\begin{aligned}
F_e = & -\frac{2(a-1)^3}{a^3} (\mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2) (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{2(a-1)^3}{a} (\mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2) (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 - \\
& 2(a-1)^2 \mathcal{Y}_1 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2.
\end{aligned} \tag{5.24}$$

Esta expressão para a energia livre de Frank apresenta três termos que formalmente estão definidos como as componentes de deformação elástica, especificamente são chamados de *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente. A configuração do diretor para os termos *splay* e *bend*, são uma consequência direta que o sistema experimenta defeitos topológicos, veja os exemplos apresentados nas Fig. 16 e 17, no qual para o cone teria um defeito topológico no vórtice ou também chamado defeito no ponto. Enquanto, o defeito topológico do cilindro se encontra ao longo de seu eixo, esse tipo de singularidade é denominado defeito de linha. Como resultado, as expressões k_{11} , k_{22} e k_{33} são as responsáveis em contribuir para a curvatura extrínseca G , levando em conta que as iterações das deformações de Q_{ij} acontecem no *bulk* na amostra nemática. E em concordância, poderíamos pensar que a

ausência dos termos k_{13} e k_{24} , é porque sua influência está nas bordas da superfície da amostra como já tínhamos discutido para o caso da curvatura intrínseca R . Além disso, a expressão mostrada na Eq. 5.24 corresponde à mostrada na Eq. 2.7, como também as contribuições que surgem das constantes *splay*, *twist* e *bend* para a energia livre. Usando as Eq. 2.7 e Eq. 5.24 deduzimos k_{11}

$$k_{11} = -\frac{4(a-1)^3}{a^3} (\mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2), \quad (5.25)$$

a saber que k_{22}

$$k_{22} = -\frac{4(a-1)^3}{a} (\mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2), \quad (5.26)$$

e por ultimo k_{33}

$$k_{33} = -4(a-1)^2 \mathcal{Y}_1, \quad (5.27)$$

De acordo com a análise feita em R , nós podemos concluir que o resultado para os coeficientes elásticos encontrados *splay* e *bend*, além de ser contribuições que estão relacionadas com a densidade de energia livre elas mostram também os tipos de deformações que atuam no *bulk* da amostra devido às iterações dos parâmetros de ordem nas vizinhanças de cada uma das moléculas mesógenas no volume. Sabe-se que o conceito de curvatura na amostra é um efeito geométrico local que envolve características extrínsecas e intrínsecas. Portanto, as quantidades mostradas em k_{11} e k_{33} podem ser entendidas como um vínculo direto com a curvatura extrínseca G . Das definições expostas nas Eq. 4.30 e 5.26 sabemos que

$$\mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2 = -\frac{\alpha a^3}{4(a-1)}. \quad (5.28)$$

O resultado mostrado na Eq. 5.28 é muito interessante para nosso estudo, note que existe uma ligação muito importante nos dois tipos de curvaturas através de o coeficiente elástico *twist*, o que significa que enquanto houver uma dobra na superfície da amostra é o termo k_{22} que fornecerá informações sobre a geometria global do sistema, bem como as bordas da superfície e o volume da mesma.

6 CONCLUSÃO

A análise do resultado teórico obtido para os invariantes geométricos da fase nemática e o cálculo da elasticidade, nos leva a duas conclusões relevantes.

A primeira é que, mostramos um modelo para a energia livre em que as configurações elásticas do diretor estão ligadas a dois tipos de curvaturas R e G que determinam a geometria da amostra. Da análise anterior, demonstramos que efetivamente F_e é um conceito global a diferença de R que é estritamente geométrico, como também mostramos que as deformações *splay-bend* e *sadle-splay* estão associadas diretamente ao R .

Uma segunda conclusão é que foi encontrada uma interpretação geométrica nas constantes de deformação elástica *splay* e *bend*. A análise dessas texturas nemáticas na amostra permitiu, desde o ponto de vista geométrico, estabelecer uma relação existente com a curvatura extrínseca G . Demonstramos teoricamente que a energia livre em uma amostra de cristal líquido nemático pode ser calculada através do estudo das iterações nas deformações dos parâmetros de ordem nas moléculas que estão contida no *bulk*. Atribuímos a causa de mudanças ao diretor tridimensional que varia instantaneamente na vizinhança no nível local na superfície do volume, destacando-se desta forma que não existem contribuições produzidas especificamente nas bordas. A presente proposta mostra que a métrica pode ser escrita como uma soma de duas matrizes $g_{ij} = \delta_{ij} + Q_{ij}$, ressaltando que o parâmetro δ_{ij} indica a matriz unitária, e descreve a parte isotrópica de g_{ij} . Enquanto, Q_{ij} esta definida como a matriz de deformação. Em resumo, é a deformação da isotropia no sistema.

Uma observação importante neste trabalho é o termo apresentado na Eq. 5.28, o qual define um vínculo direto entre as curvaturas G e R na geometria da superfície da amostra nemática. O coeficiente de deformação elástico *twist* é o termo que conceitualmente proporciona a informação das propriedades extrínseca e intrínseca das superfícies tridimensionais do cone e o cilindro, que são necessários para conhecer a sua influência no sistema e ajudando assim na interpretação da geometria total.

Finalmente, pode-se dizer que o modelo apresentado neste trabalho verifica o papel essencial que estabelece a energia livre de Frank, ao mostrar que apesar de ser um conceito mais global que geométrico nos proporciona ajuda em entender como são os comportamentos das deformações elásticas no volume de uma amostra de cristal líquido nemático.

REFERÊNCIAS

- [1] C. W. Oseen, *Beiträge zur theorie der anisotropen flüssigkeiten*. *Arkiv För Matematik*, Astronomi Och Fysik 19A(part 9), 119 (1925).
- [2] C. W. Oseen, *The theory of liquid crystals*, *Trans. Faraday Soc.* 29, 883899 (1933).
- [3] H. Zocher, *Über die einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer kräfte auf mesophasen*, *Physik. Zietschr.* 28, 790-796 (1927).
- [4] H. Zocher, *The effect of a magnetic field on the nematic state*, *Trans. Faraday Soc.* 29, 945-957 (1933).
- [5] G. Friedel, *Les états mésomorphes de la matière*, *Ann. Phys. (Paris)* 18, 273-474 (1922).
- [6] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [7] M. Simões, F. S. Alves and A. J. Palangana, *Geometry of nematic liquid crystals under shearing flow*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 388(17), 3307-3314 (2009).
- [8] M. Simões and M. Pazetti *Liquid-crystals cosmology*, *EPL (Europhysics Letters)*, (2010).
- [9] D. Baalss and S. Hess, *Nonequilibrium molecular-dynamics studies on the anisotropic viscosity of perfectly aligned nematic liquid crystals*, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986).
- [10] D. Baalss, S. Hess and Z. Naturforsch, *The viscosity coefficients of oriented nematic and nematic discotic liquid crystals; affine transformation model*, *Zeitschrift für Naturforschung A* 43.7 (1988).
- [11] H. Sollich, D. Baalss and S. Hess, *Anisotropy of the viscosity of a nematic discotic liquid crystal via non-equilibrium molecular dynamics*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (1989).
- [12] S. Hess, J. F. Scwarzl and D. Baalss, *Anisotropy of the viscosity of nematic liquid crystals and of oriented ferro-fluids via nonequilibrium molecular dynamics*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, (1990).
- [13] H. Ehrentraut and S. Hess, *Siegfried. Viscosity coefficients of partially aligned nematic and nematic discotic liquid crystals*, *Phys. Rev. E* 51 (1995).

- [14] C. Mostajeran, *Curvature generation in nematic surfaces*, Phys. Rev. E 91, 62405. (2015).
- [15] J. Nehring, and A. Saupe, *On the elastic theory of uniaxial liquid crystals*, The Journal of Chemical Physics, 54, (1971).
- [16] J. Nehring, and A. Saupe, *Calculation of the elastic constants of nematic liquid crystals*, 56, (1972).
- [17] M. Simões, W. Bertolino and T. Davinçy, *Curvature of the elastic deformations in a nematic sample*, The European Physical Journal E, 42(5), 59, (2019).
- [18] J. M. Ball, *Liquid crystals and their defects*, Mathematical Thermodynamics of Complex Fluids. Springer, Cham, (2017).
- [19] A. Ciferri, *Polymer liquid crystals*, Elsevier, (2012).
- [20] B. Bahadur and M. Tilton, *Liquid crystals: applications and uses*, volume 3. World Scientific, (1992).
- [21] I. C. Khoo, *Liquid crystals: physical properties and nonlinear optical phenomena*, John Wiley and Sons, (2007).
- [22] A. Ciferri, *Polymer liquid crystals*, Elsevier, (2012).
- [23] G. H. Brown and W. G. Shaw, *The mesomorphic state-liquid crystals*. Chemical reviews, (1957).
- [24] C. Tai-Shung, *Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-film Poly Chara Blends*, CRC Press, (2001).
- [25] Y. Deng-Ke, *Fundamentals of liquid crystal devices*, John Wiley & Sons, (2014).
- [26] C. B. Zelinschi, C. F. Dascalu, S. Bota-Condurache and D.O. Dorohoi, *The Annals of the Dunarea de Jos*, University of Galati, Fascicle II, (2009).
- [27] I. Dumitrascu, L. Dumitrascu and D. O. Dorohoi, *The influence of the external electric field on the birefringence of nematic liquid crystal layers*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, (2006).
- [28] C. F. Dascalu, B. C. Zelinschi and D. O. Dorohoi, *Cauchy formula applied to determine the birefringence dispersion of N-(methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA) liquid crystal layer*, Rev. Chim 62.7 (2011).
- [29] T. Hanemann, W. Haase, I. Svoboda, and H. Fuess, *Crystal structure of 4-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB)*, Liquid Crystals, (1995).

- [30] G. W. Gray, *Reminiscences from a life with liquid crystals*. Liquid crystals, (1998).
- [31] S. T. Wu, D. K. Yang, *Reflective Liquid Crystal Displays*, Wiley: New York, (2001).
- [32] M. H. Godinho, A. F. Martins and J. L. Figueirinhas *Novel PDLC type display based on cellulose derivatives*, Liquid Crystals 20.3, (1996).
- [33] A. R. E. Brás, T. Casimiro, J. Caldeira and A. Aguiar-Ricardo *Solubility of the Nematic Liquid Crystal E7 in Supercritical Carbon Dioxide*, Journal of Chemical and Engineering Data, (2005).
- [34] B. Wunderlich, M. Möller, J. Grebowicz & H. Baur *Conformational motion and disorder in low and high molecular mass crystals*, (1988).
- [35] J. M. Ball, *Liquid crystals and their defects*, Mathematical Thermodynamics of Complex Fluids. Springer, Cham, (2017).
- [36] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva and K. A. Suresh, *Liquid crystals of disc-like molecules*, pramana, (1977).
- [37] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. Cambridge University Press, Londres, (1992).
- [38] A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals, Phase Transitions and Structural Properties*, Monographs on Physics and Chemistry of Materials 62, Oxford Science Publications, Oxford University Press (2005).
- [39] T. Sluckin, *Fluidos Fora da Lei, A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*, (2006).
- [40] O. Lehmann, *Über fließende krystalle*, Zeitschrift für physikalische Chemie, (1889).
- [41] G. Pezl, S. Diele and W. Weissflog, *Bananashaped compounds a new field of liquid crystals*, Advanced materials, (1999).
- [42] D. Andrienko, *Introduction to liquid crystals*, Journal of Molecular Liquids, (2018).
- [43] P. Biscari, M. C. Calderer and E. M. Terentjev, *Landaude Gennes theory of isotropicnematic-smectic liquid crystal transitions*, Phys. Rev. E, 75 (2007).
- [44] I. W. Stewart, *Continuum theory for liquid crystals*, Handbook of Liquid Crystals. Wiley-VCH, 79-114, (2014).
- [45] F. C. Frank, *I. liquid crystals. On the theory of liquid crystals*, Discussions of the Faraday Society, 25, 19-28, (1958).

- [46] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [47] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*, CRC press, (2005).
- [48] G.P. Crawford, D.W. Allender and J.W. Doane, *Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities*, Phys. Rev. A 45, 8693 (1992).
- [49] G. Barbero and G. Durand, *Splay-bend curvature and temperature-induced surface transitions in nematic liquid crystals*, Phys. Rev. E 48, 1942 (1993).
- [50] I. O. Serrano, *Simulación de dispositivos ópticos de cristal líquido. Análisis de la propagación lateral en el régimen lineal y en el no lineal*, Doctoral dissertation, (2012).
- [51] H. S. Chase, *Fundamental forms of surfaces and the Gauss-Bonnet theorem*, University of Chicago, Chicago, IL, (2012).
- [52] M. Umehara and K. Yamada, *Differential geometry of curves and surfaces*, World Scientific Publishing Company, (2017).
- [53] P. M. do Carmo *Differential geometry of curves and surfaces.*, (1976).
- [54] T. F. Banchoff and S. T. Lovett, *Differential geometry of curves and surfaces*, AK Peters/CRC Press, (2010).
- [55] C. Alexander and S. Akhmametyeva, *The Shape Metric for Clustering Algorithms*, arXiv preprint arXiv:1707.08524, (2017).
- [56] K. Tapp, *Differential Geometry of curves and surfaces*, Springer, (2016).
- [57] M. Simões, W. Bertolino and T. Davinco, *Director curvature and elastic free energy at a nematic sample*, Jornal (2019).
- [58] G. V. Ivancevic, T. T. Ivancevic, *Applied Differential Geometry, A Modern Introduction* (2007).
- [59] S. M. Carroll, *An introduction to general relativity*, Spacetime and Geometry, (2004).
- [60] D. Hilbert and S. Cohn-Vossen, *Geometry and the Imagination (2nd ed.)*, New York: Chelsea, ISBN 978-0-8284-1087-8, (1952).
- [61] B. F. Schutz, *Geometrical methods of mathematical physics*, Cambridge University Press, (1980).

- [62] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An elementary Course on the continuum theory for Nematic liquid crystals*, World Scientific, Singapore, (2001).
- [63] V. A. Usol'tseva and I. G. Chistyakov *Chemical Characteristics, Structure, and Properties of Liquid Crystal*, Russian Chemical Reviews, 32, 9, (1963).
- [64] G. Solladié and R. G. Zimmermann, *Liquid Crystals: A Tool for Studies on Chirality*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 23, (1984).
- [65] G. Meier, E. Sackmann and J.G. Grabmaier, *Applications of Liquid Crystals*, Springer Science and Business Media, (2012).
- [66] K. Young-Ki, B. Senyuk and O. D. Lavrentovich, *Molecular reorientation of a nematic liquid crystal by thermal expansion*, Nature, 3, (2012).
- [67] A. Mouquinho, M. Saavedra, A. Maiau, K. Petrova, M. T. Barros, J. l. Figueirinhas and J. Sotomayor, *Films Based on New Methacrylate Monomers: Synthesis, Characterisation and Electro-Optical Properties*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, Taylor and Francis, (2011).
- [68] M. A. Siddiqui, Z. Uddin and S. N. Shah, *Surface Behavior and Thickness Measurement of Free Standing Thin Film of Liquid Crystal Compound Biphenyl (E7)*, Journal of Basic and Applied Sciences, 12, (2016).
- [69] A. L. Muñoz, *Liquid Crystal Dynamics: Defects, Walls and Gels*, Cuvillier Verlag,(2005).
- [70] E. P. Raynes, RjA. Tough and K. A. Davies, *Voltage Dependence of the Capacitance of a Twisted Nematic Liquid Crystal Layer*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 56, (1979).
- [71] <https://sites.google.com/site/nematiccurvature/curvature.pdf>

Apêndices

APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS

Curvature of the elastic deformations in a nematic sample

M. Simões^a, W. Bertolino, and T. Davincny

Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, Campus Universitário, 86051-990 - Londrina (PR), Brazil

Received 25 June 2018 and Received in final form 11 December 2018

Published online: 16 May 2019

© EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2019

Abstract. In this work we study the geometry of the elastic deformations of the uniaxial nematic liquid crystals at the bulk. We will show that, at this region of the sample, the elastic terms of the free energy can be separated as the sum of two kinds of elastic deformations, the first is proportional to the Gaussian curvature obtained from the director field of a three-dimensional nematic sample and the second is composed by those terms that cannot be expressed as resulting from this curvature. To achieve these results we will construct the metric of an uniaxial nematic sample using the fact that the director gives the direction of the anisotropy of the system. With this approach we will give analytical and geometrical arguments to show that the elastic terms determined by K_{22} , K_{13} and K_{24} are contained in a curvature term, while the terms fixed by the splay elastic term, K_{11} , and the bend elastic term, K_{33} , are not. The novelty here is that while K_{13} and K_{24} do not contribute the bulk elastic energy of a nematic sample, they have an important contribution to the curvature of the system.

1 Introduction

One of the classical problems of Liquid Crystals (LCs) physics is the geometrical characterization of the elastic deformations of the director field in a nematic liquid crystal (NLC) sample [1]. Every LCs textbook reproduces the classical splay, bend and twist elastic deformations [1, 2]. Nevertheless, there are also other two elastic deformations, splay-bend and saddle-splay. But, as their elastic energy can be integrated and considered as surface effects, their geometrical characterization at the bulk seems to be not relevant and all that we found in the literature is the study of their anchoring properties, especially the Oldano-Barbero paradox [3–16]. The aim of this paper is to use the mathematical concept of curvature to give a geometrical characterization to these elastic constants.

If it is assumed that the director variations are small, proportional up to second order to \vec{n} and $\partial\vec{n}$ and satisfy the symmetry $\vec{n} \longleftrightarrow -\vec{n}$, then it is possible to show that the elastic free energy density given by [17–21],

$$F_e = f_0 + \frac{K_{11}}{2} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{22}}{2} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_{13} \nabla \cdot (\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})) - (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}), \quad (1)$$

can be attributed to the director elastic deformation, where K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{13} and K_{24} are the elastic constants quantifying the five kinds of elastic deformations usually found in NLCs, known, respectively, as splay, twist, bend, splay-bend and saddle-splay elastic deformations [16–21], f_0 is an additive constant. Due to the simplicity of the arguments leading to eq. (1) and the importance of the knowledge of F_e , the determination of the elastic constants values was subject to intense research [12, 22–35].

The physical and mathematical fundamentals of this work can be understood when it is realized that there is a profound conceptual connection between LCs anisotropies and a metric space; LCs are anisotropic materials in which the director field \vec{n} gives the direction of the position-dependent anisotropies of the sample and the scalar order parameter S measures the intensity of such anisotropy. Usually, the values assumed by \vec{n} and S are obtained throughout the study of the invariants obtained from the tensorial order parameter Q_{ij} [1]. Nevertheless, there is another possible approach: when a physical measurement is direction dependent we can incorporate this anisotropy in a metric space. In many areas of physics this is the usual approach to deal with anisotropies [36] but it is not frequent in LCs studies. In fact, there are papers on LCs that use the same mathematical tools that we will use here, see for example [37–43]. This use is not done in the name of a sterile mathematical elegance but, mainly, because in using it we can achieve a new comprehension on the physical phenomena of the nematic director configuration and, as

^a e-mail: simoes@uel.br

we will see here, with it we can propose new geometrical properties for the nematic elastic deformations that, otherwise, would remain hidden. For example, approaches similar to the one that will develop here are found on studies of nematics under constrained geometries induced by boundary conditions or by two-dimensional surfaces (2D). We will not impose any of these restrictions here, we will consider three-dimensional (3D) samples without taking into account the restrictions imposed by the container geometry [42, 43]. Furthermore, it must be always remembered that when we pass from 2D to 3D the number of additional terms to be considered is discouragingly huge and the fact that our paper faces this problem is one of the reasons why it is relevant. Of course, some of these constrained problems can be also considered with the approach developed here, this is a scenario that can be further investigated being not our purpose here.

In this paper, instead of starting from a specific microscopic model for the interaction between the LCs grains we will propose that the five terms composing the elastic deformations given in eq. (1) can be divided in two geometrical categories, those that can be expressed as a Gaussian curvature of the three-dimensional surface composing the nematic sample, and those that cannot be expressed as this curvature (now on, the Gaussian curvature will be simply named as curvature). At the LCs literature, the director elastic deformations have been freely associated to the director curvature [44–48] and this cannot be straightforwardly done, elastic deformation is a broad concept that does not need to coincide with the very accurate mathematical concept of curvature [36, 49, 50]. In fact, as we will show in detail below, it is possible to conceive elastic deformed surfaces (see figs. 1 and 2) having a null curvature. Conversely, for all surfaces for which we can attribute a curvature we must attribute an elastic deformation.

It is important to emphasize that we will be talking about a three-dimensional NLC sample and, consequently, the surface whose curvature will be calculated is also three dimensional; thanks to Gauss's Theorema Egregium [49, 50] it is possible to consider the curvature of a three-dimensional surface without considering the higher-dimensional space in which it might be contained. With this approach we will give a geometrical and physical interpretation to the elastic deformations that characterizes the free energy density. That is, we will divide F_e in two portions, one corresponding to the director elastic deformations that can be expressed as a curvature R , and those, now on named as G , that are not contained at R . That is, we will assume that the free energy given in eq. (1) can be written as

$$F_e = \alpha R + G. \quad (2)$$

The aim of this work is to determine those director elastic deformations that can be expressed as a scalar curvature R , in a configuration without topological defects (a continuous director field), in such a way that the contribution of R to the above equation can be determined. Of course, it can be asked, what is the importance of the

curvature R for the LCs physics? The answer is simple and straightforward. R is a scalar under transformation of coordinates [36, 49–51]; it assumes the same value in all coordinate systems. Furthermore, as we will see, it describes elastic deformations and, therefore, it must be a part of the F_e . When the expression obtained with eq. (2) is compared with eq. (1) we will find out that, at the bulk, the values of some elastic constants are geometrically connected by the curvature. Of course, R is not the unique scalar characterizing a nematic material and the form of G in eq. (2) can be determined from them.

2 Fundamentals

In this section we will introduce the mathematical tools that will be used to determine the curvature R of the director elastic deformations, the differential geometry fundamentals leading to the concept of the curvature will not be developed here, they can be found on the vast literature about the subject [36, 49–51]. These formulas are shown below and their application will be straightforward. So, once obtained the metric g_{ij} and its inverse g^{kl} , the connection Γ_{jk}^i will be given by [36, 51]

$$\Gamma_{jk}^i = \frac{1}{2} g^{im} \left(\frac{\partial g_{mk}}{\partial x^j} + \frac{\partial g_{mj}}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial x^m} \right). \quad (3)$$

In this paper, Einstein's sum convention will be adopted. Once we have Γ_{jk}^i , the curvature tensor R_{jkl}^i is given by

$$R_{ijk}^n = \frac{\partial \Gamma_{ij}^n}{\partial r^k} - \frac{\partial \Gamma_{ik}^n}{\partial r^j} + \Gamma_{ij}^m \Gamma_{mk}^n - \Gamma_{ik}^m \Gamma_{mj}^n, \quad (4)$$

which allow us to compute the Ricci tensor R_{ij} ,

$$R_{ij} = R_{ilj}^l, \quad (5)$$

and the scalar curvature,

$$R = g^{ij} R_{ij}. \quad (6)$$

The obtainment of R and its comparison with eq. (1) is one of the aims of this paper. Reading backwardly eq. (6) to eq. (3) we see that the unique requirement to obtain R is to have a metric g_{ij} , the obtainment of this metric is the aim of the next section.

2.1 The metric

The essentially physical requirement of a metric describing a nematic material is that it must describe the uniaxial anisotropy of the physical measurements. To establish such a metric we will use, as usual, the change of coordinates procedure [36, 51]. Nevertheless, as we will show below this change of coordinates must be non-unitary and, as non-unitary transformations do not preserve lengths, we must elucidate its physical meaning under the context of NLCs.

The approach that we will use here starts in 1986 [40] when Baalss and Hess proposed that the anisotropic properties of a nematic liquid could be obtained from those of

an isotropic liquid once we can deform the equipotential lines of the molecules of the isotropic liquid until they assume the form of the equipotential lines of the nematic molecules; Baalss and Hess call such approach “Affine Connection”. It has the form of a linear transformation acting on the mathematical expression of the isotropic properties from which we can obtain the corresponding anisotropic formula for the nematic case [40,52–55]. Essentially, the non-unitary transformation of Baalss and Hess expresses the passage from an isotropic system to a non-isotropic one.

Nevertheless, in the form proposed by Baalss and Hess their model presents an inconvenience, it only works if the nematic sample is homogeneously aligned along the entire sample. In order to overcome this problem, we had proposed [56] that the Affine Connection approach could be also understood as a change of metric acting non-homogeneously at each point on the sample. That is, we demonstrated that the deformation of the equipotential lines can be attained locally by the introduction of a local anisotropic metric and, as consequence, the Affine Connection would correspond to the linear transformation that, acting locally, leads to this metric [56–65]. Therefore, all the process would be equivalent to a non-unitary change of coordinates. But we have to have in mind that the distance that is not preserved is not the real distance that can be measured with a ruler, but the distance from the surface of the molecular equipotential lines to their center, locally, for each molecule. Interesting enough, when we put all these mathematical tools together the net result is that it all happens as we have made a non-unitary change of coordinates that deforms the system: this is the Baalss and Hess principle [40, 52–65].

So, using these ideas, consider a reference system fixed at the laboratory and connects it to a point-dependent reference system whose orientation is such that one of its axes always points to the local anisotropic direction. So, let us consider a non-aligned uniaxial NLC sample whose vectors are simultaneously described in terms of two different orthonormal bases $E^l = \{\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3\}$ and $E^p = \{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$. The first, E^l , corresponds to a non-position-dependent basis of a coordinate system fixed in the laboratory, and E^p corresponds to a position-dependent basis of a coordinate system attached to each point of the sample, satisfying the condition that one of the versors, \vec{e}_1 for example, always coincides with the director at that point, $\vec{e}_1 \equiv \vec{n}$. So, the position dependence of E^p contains the system anisotropy and the metric constructed throughout this transformation of coordinates will reflect this anisotropy. As we have said in the last section, once we have obtained a metric we can deduce a curvature R , which is a scalar under transformation of coordinates [36,51]; it assumes the same value in all coordinate systems being, therefore, a relevant parameter to be investigated in LCs physics.

Let us take an arbitrary vector \vec{A} and consider the change of coordinates A_j^i between these two bases

$$A^i = A_j^i \hat{A}^j, \quad (7)$$

where \hat{A}^j are the components of \vec{A} in the basis E^l and A^i are the components of \vec{A} in the basis E^p . Of course, A_j^i has an inverse \hat{A}_j^i :

$$A_k^i \hat{A}_j^k = \delta_j^i. \quad (8)$$

To further improve our knowledge let us express A_j^i and \hat{A}_j^i in terms of the infinitesimal change of position dr^i and $d\hat{r}^j$,

$$dr^i = \frac{\partial r^i}{\partial \hat{r}^j} d\hat{r}^j, \quad (9)$$

as dr^i is a vector component; we can compare this expression with eq. (7) obtaining

$$A_j^i = \frac{\partial r^i}{\partial \hat{r}^j}, \quad \hat{A}_j^i = \frac{\partial \hat{r}^i}{\partial r^j}. \quad (10)$$

As at each point we can choose three linear independent vectors, we will assume that the nematic sample is locally uniaxial having at each point a local orthonormal coordinate system $\{\vec{n}, \vec{m}, \vec{p}\}$ such that \vec{n} points always to the anisotropic direction. As $\{\vec{n}, \vec{m}, \vec{p}\}$ are orthonormal we have that

$$\delta_j^i = n^i n_j + m^i m_j + p^i p_j, \quad (11)$$

and, at E^l , we would also have

$$\delta_{ij} = n_i n_j + m_i m_j + p_i p_j. \quad (12)$$

Furthermore, we will assume that the uniaxial anisotropy of the system can be expressed throughout the properties of the eigenvalues and eigenvectors of A_j^i ,

$$\begin{aligned} A_j^i n^j &= \lambda^n n^i, \\ A_j^i m^j &= \lambda^\perp m^i, \\ A_j^i p^j &= \lambda^\perp p^i. \end{aligned} \quad (13)$$

That is, A_j^i has only two independent eigenvalues, λ^n and λ^\perp . The direction \vec{n} is fixed by the anisotropy of the experimental data, but there are two other directions, \vec{m} and \vec{p} , that are perpendicular to \vec{n} but, otherwise, indistinguishable. We will show now how we can express our formulas only in terms of \vec{n} .

With a substitution in eq. (13) we see that A_j^i can be written in terms of $\{\vec{n}, \vec{m}, \vec{p}\}$ as

$$A_j^i = \lambda^n n^i n_j + \lambda^\perp (m^i m_j + p^i p_j).$$

Using eq. (11) we have that A_j^i can be written as

$$A_j^i = \lambda^\perp \delta_j^i + (\lambda^n - \lambda^\perp) n^i n_j. \quad (14)$$

With this result we have been able to write A_j^i in terms of \vec{n} , the local direction of the anisotropy. To proceed, we present the inverse of \hat{A}_j^i :

$$\hat{A}_j^i = \frac{1}{\lambda^\perp} \delta_j^i + \left(\frac{1}{\lambda^n} - \frac{1}{\lambda^\perp} \right) n^i n_j, \quad (15)$$

which can be easily obtained.

In a flat surface the infinitesimal distance ds^2 between two points is given by

$$ds^2 = dr^i dr^i. \quad (16)$$

As in a plane surface there is no difference between covariant and contravariant vectors, we write this relation as

$$ds^2 = \delta_{ij} dr^i dr^j \quad (17)$$

where δ_{ij} is the usual delta function. From this relation it follows that in each coordinate system fixed at each point of the sample we will have that

$$ds^2 = \delta_{ij} \frac{\partial r^i}{\partial r^k} \frac{\partial r^j}{\partial r^l} dr^k dr^l, \quad (18)$$

which means that the corresponding metric would be given by

$$g_{ij} = \delta_{ab} \frac{\partial r^a}{\partial r^i} \frac{\partial r^b}{\partial r^j}. \quad (19)$$

To further improve our expression of g_{ij} we use eq. (19) and eq. (15) to obtain

$$g_{ij} = \left(\frac{1}{\lambda^\perp}\right)^2 \delta_{ij} + \left(\left(\frac{1}{\lambda^\parallel}\right)^2 - \left(\frac{1}{\lambda^\perp}\right)^2\right) n_i n_j. \quad (20)$$

Furthermore, when it is imposed that

$$g_{ij} g^{jk} = \delta_i^k \quad (21)$$

and

$$g_{ij} n^i n^j = 1 \quad (22)$$

we will get

$$\begin{aligned} g_{ij} &= a \delta_{ij} + (1-a) n_i n_j, \\ g^{ij} &= \frac{1}{a} \delta^{ij} - \frac{(1-a)}{a} n^i n^j, \end{aligned} \quad (23)$$

where

$$a = \left(\frac{1}{\lambda^\perp}\right)^2. \quad (24)$$

We have deduced the metric that characterizes our system looking for the change of coordinates that transforms an isotropic system into a system with uniaxial anisotropy at each point of the sample. The final result is surprisingly simple: the metric g_{ij} depends on a parameter a and the direction \vec{n} . If $a = 1$ the metric becomes $g_{ij} = \delta_{ij}$ which corresponds to an isotropic medium. Otherwise, when $a \neq 1$ the metric describes an uniaxial anisotropic system characterized by the direction \vec{n} . Consequently, a quantifies the uniaxial anisotropy and \vec{n} gives its direction. It must be also observed that the system is invariant by the change $\vec{n} \longleftrightarrow -\vec{n}$, an essential symmetry of the LCs world.

3 The scalar curvature

With the metric tensor given by eq. (23), we can compute the scalar curvature R . As we have said above, although the calculation implied in these formulas is straightforward, it requires very long manipulations. We will present here the final expression for R . We have created a web address to show all details of the calculations leading to R_{jkl}^i , R_{ij} and R . The interested reader can find them at [66].

It is important to emphasize that to obtain the formulas that we present below we have assumed a system without topological defects (constant a and continuous \vec{n}). As we will comment in the conclusion the essence of our results does not depend on these hypotheses. The scalar curvature resulting from these calculations is given by

$$\begin{aligned} R &= -\frac{(1-a)}{a} \partial_i [n^i \partial_j (n^j) + n^j \partial_j (n^i)] \\ &+ \frac{(1-a)^2}{2a^2} g_{jk} \partial^i (n^j) \partial_i (n^k) \\ &- \frac{(1-a)^2}{2a^2} \partial_i (n^j) \partial_j (n^i) \\ &- \frac{(1-a)^2}{2a^2} n^i n^j g_{kl} \partial_i (n^k) \partial_j (n^l), \end{aligned} \quad (25)$$

which is equivalent to

$$R = \frac{(-1+a)^2}{2} a^2 T_1 + \frac{(-1+a)}{a} T_2 - (-1+a) a^2 T_3, \quad (26)$$

where

$$\begin{aligned} T_1 &= (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2, \\ T_2 &= \nabla \cdot (\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})), \\ T_3 &= \nabla \cdot (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}). \end{aligned} \quad (27)$$

We have used the equalities [67]

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) &= \partial_i (n^i), \\ (\vec{\nabla} \times \vec{n})^i &\equiv \frac{1}{a} e^{ijk} \partial_j (n_k), \\ (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^i &= -\frac{1}{a^3} n^j \partial_j (n^i). \end{aligned} \quad (28)$$

The scalar curvature R contains three terms, T_1 , T_2 and T_3 . T_1 is formally identical to the twist term of the Frank free energy and T_2 and T_3 are formally identical to the splay-bend and saddle-splay elastic terms of the Frank free energy, respectively. Together they reveal that, as long as the system has no topological defects, only these elastic terms contribute to the scalar curvature of the sample; there is no contribution to R coming from the splay and bend terms.

At this point it can be asked if the absence of the elastic configurations fixed by K_{11} and K_{33} on R is not a consequence of our hypotheses of absence of topological defects because, for example, at the vertex of the splay term

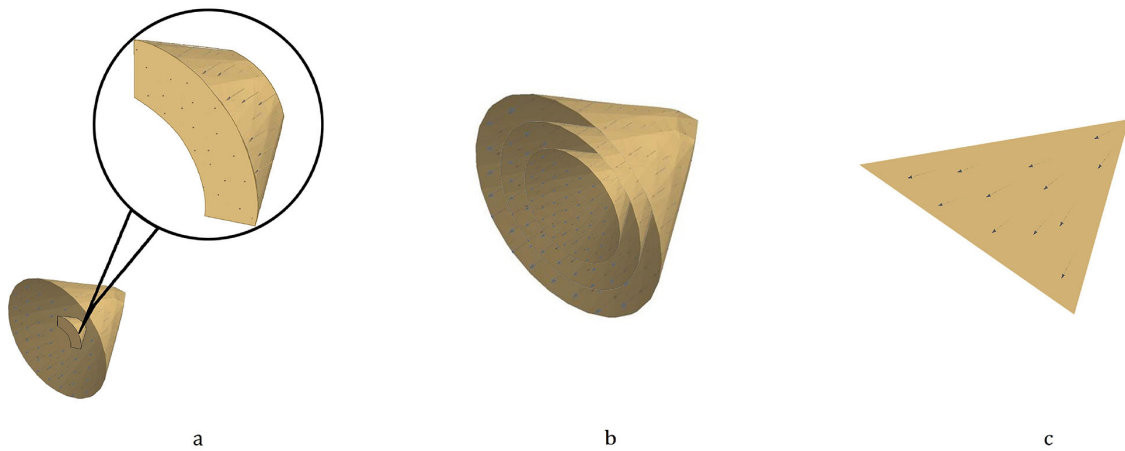


Fig. 1. A geometrical example in which $R = 0$ and $F_e \neq 0$. The sequence of frames shown demonstrates that the splay director configuration of a NLC ($(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \neq 0$ (see fig. 3.1 of [1], or [2] on p. 80) is a developable surface [49, 50] having, therefore, a null Gaussian curvature R . In (a) we show that this nematic director configuration can be regarded as the cut of a three-dimensional cone, which has a null curvature, $R = 0$. A straightforward geometrical way to see this result is to realize that the three-dimensional cone can be considered as a superposition of conic sheets, (b), and each of these conic sheets can be unwrapped in a planar cone having $R = 0$. The grounds of differential geometry [49, 50] assure that this sequence of operations characterizes a developable surface, it does not change the nullity of each of its members curvature: if the final sheet of the sequence of operations has null curvature, the initial one also has. Consequently, save for the singular point at the cone vertex, the director configurations contributing to the splay term of the F_e do not contribute to the curvature.

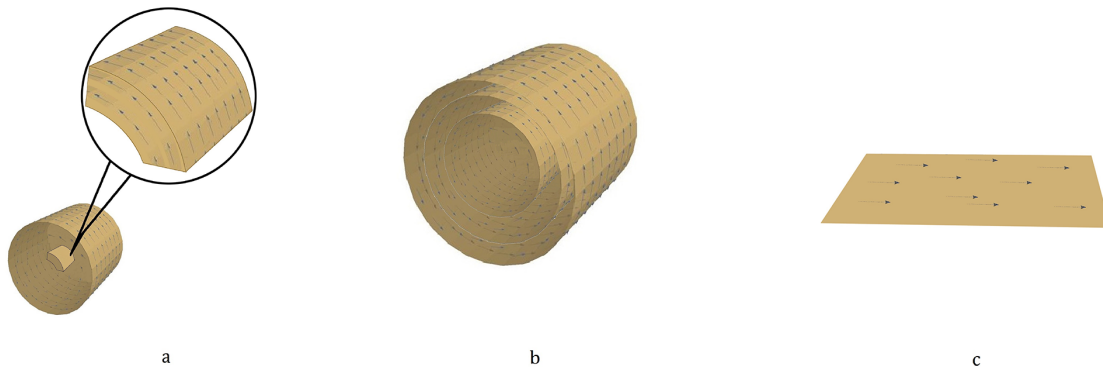


Fig. 2. Another example of $R = 0$ and $F_e \neq 0$. Similarly to what we have done for fig. 1 this sequence of frames shows that the bend director configuration of a NLC is a developable surface [49, 50]. We show in the balloon of panel (a) that the usual director nematic configuration corresponding to the bend term $(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 \neq 0$ (see fig. 3.1 of [1], or [2] on p. 80) can be considered as a piece of a three-dimensional cylinder. This cylinder can be described as a superposition of two-dimensional cylindrical sheets, which can be unwrapped in planar sheets having null curvature. Therefore, as above, the F_e bend term has null curvature, $R = 0$.

$(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2$ we have, necessarily, a topological defect. We will give below two arguments to show that the answer is negative. Firstly, to understand why only the terms T_1 , T_2 and T_3 of the Frank Free energy F_e appear at the scalar curvature, we remember that generally not all distorted surfaces have a non-null scalar curvature. We will give here a geometrical argument showing how this result appears in the context of the NLCs. The essence of the argument is to show that the three-dimensional director configurations corresponding to K_{11} and K_{33} coincide with two of the classical examples of developable surfaces [49, 50]

having null curvature. A developable surface is a surface that can be sliced and unfolded without any stretching or compressing, until the final configuration becomes a plane surface.

Consider fig. 1, in the balloon of fig. 1(a) we recognize the usual nematic director configuration leading to the splay configuration $(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \neq 0$ (see [1] p. 99, or [2] p. 80). The inferior part of fig. 1(a) shows that the figure in the balloon is indeed a portion of a three-dimensional cone. In fig. 1(b) we see that the three-dimensional cone of fig. 1(a) can be sliced and taken as the sum of two-

dimensional conic sheets. Furthermore, each of these conic sheets can be further opened as in fig. 1(c). The final result is a planar cone whose curvature is null, $R = 0$. The grounds of differential geometry [49, 50] teach us that the operations leading from fig. 1(a) to fig. 1(c) do not modify the null curvature of these three figures. That is, if fig. 1(c) has a null curvature, then fig. 1(a) also has. As this configuration constitutes the classical example of a splay term, we have here an example of a configuration for which $F_e \neq 0$ and $R = 0$.

Exactly the same can be done for the nematic configuration shown in fig. 2. In fig. 2(a) we see the classical example for which the bend term $((\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 \neq 0)$ is non-null. Exactly the same procedures that we have done above, cutting and unwrapping the splay nematic configuration, can be done in this case. The final configuration is a planar configuration for which $R = 0$. Therefore, it is also a developable surface and, therefore, the bend free energy elastic deformations also has $R = 0$.

The second argument is given by the explicit expression of R with $\partial_r a \neq 0$. We have done these calculations and the result is given by

$$\begin{aligned}
 R = & \frac{(1-a)^2}{2} a^2 (\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 + \frac{(1-a)}{a} \vec{\nabla} \cdot (\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})) \\
 & - (1-a) a^2 \vec{\nabla} \cdot (\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})) \\
 & + \frac{1}{a} (\nabla^2 a) + \frac{1}{a^2} \vec{\nabla} \cdot (\vec{n} (\vec{\nabla} a)) \\
 & - (\vec{n} \times (\vec{\nabla} a))^2 - \frac{3a+4}{2a^3} (\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} a))^2 \\
 & + \frac{1}{a^2} (\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} a)) (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \\
 & + a(1-2a) (\vec{\nabla} a) (\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})). \quad (29)
 \end{aligned}$$

This expression is replete of terms that must be further interpreted, we will not do it here, our intention is only to show that the elastic deformations corresponding to K_{11} and K_{33} remain absent in the curvature R and the bulk form of K_{22} , K_{13} and K_{24} remains the same. This is the reason why a constant a can be assumed without modifying the essence of our results.

Otherwise, it is important to realize that always when we have $R \neq 0$ we must have necessarily $F_e \neq 0$. This is immediately obvious from the form of R given in eq. (26). If we have $R \neq 0$ we must necessarily have $T_1 \neq 0$ or $T_2 \neq 0$ or $T_3 \neq 0$. For any of these cases we must have $F_e \neq 0$. Consequently, a liquid crystal sample presenting a non-null R will, necessarily, present a non-null F_e .

Furthermore, in eq. (26) the amount of contribution of the terms T_1 , T_2 and T_3 to the curvature is explicitly expressed in terms of the anisotropic term a . Consequently, contrarily to what happens with the free energy of the NLC, where the constants K_{22} , K_{13} and K_{24} must have posterior determination, in eq. (26) the relative contribution of each of these terms to the curvature was effectively given. Consequently, we have demonstrated the validity of eq. (2) and, furthermore, we have found a measurement of the relative contribution of the twist, splay-bend and

saddle-splay elastic terms to the free energy. Namely,

$$\begin{aligned}
 K_{22} &= \alpha (a-1)^2 a^2, \\
 K_{13} &= \alpha \frac{(a-1)(1+a^3)}{a}, \\
 K_{24} &= \alpha (a-1)(2-a) a^2, \quad (30)
 \end{aligned}$$

where α is the arbitrary constant defined in eq. (2). Consequently,

$$\begin{aligned}
 \frac{K_{13}}{K_{22}} &= \frac{(1+a^3)}{(a-1)a^3}, \\
 \frac{K_{24}}{K_{22}} &= \frac{(2-a)}{(a-1)}, \\
 \frac{K_{24}}{K_{13}} &= \frac{(2-a)a^3}{(1+a^3)}. \quad (31)
 \end{aligned}$$

As the determination of K_{22} is a straightforward exercise, the determination of K_{13} and K_{24} can be done with the above formulas. Observe that there is an important conceptual difference between these expressions for the curvature and the corresponding expression for the elastic energy. In the case of the free energy the splay-bend and the saddle-splay contribution to the free energy density can be integrated, effectively removed from the bulk, and considered as a surface effect. Here, as long as the curvature is a geometric local effect, these terms cannot be removed and considered as a surface effect. They have an effective geometrical local effect, they contribute to the local curvature of the system. This is the meaning of the above relations. The values found for K_{13} and K_{24} are not those that could, at least in hypotheses, be measured at the surface anchoring the system; we have not considered surface effects. We have here the contribution of these two elastic deformations to the local curvature of the system. Even when we consider the elastic energy as a functional [12] this distinction is not removed.

4 Final remarks and conclusion

Let us synthesize here the achievements of our paper. We have shown that both the free energy F_e and the scalar curvature R are scalars formed with combinations of n^i and dn^j/dx^i . They measure the elastic deformations and each one must remain the same for all observers being, therefore, invariants by coordinate transformations. Nevertheless, they give different values for elastic deformations. The curvature is restricted to the evaluation of those elastic deformations that can be computed with measurements made inside the n -dimensional surface in which the sample is contained; to define curvature it is not necessary to introduce an extra dimension in which the sample is "curved", this is Gauss's Theorema Egregium [49, 50]. Otherwise, F_e is not a geometrical concept like the curvature, it considers all possible director deformations, up the second order in n^i and dn^j/dx^i , which are compatible with the symmetries of the system. Therefore, F_e contains

the curvature, but it is not contained by it. This is the reason why we can divide the elastic free energy in two parts, those having curvature and those not having it, eq. (2) of our paper. So, once a term appears in R it is completely determined and must be also present in F_e .

A question also considered in our paper is the relation between these two concepts. Firstly, they differ in their range, the scalar curvature is a local concept, defined at the neighborhoods of each point of the sample, eq. (6) of our paper. F_e is a global concept; it involves integration over the volume of the system. Furthermore, even when we consider the density of the free energy, defined in eq. (1) of our paper, which is a local concept, there are some kinds of elastic deformations that are not accounted by the curvature of the nematic sample; these are the splay and bend elastic deformations. Consequently, as long as we consider LCs, the density of the free energy is a more general concept than the curvature. To make these ideas clear, we have described those elastic deformations common to the F_e and R : they are the elastic terms of twist, splay-bend and the saddle-splay.

Finally, note that we only computed the bulk contributions to K_{13} and K_{24} . It is important to stress that because the curvature is a local concept and, consequently, the splay-bend and saddle-splay terms give bulk contributions to the curvature. But, otherwise, as the F_e is a global concept (it involves integration over the volume) the bulk contributions of these two terms to the F_e are “swept” to the border of the sample where the interaction between the LC matter and the container must be also taken into account.

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq (MCT) for the financial support.

Author contribution statement

MS was the supervisor of the work, he conceived the problem, directed all the calculations and wrote the final version of the paper. WB worked at computational and analytic calculations and in the interpretation of the results. TD worked at computational and analytic calculations in the interpretation of the results and made the graphics of the paper.

Publisher’s Note The EPJ Publishers remain neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

1. P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd edition (Clarendon Press, Oxford, 1993).
2. D.A. Dunmur, *Liquid Crystals: Fundamentals* (World Scientific Publishing Co, 2002).
3. C. Oldano, G. Barbero, J. Phys. (Paris) Lett. **46**, 451 (1985).
4. C. Oldano, G. Barbero, Phys. Lett. A **110**, 213 (1985).
5. C. Oldano, G. Barbero, J. Phys. (Paris) Lett. **46**, L-451 (1985).
6. C. Oldano, G. Barbero, Nuovo Cimento D **6**, 479 (1985).
7. H.P. Hinov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **148**, 197 (1987).
8. G. Barbero, A. Strigazzi, Liq. Cryst. **5**, 693 (1989).
9. C. Oldano, G. Barbero, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **170**, 99 (1989).
10. G. Barbero, A. Sparavigna, A. Strigazzi, Nuovo Cimento D **12**, 1259 (1990).
11. H.P. Hinov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **178**, 53 (1990).
12. V.M. Pergamenschchik, Phys. Rev. E **48**, 1256 (1993).
13. S. Faetti, Phys. Rev. E **49**, 4192 (1994).
14. S. Stallinga, G. Vertogen, Phys. Rev. E **53**, 1692 (1996).
15. S. Faetti, Phys. Lett. A **255**, 165 (1999).
16. G. Barbero, L.R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals* (World Scientific, 2001).
17. F.C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958).
18. C.W. Oseen, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 (1993).
19. H. Zocher, Trans. Faraday Soc. **29**, 945 (1993).
20. J. Nehring, A. Saupe, J. Chem. Phys. **56**, 5527 (1972).
21. M. Faetti, S. Faetti, Phys. Rev. E **57**, 6741 (1998).
22. G.P. Chen, H. Takezoe, A. Fukuda, Liq. Cryst. **5**, 341 (1989).
23. W.H. de Jeu, W.A.P. Claassen, M.J. Spruijt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **37**, 269 (1976).
24. N.V. Madhusudana, P.P. Karat, S. Chandrasekhar, Pramana Suppl. **1**, 225 (1975).
25. H. Gruler, T.J. Sheffer, G. Meier, Z. Naturforsch. **27a**, 966 (1972).
26. S. Scharkowski, H. Schmiedel, R. Sranarius, E. Weishuhn, Z. Naturforsch. **45a**, 942 (1990).
27. M.P. Allen, D. Frenkel, Phys. Rev. A **37**, R1813 (1988).
28. M.A. Osipov, S. Hess, Liq. Cryst. **16**, 845 (1994).
29. J. Nehring, A. Saupe, J. Chem. Phys. **54**, 337 (1971).
30. J. Nehring, A. Saupe, J. Chem. Phys. **56**, 5527 (1972).
31. G. Vertogen, S.D. Flapper, C. Dullemond, J. Chem. Phys. **76**, 616 (1982).
32. G. Vertogen, Phys. Lett. A **89**, 448 (1983).
33. G. Vertogen, Physica A **117**, 227 (1983).
34. M.A. Osipov, S. Hess, Mol. Phys. **78**, 1191 (1993).
35. M.A. Osipov, S. Hess, Chem. Phys. **99**, 4181 (1993).
36. S. Weinberg, *Gravitation and Cosmology* (John Wiley & Sons, New York, 1972).
37. G. Napoli, L. Vergori, Phys. Rev. Lett. **108**, 207803 (2012).
38. C. Mostajeran, Phys. Rev. E **91**, 062405 (2015).
39. C. Satiro, F. Moraes, Eur. Phys. J. E **20**, 173 (2006).
40. D. Baalss, S. Hess, Phys. Rev. Lett. **57**, 86 (1986).
41. M. Simões, M. Pazetti, EPL **92**, 14001 (2010).
42. F. Serra, Liq. Cryst. **43**, 1920 (2016).
43. D. Jesenek, S. Kralj, R. Rosso, E.G. Virga, Soft Matter **11**, 2434 (2015).
44. M.J. Stephen, J.P. Straley, Rev. Mod. Phys. **46**, 617 (1974).
45. L.R. Evangelista, I. Hibler, H. Mukai, Phys. Rev. E **58**, 3245 (1998).
46. G. Barbero, R. Barberi, in *Physics of Liquid Crystalline Materials*, edited by I.C. Khoo, F. Simoni (Gordon and Breach, New York, 1993).
47. G. Barbero, L.R. Evangelista, Phys. Rev. E **56**, 6189 (1997).
48. G. Barbero, L.R. Evangelista, M. Giocondo, S. Ponti, J. Phys. II **4**, 1519 (1994).

49. David Hilbert, Stephan Cohn-Vossen, *Geometry and the Imagination*, 2nd edition (Chelsea, New York, 1952) ISBN 978-0-8284-1087-8.
50. B.F. Schutz, *Geometrical Methods of Mathematical Physics* (Cambridge University Press, 1980).
51. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, London, 1959).
52. D. Baalss, S. Hess, Z. Naturforsch. A: Phys. Sci. **43**, 662 (1988).
53. H. Sollich, D. Baalss, S. Hess, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **168**, 189 (1989).
54. S. Hess, J.F. Schwarzl, D.J. Baalss, J. Phys.: Condens. Matter **2**, SA279 (1990) (Supplement).
55. H. Ehrentraut, S. Hess, Phys. Rev. E **51**, 2203 (1995).
56. M. Simões *et al.*, Phys. Rev. E **75**, 061710 (2007).
57. M. Simões *et al.*, Phys. Rev. E **77**, 041709 (2008).
58. M. Simões *et al.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **576**, 53 (2013).
59. M. Simões *et al.*, J. Chem. Phys. **137**, 204905 (2012).
60. M. Simões *et al.*, Liq. Cryst. **38**, 61 (2011).
61. M. Simões *et al.*, Phys. Rev. **83**, 051702 (2011).
62. M. Simões *et al.*, Physica A **389**, 4000 (2010).
63. M. Simões *et al.*, Europhys. Lett. **92**, 14001 (2010).
64. M. Simões *et al.*, Phys. Rev. E **80**, 061701 (2009).
65. M. Simões *et al.*, Physica A **388**, 3307 (2009).
66. <https://sites.google.com/site/nematiccurvature/curvature.pdf>.
67. J.H. Heinbockel, *Introduction to Tensor Calculus and Continuum Mechanics* (Department of Mathematics and Statistics Old Dominion University, USA).



Optical signal and optical axes in uniaxial and biaxial nematic phases

M. Simões^a, W. H. P. Bertolino^a, T. Davincy^{id a}, W. S. Braga^b, O. R. Santos^{id b}, D. D. Luders^c, A. R. Sampaio^d, N. M. Kimura^{id d} and A. J. Palangana^{id d}

^aDepartamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brazil; ^bUniversidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, PR, Brazil; ^cDepartamento de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Maringá, Cidade Gaucha, PR, Brazil; ^dDepartamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brazil

ABSTRACT

In this work we will study the behavior of the optical signal and optical axes along the continuous transition of a lyotropic system from a nematic discotic (N_D) phase to a nematic calamitic (N_C) phase; we will study in detail the case in which there is a biaxial nematic (N_B) phase at the interstice between these two uniaxial phases. It will be shown that the optical signal and optical axes change simultaneously in order to agree with the optical signals of the uniaxial phases at their borders: the optical signal is positive at the frontiers with the N_D phase and it turns to be negative at the frontiers with the N_C phase. Concomitantly, the optical axes rotates from the \vec{e}_z direction to the \vec{e}_x direction. We will illustrate these findings with experimental data that confirm our results.

ARTICLE HISTORY

Received 23 September 2018
Accepted 3 December 2018

KEYWORDS

Optical signal; optical axes;
biaxial nematic phase;
refractive indices

PACS

61.30.-v; 42.65.Jx

1. Introduction

Lyotropic nematic liquid crystals are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually H_2O) under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of these lyotropic materials are anisotropic micelles [1,2]. The uniaxial discotic (N_D) – biaxial (N_B) – uniaxial calamitic (N_C) sequence of nematic phases was reported by Yu and Saupe [3] in a classical phase diagram from the potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and (D_2O) mixtures. In this phase diagram the uniaxial and biaxial nematic phases are bordered by two isotropic phases: a reentrant isotropic (I_{RE}) at low temperatures and the expected isotropic phase (I) at high temperatures. In addition, recent studies show the N_B bordered by different phases [4,5]. The N_D and N_C phases have been shown to be oblate and prolate micellar aggregates dispersed in D_2O , respectively [6]. Optical conoscopy, optical birefringence, refractive index and laser conoscopy experiments [3,5, 7–13] have confirmed the occurrence of an N_B phase between the N_D and N_C phases. Furthermore, the uniaxial-to-biaxial nematic phase transitions are of second order [14].

The laboratory frame axes are defined with the boundary surfaces parallel to the 1–2 plane and 3 is the axis normal to the biggest surface of the sample cell. We remember that the optical birefringence, defined in Equation (5) below, is positive at the N_D phase and negative at the N_C phase [15]. In addition, the $N_D(N_C)$ phase presents negative (positive) anisotropy of diamagnetic susceptibility.

The orientational configuration of the N_B phase is defined by three orthogonal axes of symmetry, \vec{e}_1 , \vec{e}_2 and \vec{e}_3 fixed in the micelle. Therefore, these axes are not independent but coincide with the axes of the coordinate system and $\vec{e}_3 = \vec{e}_1 \times \vec{e}_2$ [8,14]. In this way, two optical birefringences ($\Delta n_{32} = n_3 - n_2$ and $\Delta n_{21} = n_2 - n_1$, defined at Equation (7) below) are linear optical parameters

characteristic of the N_B phase. The N_D (N_C) phase is uniaxial positive (negative) as expected. However, the optical conoscopy results showed that the N_B phase is not only optically positive (N_B^+) as reported in the literature [3], but also optically negative (N_B^-). The occurrence of a biaxial (N_B^-) phase, determined via refractive index measurements [9,16], was optically characterized by conoscopic image in this lyotropic mixture (KL/DeOH/D₂O) [17]; the N_B^+ and N_B^- phases appear as intermediate biaxial configurations between the N_D (homeotropic optical axis) and N_C (planar optical axis) phases.

As the geometry of the structural units of the lyotropic mixtures, so-called ‘micelles’, depends on two thermodynamic variables, concentration and temperature, the conoscopic observations of lyotropic materials allow a direct observation of the evolution of their symmetries when these thermodynamic variables are changed. In this work we will study the behavior of the optical signal and optical axes when the system continuously evolves between the N_D and N_C phases, passing through the N_B one. We will demonstrate, and illustrate with experimental examples, that the evolution of the optical signal and the optical axes are profoundly connected; we will justify the observed fact in which changes of the optical axes always happen together with changes of the optical signal. Furthermore, we will also show that some conoscopic characteristics of the biaxial phase in the interstice between two uniaxial nematic phases can be known from the conoscopic characteristics of the uniaxial phases. In fact, we will show here that a continuous transition between an N_D and an N_C phases can only occur if there is either biaxial phase or isotropic phase between them. Here, our experimental data will be focused on the case with a biaxial phase between an N_D and N_C phases.

II. Fundamentals

Some of the definitions and concepts to be used along this paper will be very briefly presented here. They are an extension of the analogous concepts used in crystallography [16,18–20]. Nevertheless, lyotropic liquid crystals can undergo structural phase transitions with the simple change of concentration or temperature. The conoscopic measurements allow us to follow these transformations easily; this work is an illustration of it. An homogeneous, but not necessarily isotropic, material can have up to three different refractive indices, $\{n_1, n_2, n_3\}$ respectively, along the directions $\{e_x, e_y, e_z\}$. We will order them in such a way that,

$$n_1 \leq n_2 \leq n_3, \quad (1)$$

and name an ellipsoid with main axes with dimensions n_1 , n_2 and n_3 as indicatrix, see Figures 1 and 2. One of the important functions of the indicatrix is to give the values of the refractive indices effectively acting in a light ray traveling in arbitrary direction \vec{k} ; it is given by the values of the refractive indices at the intersection of the surface of the indicatrix with the plane crossing the center of the indicatrix and perpendicular to \vec{k} [18,19].

According to the relative values of $\{n_1, n_2, n_3\}$ we will have three possibilities. Either the material is isotropic, case in which all three refractive indices are equal and the indicatrix is a sphere, or the material has two equal refractive indices and the indicatrix is a uniaxial ellipsoid of revolution, Figure 1. Finally, we can have ‘biaxial’ materials, exhibiting three different refractive indices, where the indicatrix is a completely asymmetric ellipsoid, Figure 2. In the frame of this paper, we will consider the spherical indicatrix as trivial, and the uniaxial and biaxial indicatrices.

When we consider the uniaxial case, the rule established in Equation (1) provides two geometrically different possibilities, either

$$n_1 = n_2 \leq n_3 \quad (2)$$

or

$$n_1 \leq n_2 = n_3. \quad (3)$$

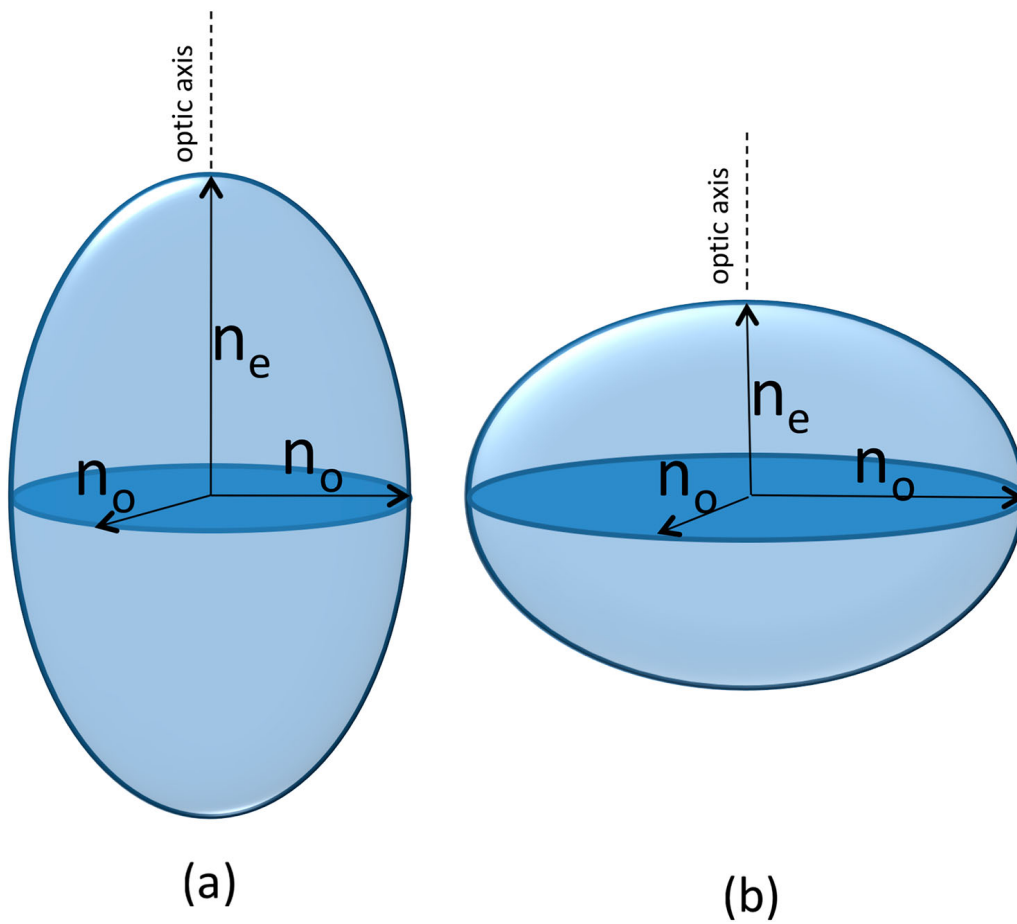


Figure 1. (a) Uniaxial positive indicatrix and (b) uniaxial negative indicatrix [18, 19].

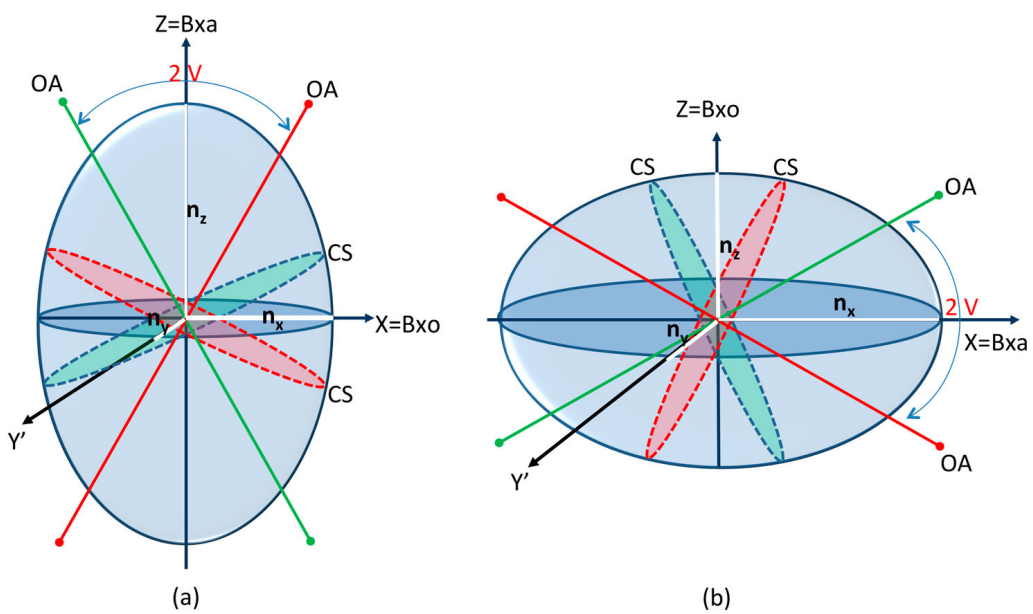


Figure 2. (a) Biaxial positive indicatrix and (b) biaxial negative indicatrix [18, 19].

That is, the indicatrix axis with different value can be the largest, the first case, or the smallest, the second case. In any case, the direction with different index defines what is called optical axes because, along this axis, the light propagates obeying the Snell's law; notice, in the plane perpendicular to the optical axes, the two refractive indices are equal, see Figure 1.

Furthermore, the refractive index along the optical axes is named as extraordinary refractive index, n_e . The other two refractive indices are named as ordinary refractive indices, n_o . The optical anisotropy Δn , or birefringence,

$$\Delta n = n_e - n_o, \quad (4)$$

is defined in terms of the two refractive indices, n_e and n_o of an optically uniaxial asymmetric material. Because Δn can be either positive or negative, we define the optical signal O_s as the signal of the difference in Equation (04),

$$O_s = \frac{\Delta n}{|\Delta n|}, \quad (5)$$

where, if $n_e > n_o$, we have $O_s=1$; otherwise, when $n_e < n_o$, we have $O_s=-1$. The aim of this paper is to describe and understand some aspects of the physics of the lyotropic materials using the O_s changes. Changes in the optical signal can be easily detected because, in a birefringent material, the speed of the light depends on the direction, causing a phase difference,

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d \\ &= O_s \frac{2\pi}{\lambda} |\Delta n|d, \end{aligned} \quad (6)$$

where λ is the wave length of the light, and d is the propagation distance in the medium. This phase difference has the same sign of the optical signal. The simple fact that the optical signal be positive or negative causes very characteristic and different interference patterns that can be easily measured [17].

For the biaxial case we have three different refractive indices, being the indicatrix a completely asymmetric ellipsoid. A light ray traveling in such material in the direction \vec{k} will have more than one effective refractive index determining its behavior. As we have said above, these refractive indices are determined by the lines of intersection of the plane perpendicular to \vec{k} , crossing the indicatrix at the origin, and the indicatrix surface. Nevertheless, the indicatrix ellipsoid has a significant geometrical property with important consequences for conoscopic measurements; as illustrated in Figure 2, there are always two planes that cross the asymmetric indicatrix at the origin and for which the above described intersection line is a perfect circle [18,19]. The light propagating along the directions perpendicular to these planes will behave according to the Snell Law because, for this direction of light propagation, there is only one effective refractive index in action. These two directions are easily recognizable at conoscopic measurements, being the directions of the two optical axes at the biaxial phase. As suggested by Figure 2, the biaxial indicatrix has two geometrical limits. When $n_1 \approx n_2 \leq n_3$ the biaxial ellipsoid approaches the prolate ellipsoid of Figure 1 and defined in Equation (2). Otherwise, when $n_1 \leq n_2 \approx n_3$, it approaches the oblate ellipsoid of Figure 1 and defined in Equation (3). These facts can be useful to understand the definition of the optical signal in the biaxial case. If we remember that the prolate ellipsoid has a positive optical signal and the oblate ellipsoid has a negative one, we can easily accept that the optical signal is positive when

$$n_3 - n_2 > n_2 - n_1 \quad (7)$$

and negative otherwise.

This formal definition of the optical signal for biaxial nematic lyotropic phases has been used by us at [16]. Of course, it was inspired by the analogous definition in crystallography. The novelty here

is that, throughout the changes in the relative concentration of the compounds taking part in the lyotropic material or/and temperature, we can change the relative values of the refractive indices and explicitly follow the changes in the optical signal and optical axes [16, 17, 20]. Due to the nature of its definition, Equation (5), the changes in O_s are always discontinuous. These changes are provoked by changing the conditions acting over the sample and must always involve a change in the relative values of n_e and n_o , which are the values of the length of the axis of the indicatrix. Of course, a more broad change can also involve a change in the symmetry of the indicatrix, mainly at the region where $n_e \approx n_o$ (in the uniaxial case) because a change of the optical signal could be also accompanied by a change in the direction of the optical axis. Here we will study these changes; we will show how changes in the optical signal are coupled to changes in the optical axes.

III. Results and discussion

Here, we will demonstrate that, if the transition $N_D \rightarrow N_C$ happens continuously, then there is always a biaxial phase between them in which a simultaneous change of the optical signal and optical axes is observed. In order to demonstrate this statement, let us consider that we have an N_D phase that, under consequence of some external process, a temperature change for example, becomes an N_C phase. The choice of this order for the transition is only for presentation convenience; once the arguments are understood, the analysis of a transition in the reverse order is straightforward. By definition, at the initial N_D phase two of the three refractive indices are equal; the different one, n_e , characterizes the optical axes and the other two, n_o , are the ordinary axis. At an N_D phase we have that $n_e - n_o > 0$ and the optical axis (homeotropic) configuration. A graphic representation of these refractive indices ordering is given in Figure 3(a), where we see three lines representing the 3 refractive indices, of an indicatrix. These lines are vertically ordered according to the value of the refractive indices being, therefore, in accordance with the ordering really given in Equation (1). At the bottom left side of the figure we have a couple of near lines, and at the top of the figure we see a single line. The use of a superior position to the single line n_e means that its has a value greater than n_o and the use of two closed lines to represent n_o is to remember that this line is degenerated. In Figure 3(b) we see three lines again, but now they are displayed according to the order of the refractive index in an N_C (planar) configuration. At the top of the figure, we see the two degenerated lines representing the two degenerated n_o refractive indices and, at the bottom, the single line of the n_e refractive index. At an N_C phase we have that $n_e - n_o < 0$.

In Figure 3(c) we see that n_2 (according to the convection adopted in Equation (1)) n_2 is always the intermediary index) grows continuously from the degenerated refractive indices at the left side until it creates a new degenerated state at the right upper side. Along the growing of n_2 we have the coexistence of three different refractive indices, therefore, being a biaxial nematic phase. As can be easily verified, this biaxial phase realizes the transition from a positive optical signal ($n_3 - n_2 > n_2 - n_1$) $\rightarrow N_B^+$ (biaxial positive nematic) phase to a negative optical signal ($n_3 - n_2 < n_2 - n_1$) $\rightarrow N_B^-$ (biaxial negative nematic) phase. Finally, at the left, the degenerated states are found at the bottom and agglutinates the states n_1 and n_2 . At the right, they are found at the top and comprises n_2 and n_3 . Consequently, this is an $N_D \longleftrightarrow N_C$ transition in which the optical axes rotate from the \vec{e}_z to the \vec{e}_x direction. For completeness, there is another possibility for the $N_D \longleftrightarrow N_C$ transition. The two lines at the bottom left side of Figure 3(a) can be transported together to the right side, becoming the two lines at the top right side of Figure 3(b). Concomitantly, the single line at the top of left side of Figure 3(a) can be transported to the right side to become the single line at the bottom of Figure 3(b). We have not found any experimental set up where this kind of transition occurs yet.

To further solidify the above rule, we present experimental data via optical conoscopy in the vicinity of these phase transitions where these simultaneous changes of optical signal happen. We remember that the optical conoscopy [11, 18, 19] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal phases [3, 17, 20–24]. The uniaxial and biaxial nematic phases

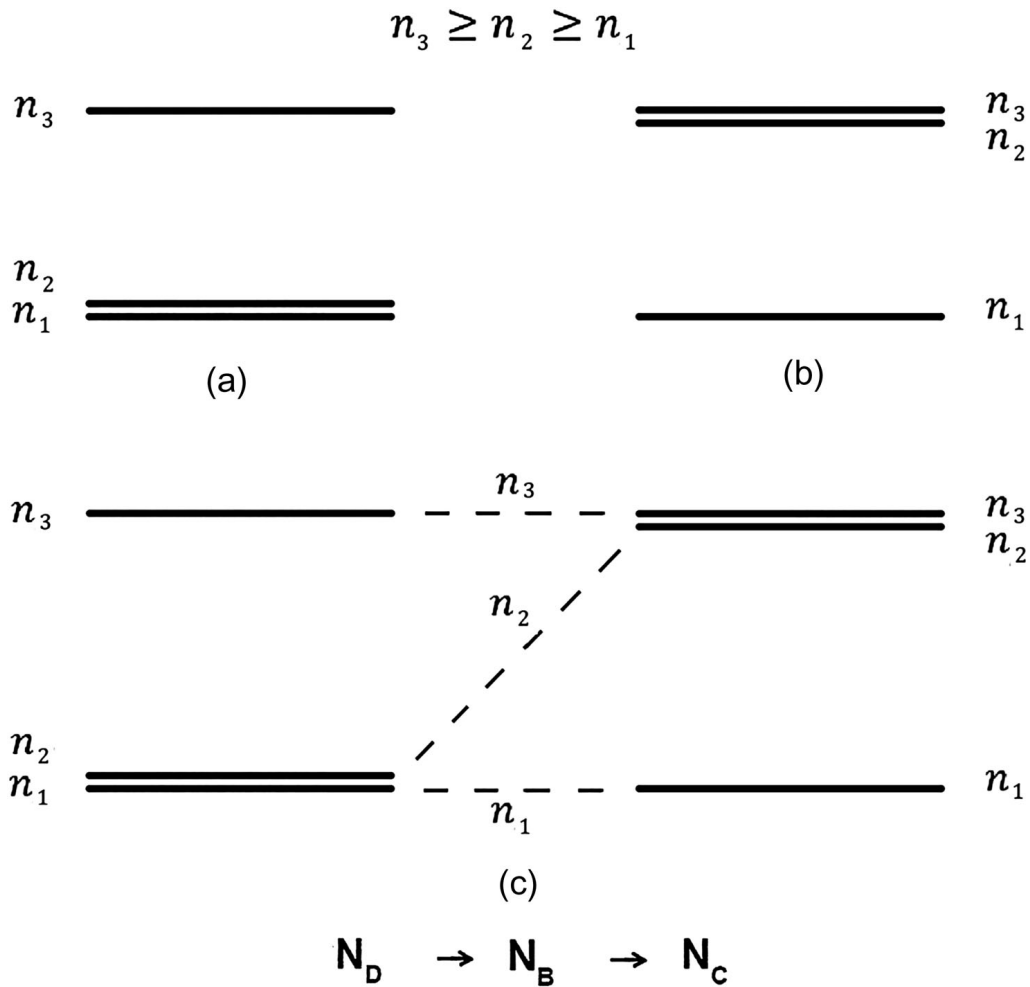


Figure 3. Refractive indices of uniaxial (N_D and N_C) and biaxial (N_B) nematic phases of an arbitrary lyotropic material: (a) $N_D \rightarrow \Delta n_{32} > 0$, (b) $N_C \rightarrow \Delta n_{12} < 0$ and (c) $N_D \rightarrow N_B$ ($N_B^+ \rightarrow n_3 - n_2 > n_2 - n_1$ and $N_B^- \rightarrow n_3 - n_2 < n_2 - n_1$) [16, 18–20].

investigated here are obtained in a phase diagram line [25] of a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate (KL : 25.28), decanol (DeOH : 6.24) and deuterium oxide (D_2O : 68.48). These uniaxial and biaxial nematic phases are characterized by means of optical microscopy, optical refractometry, image processing and optical conoscopy techniques [17]. The phase sequence, as a function of the temperature, is determined as following: $N_D - N_B$ (18.60°C) and $N_B - N_C$ (20.76°C). Figure 4 shows the conoscopic images obtained upon heating the discotic nematic near the $N_D - N_B - N_C$ phase transitions. The conoscopic images, for the N_D and N_B phases, were determined when the nematic sample is rotated (anticlockwise) from the 0° position to the 45° position and then fixed at 45°. The Maltese cross characteristic of the N_D phase is shown in Figure 4 (a). The isogyres open near the $N_D - N_B$ phase transition and become maximum in the biaxial nematic range and with the melatopes positioned along the *NE* and *SW* quadrants as depicted in Figure 4(b). In this optical configuration, the optic plane (oriented *NE - SW*) is parallel with the slow vibration direction of the gypsum plate inserted into the optical path. The observed color near the melatopes between to two isogyres turns yellow and the area inside the isogyres turns blue.

This biaxial nematic (N_B^+) is then optically positive in accordance with the literature [3, 17, 22, 23, 26]. From this point, the isogyres disappear as the temperature increases (see Figure 4(c)) and spontaneously appear with the melatopes along the *NO* and *SO* quadrants as shown in Figure 4(d). The blue color observed in the area inside the isogyres, in this optical configuration [18, 19], is consistent

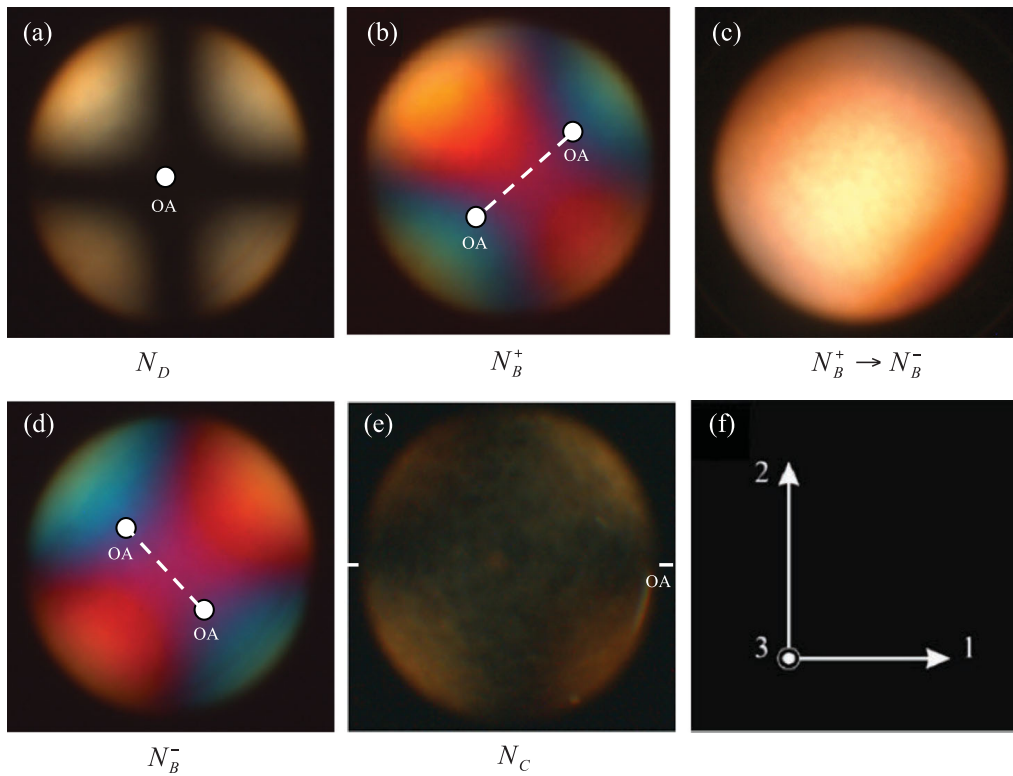


Figure 4. Conoscopic images of N_D (discotic), N_B^+ (biaxial positive), N_B^- (biaxial negative) and N_C (calamitic) nematic phases [17] (a) 18.30°C, (b) 19.10°C, (c) 19.45°C, (d) 20.31°C, (e) 21.43°C and (f) Laboratory frame axis adopted [8, 9]. The symbol OA gives the position of the optical axes and the dotted line gives the lines in which the plane formed by the optical axes cut the plane of the figure.

with the occurrence of a biaxial negative nematic (N_B^-) phase [17]. The N_C uniaxial phase is optically negative where the conoscopic images consists of a very broad, fuzzy isogyre cross as exhibited in Figure 4(e) [17–19, 23]. The N_B^+ and N_B^- phases are confirmed by conoscopic images [17, 23].

The occurrence of a direct ($N_D \rightarrow N_C$) phase transition was reported by Yu and Saupe [27] in a phase diagram from the sodium decyl sulfate (NadS), decanol (DeOH) and D_2O mixtures. These authors identified an $N_D \rightarrow N_C$ transition that apparently violates the above stated rule as they have not found a biaxial nematic phase between N_D and N_C phases. We have carefully redone these measurements and, using conoscopic images, we have found an N_B phase between the N_D and the N_C phases [28]. We have found that this N_B phase has the same characteristics described above; its optical signal transits between a positive signal at the border of the N_D phase to a negative signal at the border of the N_C phase and the optical signal changes from the \vec{e}_z direction to the \vec{e}_x direction exactly when the optical signal changes.

IV. Conclusion

To sum up, we have carried out studies of optical axis, refractive indices and optical signal along the continuous transition of a lyotropic system from a nematic discotic (N_D) phase to a nematic calamitic (N_C) phase. We have shown that, if this transition happens continuously, there is always a biaxial phase in between. In this case, there is a simultaneous change of the optical signal and optical axes. The biaxial nematic phase appears clearly as an intermediate phase between two uniaxial nematic ones that have order macroscopic optical parameters of opposite signs, $\Delta n_{32} > 0$ in N_D phase (homeotropic optical axis) and $\Delta n_{12} < 0$ in N_C phase (planar optical axis). According to our refractive index data, the optical anisotropy $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1)$ corresponds to an N_B^+ phase and

$(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1)$ corresponds to a nematic N_B^- phase, appearing as intermediate biaxial configurations between the N_D and N_C phases. These biaxial nematic phases and the respective rotation of the optical axes are confirmed by conoscopic images [17]. As a final remark, we mention that the theoretical and experimental results presented and discussed in this work concerning the $N_D - N_B^+ - N_B^- - N_C$ transitions are a complementary study of Saupe and Galerne diagrams [3, 25] since they do not predict the occurrence of the N_B^- phase. Although there is the theoretical possibility of an isotropic phase at the interstice along the continuous transition between the N_D and N_C phases, all measurements that we have done have always found a biaxial phase between the N_D and the N_C phases.

Acknowledgments

Many thanks to T.A. Pedreira (Brazil) for the careful proofreading of the manuscript.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

From Brazil, the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq – 465259/2014-6), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), the National Institute of Science and Technology Complex Fluids (INCT-FCx), and Fundação Araucária (PR).

ORCID

T. Davincy  <http://orcid.org/0000-0002-6484-3512>
 O.R. Santos  <http://orcid.org/0000-0002-0987-1465>
 N.M. Kimura  <http://orcid.org/0000-0002-9369-4966>
 A.J. Palangana  <http://orcid.org/0000-0002-1291-7903>

References

- [1] Radley K, Reeves LW, Tracey AS. Effect of counterion substitution on the type and nature of nematic lyotropic phases from nuclear magnetic resonance studies. *J Phys Chem.* 1976;80:174–182.
- [2] Fujiwara FY, Reeves LW. Mesophase behavior and structure of type I lyotropic liquid crystals. *J Phys Chem.* 1980;84:653–661.
- [3] Yu LJ, Saupe A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys Rev Lett.* 1980;45:1000–1003.
- [4] Nascimento ES, Henriques EF, Vieira AP, et al. Maier-Saupe model for a mixture of uniaxial and biaxial molecules. *Phys Rev E.* 2015;92:062503.
- [5] Akpınar E, Reis D, Figueiredo Neto AM. Lyotropic mixture made of potassium laurate/1-undecanol/ K_2SO_4 /water presenting high birefringences and large biaxial nematic phase domain: a laser conoscopy study. *Eur Phys J E.* 2012;35:1041.
- [6] Hendrikx V, Charvolin J, Rawiso M, et al. Anisotropic aggregates of amphiphilic molecules in lyotropic nematic phases. *J Phys Chem.* 1983;87:3991–3999.
- [7] Saupe A, Boonbrahm P, Yu LJ. Biaxial nematic phases in amphiphilic systems. *J Chim Phys.* 1983;80:7–13.
- [8] Galerne Y, Marcerou JP. Temperature behavior of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal. *Phys Rev Lett.* 1983;51:2109–2111.
- [9] Santoro PA, Sampaio AR, da Luz HLF, et al. Temperature dependence of refractive indices near uniaxial biaxial-nematic phase transition. *Phys Lett A.* 2006;353:512–515.
- [10] Mukerjee PK, Sen K. On a new topology in the phase diagram of biaxial nematic liquid crystals. *J Chem Phys.* 2009;130:141101.
- [11] Kim YK, Senyuk B, Lavrentovich OD. Molecular reorientation of a nematic liquid crystal by thermal expansion. *Nat Commun.* 2012;3:1133–1139.

- [12] Akpınar E, Reis D, Figueiredo Neto AM. Effect of alkyl chain length of alcohols on nematic uniaxial-to-biaxial phase transitions in a potassium laurate/alcohol/ K_2SO_4 /water lyotropic mixture. *Liq Cryst.* **2012**;39:881–888.
- [13] Akpınar E, Reis D, Yildirim M, et al. New lyotropic mixtures with non-chiral N-acylamino acid surfactants presenting the biaxial nematic phase investigated by laser conoscopy, polarized optical microscopy and X-ray diffraction. *Materials.* **2014**;7:4132–4147.
- [14] Govers E, Vertogen G. Elastic continuum theory of biaxial nematics. *Phys Rev A.* **1984**;30:1998–2000.
- [15] Kazanci N, Nesrullajev A. Refracting and birefringent properties of lyotropic nematic mesophases. *Mater Res Bull.* **2003**;38:1003–1012.
- [16] Souza GP, Oliveira DA, Luders DD, et al. An analogy between biaxial crystal and biaxial nematic lyotropic phase. *J Mol Liq.* **2010**;156:184–186.
- [17] Braga WS, Santos OR, Luders DD, et al. Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate-decanol- D_2O mixture. *J Mol Liq.* **2013**;187:20–23.
- [18] Wahlstrom EE. *Optical crystallography*. 4th ed. London: Wiley; **1969**.
- [19] Stoiber RE, Morse SA. *Crystal identification with the polarizing microscope*. New York: Chapman & Hall; **1994**.
- [20] Palangana AJ. Refractive index studies. In: Luckhurst GR, Sluckin TJ, editors. *Biaxial nematic liquid crystals*. United Kingdom: Wiley; 2015. p. 242–251.
- [21] Taylor TR, Fergason JL, Arora SL. Biaxial liquid crystals. *Phys Rev Lett.* **1970**;24:359–362.
- [22] Braga WS, Santos OR, Sampaio AR, et al. An optical conoscopy study of a reentrant discotic nematic- biaxial nematic phase transition. *J Mol Liq.* **2012**;170:72–75.
- [23] Santos OR, Braga WS, Luders DD, et al. Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases. *J Mol Liq.* **2014**;197:120–123.
- [24] Amaral LQ, Santos OR, Braga WS, et al. Biaxial phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in the system sodium dodecyl sulphate-decanol- D_2O . *Liq Cryst.* **2015**;42:240–247.
- [25] Figueiredo Neto AM, Galerne Y, Liebert L. Cholesterization of a biaxial nematic lyomesophase studied by X-ray diffraction and optical microscopy. *J Phys Chem.* **1985**;89:3939–3941.
- [26] Braga WS, Luders DD, Santos OR, et al. Refractive index measurements in a reentrant discotic nematic-biaxial nematic phase transition. *Phase Transit.* **2018**;91:833–839.
- [27] Yu LJ, Saupe A. Liquid crystalline phases of the sodium decylsulfate/decanol/water system. Nematic-nematic and cholesteric-cholesteric phase transitions. *J Am Chem Soc.* **1980**;102:4879–4883.
- [28] Santos OR, Braga WS, Luders DD, et al. Conoscopic image of a biaxial nematic phase in a sodium decyl sulfate – decanol – D_2O mixture. *Mol Cryst Liq Cryst.* **2016**;632:57–63.