

Universidade Estadual de Maringá Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Estudo de um Fluido Complexo visando uma Aplicação Cosmológica

Andréia Itami da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Hatsumi Mukai Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Maringá, 12/2009



Universidade Estadual de Maringá Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Estudo de um Fluido Complexo visando uma Aplicação Cosmológica

Andréia Itami da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do título de *Mestre em Física*.

Orientadora: Profa. Dra. Hatsumi Mukai Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Maringá, 12/2009

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores Profa. Hatsumi Mukai e Prof. Paulo Ricardo Garcia Fernandes por toda ajuda e apoio que tive.

À Keila Aparecida da Silva pela assistência no trabalho experimental, e aos meus colegas de laboratório Danilo Degan Lüders e Davi Antunes de Oliveira.

Aos meus amigos Fernando José Antonio e Rodolfo Teixeira de Souza pela ajuda nas pequenas e grandes coisas do dia à dia e do desenvolvimento deste trabalho.

À minha Mãe pelo seu apoio incondicional.

À Akiko Nisida pelos serviços sempre prestativos da secretaria.

À todos que tornaram a realização deste trabalho possível, de forma direta ou indireta, sua contribuição foi muito importante.

À CAPES, ao Instituto do Milênio de Fluidos Complexos/CNPq, ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos/CNPq pelo apoio financeiro.

Muito obrigada à todos.

Resumo

A textura Schlieren, entre outras mesofases, é observada na fase nemática calamítica e utilizada para o estudo de defeitos topológicos [1-6]. Neste trabalho, nós investigamos qual é a dimensão do capilar adequado para obter tais texturas, e qual a melhor água a ser utilizada no preparo da amostra, para podermos aplicar uma análise estatística dos defeitos topológicos. Assim, apresentamos análises acerca da formação e aniquilação de defeitos topológicos no cristal líquido liotrópico formado por Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH) e Água. As amostras foram preparadas com dois tipos de água: a deuterada (D_2O - óxido de deutério - 99,0 atom % D
 - da Aldrich) e a destilada e deionizada. Mostramos que a densidade de defeitos por área analisada cai exponencialmente com o tempo. Além disso, analisamos a formação de defeitos variando as dimensões do capilar e o tipo de água. E, para concluir, apresentamos análises estatísticas da correlação de defeitos e antidefeitos segundo a estatística de Digal [1], que satisfaz os resultados previstos teoricamente pelo Mecanismo de Kibble [7]. A técnica experimental utilizada foi a microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) com temperatura controlada. As texturas ópticas foram capturadas com o auxílio de uma câmera digital CCD acoplada a um computador.

Abstract

The Schlieren texture, among other mesophases, is observed in the nematic calamitic phase and it is used in the study of topological defects [1-6]. In this work, we investigated which is the most appropriate dimension of the microslides in order to obtain such textures, and which is the best water to be used when preparing the sample, to be able to apply a statistical analysis of the topological defects. Therefore, we presented analysis about the topological defects formation and the annihilation in lyotropic liquid crystals, formed by Potassium Laurate (KL), Decanol (DeOH) and water. The samples were prepared with two types of water: the deuterium oxide (99.0 atom % D - Aldrich) and distilled deionized Water. We showed that the defects density by area decreases exponentially with time. Moreover, we analysed the defects formation by the variation of the microslides dimensions and water types. In order to conclude we presented statistical analysis of the defects and antidefects correlation by the Digal statistics [1], which satisfies the results predicted theoretically by Kibble Mechanism [7]. The experimental technique used is the light polarized microscopy (LPM) with controlled temperature. The optical textures were captured using a digital CCD camera connected to a computer.

Sumário

In	ntrodução			1
1	Fluidos Complexos			3
	1.1	Fluido	os Complexos $[8, 9, 20]$	3
	1.2	Crista	is que Fluem - <i>"Flüssige Kristale"</i>	5
	1.3	Um bi	reve histórico sobre as declinações em CL's $[25, 43, 59]$	24
2	Cris	stais L	íquidos	28
	2.1	Tipos	de Cristais Líquidos	28
		2.1.1	Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)	29
		2.1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)	29
	2.2	Mesof	ases	31
		2.2.1	Mesofase Nemática	32
		2.2.2	Mesofase Colestérica	32
		2.2.3	Fase Esmética	33
		2.2.4	Fase Isotrópica	34
	2.3	Parân	netro de Ordem Nemático	36
		2.3.1	Parâmetro de Ordem Microscópico - Parâmetro de Ordem Es-	
			calar (S) [18, 20]	36
		2.3.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico - Parâmetro de Ordem Ten-	
			sorial $(Q_{\alpha\beta})$	37
	2.4	Teoria	Elástica do Contínuo [19, 75]	39

	2.5	Config	gurações do Vetor Diretor no Meio Nemático via Energia Livre
		[17, 19]	$[9, 43, 59] \ldots \ldots$
	2.6	Obten	ção Experimental das Configurações do Vetor Diretor no Meio
		Nemá	tico (Texturas) Ópticas
3	\cos	molog	ia e Defeitos Topológicos
	3.1	Univer	rso Primordial [18, 78] \ldots
	3.2	Quebr	ra de simetria $[80, 81]$
	3.3	Defeit	os Topológicos [19, 81, 83] \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots
		3.3.1	Domínios de Parede
		3.3.2	Cordas Cósmicas
		3.3.3	Monopólos
	3.4	O Mee	canismo de Kibble $[7, 17, 84]$
	3.5	Estatí	stica de Digal $[1, 19]$
	3.6	Defeit	os Topológicos em Cristais Líquidos Nemáticos
		3.6.1	Defeitos em Cristal Líquido Uniaxial
		3.6.2	Carga Topológica
		3.6.3	Energia das Declinações
4	Pro	cedim	ento Experimental
	4.1	Prepa	ração das amostras do Cristal Líquido Liotrópico
	4.2	Metod	lologia da "Produção de Defeitos"
		4.2.1	Capilar de 50 μm de espessura \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots
		4.2.2	Capilar de 100 μm de espessura $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$
		4.2.3	Capilar de 200 μm de espessura $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$
		4.2.4	Capilar de $400\mu m$ de espessura $\dots \dots \dots$
5	Res	ultado	s e Discussões
	5.1	Dinâm	nica da formação e aniquilação de defeitos via textura
	5.2	Anális	se da Densidade de Defeitos Topológicos Tipo Corda $(m=\pm 1/2)$
		5.2.1	CLL composto por KL , $DeOH \in D_2O$

	5.2.2	Comparação entre o tempo de aniquilação de defeitos nos capi-	
		lares de $50\mu m$, $100\mu m$, $200\mu m$ e $400\mu m$	91
	5.2.3	CLL composto por KL , $DeOH \in H_2O$	92
	5.2.4	Comparação entre o tempo de aniquilação de defeitos nos capi-	
		lares de 50, 100, 200 e 400 μm contendo CLL com H_2O	98
5.3	A dinâ	àmica de aniquilação de defeitos quanto ao tipo de água	99
5.4	Estatís	stica de Digal	101
Conclu	ısões e	Perspectivas	106
Apé	êndice	A	109
Apé	êndice	Β	127
Apé	êndice	C	135
Apé	êndice	D	140

Lista de Figuras

1.1	Representação da sequência dos fenômenos observados por Reinitzer [18].	5
1.2	Termômetro termocrometro de CL [46]	14
1.3	Esquema ilustrativo do arranjo de uma célula de NT [53]	16
1.4	Esquema ilustrativo de estruturas formadas por moléculas anfífilicas [55].	20
1.5	Proteína do vírus do mosaico do tabaco [57]	21
2.1	Aproximação utilizada para moléculas tipo bastão e tipo disco $[65].$	29
2.2	Micela e micela reversa [67]	30
2.3	Estrutura molecular de uma molécula anfifílica típica, laurato de sódio	
	[69]	30
2.4	Esquema ilustrativo das transições de fase em um CL que podem ser	
	observadas entre o sólido e o líquido isotrópico [64, 70]	31
2.5	$\grave{\mathbf{A}}$ esquerda temos uma representação esquemática da ordem nemática	
	[70]. À direita textura de Schlieren observada em um CLT nemático [71].	32
2.6	Representação esquemática da fase colestérica [70]	33
2.7	Representação da mesofase esmética: a) SmA , b) SmC e c) SmC^* [70].	34
2.8	a) Textura de SmA cônoco focal, b) SmC apresentando texturas de	
	Schlieren e focal cônico, c) Textura SmC^* (CL ferroelétrico) [72]	35
2.9	Representação esquemática da inclinação molecular das fases: a) SmI,	
	b) SmF, c) SmL [66]	35
2.10	Tipos de deformações do vetor diretor associadas às constantes K_{11}	
	$(Splay), K_{22}$ (Twist) e K_{33} (Bend), respectivamente [77]	42
2.11	Configurações do vetor diretor para diferentes valores de m e θ_0 [43]	45

2.12	Polarizadores em série com defasagem de 90°. À esquerda, a luz é lin-	
	earmente polarizada, e completamente filtrada ao final do processo. À	
	direita, a presença do CL anisotrópico entre os polarizadores reorienta a	
	luz, mudando seu plano de polarização e permitindo que parte do feixe	
	"passe" pelo analisador.	46
2.13	Foto da textura Schlieren em um CLL nemático obtida no laboratório	
	de CL's da UEM via MOLP. A textura apresenta defeitos tipo ± 1 e $\pm \frac{1}{2}$	
	[19]	47
2.14	Exemplo de um par de defeito e antidefeito. Neste caso, o analisador foi	
	girado no sentido antihorário na foto da direita, a seta vermelha repre-	
	senta um defeito e a azul um anti-defeito. Imagem obtida no laboratório	
	de CL's da UEM	48
2.15	Exemplo de ordenamento do vetor diretor nas proximidades dos defeitos	
	tipo $\pm \frac{1}{2}$ e ± 1 , respectivamente. Figura adaptada das referências [19, 43].	48
3.1	Deslocação em um cristal [80]	57
3.2	Representação do potencial $\mathcal{V}(\phi)$ [84]	58
3.3	Representação do defeito tipo corda cósmica: tipo linha, ou um $loop$	
	fechado	59
3.4	Representação do potencial complexo $\phi = \phi_1 + i\phi_2$ [19]	59
3.5	Representação de defeitos tipo monopólo	60
3.6	Junção de quatro domínios formando o defeito tipo corda cósmica [85].	62
3.7	Formação de defeitos devido a junção de quatro domínios elementares,	
	formando uma rede quadrada. As setas representam as direções aleatórias	
	do parâmetro de ordem de cada domínio [17].	63
3.8	Quadrado de lado ξ e área A_d	64
3.9	Mapeamento da região quadrada de lado $\frac{L}{4}$ e área A_r com domínios em	
	forma de quadrados de lado ξ e área A_d	65

3.10	O parâmetro de ordem nemático é uma semiesfera. Há dois tipos distin-	
	tos de curvas fechadas que podem ser desenhadas nesta superfície: $loops$	
	(1)e linhas conectadas a um par de pontos diametricamente opostos	
	situados no equador do hemisfério, mas que são fisicamente equivalentes	
	(2). Figura adaptada da referência [86]	67
3.11	Declinações tipo $\pm \frac{1}{2}$ no espaço tridimensional [10]	69
3.12	Declinações tipo ± 1 no espaço tridimensional [10]	69
3.13	Defeito tipo +1 que se divide em dois defeitos tipo $+\frac{1}{2}$ [10]	71
4.1	Diagrama de fase da mistura de laurato de potássio, decanol $(6,24wt\%)$	
	e água "leve" (H_2O) ; L, ISO, N_C , N_{BX} e N_D representam a fase lame-	
	lar, micelar isotrópica, nemática calamítica, nemática biaxial e nemática	
	discótica, respectivamente. Adaptado da referência [89] por Paulo Ri-	
	cardo G. Fernandes	73
4.2	Diagrama de fase de uma mistura de laurato de potássio, decanol (a	
	6, 24wt%) e água deuterada $(D_2O);I_1$, N_C , N_B e N_D representam a fase	
	micelar isotrópica, nemática calamítica, nemática biaxial e a nemática	
	discótica, respectivamente [68]	74
4.3	Foto de um capilar de $100 \mu m$ de largura, vedado contendo amostra de	
	CLL	75
4.4	Esquema ilustrativo do trajeto da luz e das partes correspondentes na	
	foto do microscópio óptico (DFI/UEM) [19]	75
4.5	Amostra de CLL em um capilar de 400 $\mu m,$ da direita para esquerda: a	
	38,0°C, a 42,0°C e ainda a 42,0°C, porém 14 horas depois. Aumento	
	de 50 vezes	78
5.1	Sequência de fotos da aniquilação de defeitos em um capilar de $50 \mu m$ de	
	espessura contendo CLL formado pela mistura ternária $KL + DeOH +$	
	H_2O . O intervalo de tempo entre as fotos é de 15, 30, 45 minutos,	
	seguidas de 1h, 2h, 2,5h e 3horas	81

5.2	Sequência de fotos da aniquilação de defeitos em um capilar de $50 \mu m$ de	
	espessura contendo CLL formado pela mistura ternária $KL + DeOH +$	
	D_2O . O intervalo de tempo entre as fotos é de 40 min., 1h20, 1h40,	
	2h30, 3h00, 4h15, 5h10 e 6h30	81
5.3	Sequência de fotos da formação e aniquilação de defeitos em um capilar	
	de 100 μm de espessura contendo CLL formado pela mistura ternária	
	$KL + DeOH + H_2O$. O intervalo de tempo entre cada foto é de 10	
	minutos até a primeira hora, depois, 2, 3, 4, 6 e 17 horas	82
5.4	Sequência de fotos da aniquilação de defeitos em um capilar de 200 μm de	
	espessura contendo CLL formado pela mistura ternária $KL + DeOH +$	
	$D_2 O.$ O tempo de formação dos defeitos é de aproximadamente 20 horas.	83
5.5	Fotos de texturas em capilar de $400 \mu m$ em três momentos críticos da	
	formação de defeitos: após o primeiro período de espera após a transição	
	I-N, logo depois de elevar a temperatura próxima a transição I-N, e outra	
	14 horas depois	84
5.6	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t)\times t$ para o	
	capilar de 50 μm . Os dados experimentais são representados pelos pontos	
	pretos e o ajuste pela linha sólida	86
5.7	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para	
	o capilar de 100 $\mu m.$ Os dados experimentais são representados pelos	
	pontos pretos e o ajuste pela linha sólida	88
5.8	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capi-	
	lar de 200 μm de espessura. Os dados experimentais são representados	
	pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.	89
5.9	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capi-	
	lar de 400 μm de espessura. Os dados experimentais são representados	
	pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.	91

5.10	(a) Gráfico comparativo entre as curvas de ajuste para capilares de	
	50,100,200 e 400 μm ; (b) Comparativo entre as curvas de ajuste com	
	os dados normalizados para os mesmos capilares	92
5.11	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o	
	capilar de $50 \mu m$ de espessura. Os dados experimentais são representados	
	pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida	94
5.12	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capi-	
	lar de 100 μm de espessura. Os dados experimentais são representados	
	pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.	95
5.13	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capi-	
	lar de 200 μm de espessura. Os dados experimentais são representados	
	pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.	96
5.14	Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capi-	
	lar de 400 μm de espessura. Os dados experimentais são representados	
	pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.	98
5.15	(a) Gráfico comparativo entre as curvas de ajuste para capilares de	
	50,100,200 e 400 $\mu m;$ (b) Comparativo entre as curvas de ajuste com	
	os dados normalizados para os mesmo capilares	99
5.16	Gráficos de comparação das curvas de ajuste da densidade de defeitos	
	em função do tempo $\eta(t) \times t$ para capilares de (a) 50 μm , (b) 100 μm , (c)	
	$200\mu m e (d) 400\mu m \text{ com CLL sintetizado com } H_2O e D_2O$	100
5.17	Estatística de Digal para as quatro espessuras de capilar com D_2O . De	
	cima para baixo: 50, 100, 200 e $400\mu m$	102
5.18	Estatística de Digal para as quatro espessuras de capilar com H_2O . De	
	cima para baixo: 50, 100, 200 e $400\mu m$	103
19	Amostra com D_2O . Região 1 nos instantes $t_1 = 0,66$ hora, $t_2 = 1,33$ hora,	
	$t_3=1,66$ hora, $t_4=2,5$ horas, $t_5=3$ horas, $t_6=4,25$ horas. Aumento	
	de 50 vezes pela objetiva	110

20	Amostra com D_2O . Região 2 nos instantes $t_1 = 0,66$ hora, $t_2 = 1,33$ hora,	
	$t_3=1,66$ hora, $t_4=2,5$ horas, $t_5=3$ horas, $t_6=4,25$ horas. Aumento	
	de 50 vezes pela objetiva	111
21	Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora,	
	$t_3 = 0,75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2,5$ horas. Aumento de	
	50 vezes pela objetiva.	113
22	Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas,	
	$t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	114
23	Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora,	
	$t_3=0,75$ hora, $t_4=1$ hora, $t_5=2$ horas, $t_6=2,5$ horas. Aumento de	
	50 vezes pela objetiva.	115
24	Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas,	
	$t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	116
25	Amostra com H_2O . Região 3 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora,	
	$t_3=0,75$ hora, $t_4=1$ hora, $t_5=2$ horas, $t_6=2,5$ horas. Aumento de	
	50 vezes pela objetiva.	117
26	Amostra com H_2O . Região 3 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas,	
	$t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	118
27	Amostra com H_2O . Região 4 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora,	
	$t_3=0,75$ hora, $t_4=1$ hora, $t_5=2$ horas, $t_6=2,5$ horas. Aumento de	
	50 vezes pela objetiva.	119
28	Amostra com H_2O . Região 4 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas,	
	$t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	120
29	Amostra com H_2O . Região 5 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora,	
	$t_3=0,75$ hora, $t_4=1$ hora, $t_5=2$ horas, $t_6=2,5$ horas. Aumento de	
	50 vezes pela objetiva.	121
30	Amostra com H_2O . Região 5 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas,	
	$t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	122

31	Amostra com H_2O . Região 6 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora,	
	$t_3=0,75$ hora, $t_4=1$ hora, $t_5=2$ horas, $t_6=2,5$ horas. Aumento de	
	50 vezes pela objetiva.	123
32	Amostra com H_2O . Região 6 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas,	
	$t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	124
33	Amostra com H_2O . Região 7 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora,	
	$t_3=0,75$ hora, $t_4=1$ hora, $t_5=2$ horas, $t_6=2,5$ horas. Aumento de	
	50 vezes pela objetiva.	125
34	Amostra com H_2O . Região 7 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas,	
	$t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	126
35	Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_1 = 1$ hora, $t_2 = 2$ horas e	
	$t_3=3$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva. \ldots \ldots \ldots \ldots	128
36	Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_4 = 4$ horas, $t_5 = 5$ horas e	
	$t_6 = 6$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	129
37	Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_7 = 7$ hora, $t_8 = 8$ horas e	
	$t_9 = 23$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	130
38	Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_1 = 2, 5$ horas, $t_2 = 3, 5$ horas,	
	$t_3=4,5$ horas e $t_4=5,5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	131
39	Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_5 = 6, 5$ horas, $t_6 = 7, 5$ horas	
	e $t_7 = 21,5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	132
40	Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_1 = 2, 5$ horas, $t_2 = 3, 5$ horas,	
	$t_3=4,5$ horas e $t_4=5,5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	133
41	Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_5 = 6, 5$ horas, $t_6 = 7, 5$ horas	
	e $t_7 = 21,5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	134
42	Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_1 = 17, 5$ horas, $t_2 = 19, 5$ horas,	
	$t_3=21,5$ horas e $t_4=22,5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	136
43	Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_5 = 39, 0$ horas, $t_6 = 41, 0$ horas,	
	$t_7=43,0$ horas e $t_8=47,0$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva	137

- 44 Amostra com H_2O . Região nos instantes $t_1 = 19, 5$ horas, $t_2 = 21, 5$ horas, $t_3 = 24, 5$ horas e $t_4 = 26, 0$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva. 138
- 45 Amostra com H_2O . Região nos instantes $t_5 = 28, 0$ horas, $t_6 = 30, 0$ horas, $t_7 = 43, 5$ horas e $t_8 = 22, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva. 139

Lista de Tabelas

3.1	Tabela indicando a Evolução do Universo a partir do Big Bang [19, 79].	54
3.3	Tabela comparativa entre os valores previstos teoricamente pelo Mecan-	
	ismo de Kibble e pela $Eq. 3.9$ e os valores experimentais presentes na	
	literatura para defeitos e antidefeitos correlacionados [19]	66
41	Concentração de KL $DeOH$ e água usados no preparo das amostras	
1.1	Porcontagon on maga	74
		74
4.2	Valores da espessura e largura dos capilares utilizados neste trabalho.	76
5.1	Valores de η em função do tempo para o capilar de $50\mu m$	86
5.2	Valores de η em função do tempo para o capilar de $100\mu m$	87
5.3	Valores de η em função do tempo para o capilar de $200\mu m$	89
5.4	Valores de η em função do tempo para o capilar de $400\mu m$	90
5.5	Valores de η em função do tempo para o capilar de $50 \mu m$ de espessura.	93
5.6	Valores de η em função do tempo para o capilar de $100 \mu m$ de espessura.	94
5.7	Valores de η em função do tempo para o capilar de 200 μm de espessura.	96
5.8	Valores de η em função do tempo para o capilar de $400 \mu m$ de espessura.	97
5.9	Valores de σ para cada capilar com D_2O	104
5.10	Valores de σ para cada capilar com H_2O	104
5.11	Valores de $\nu \in \mathbb{C}$ para cada capilar com D_2O	105
5.12	Valores de σ cada capilar com H_2O	105
13	Valores de Δn para o capilar de $50\mu m$ com D_2O	109
14	Valores de Δn para o capilar de $50\mu m$ com H_2O	112

15	Valores de Δn para o capilar de $100\mu m$ com D_2O	127
16	Valores de Δn para o capilar de $100\mu m$ com H_2O	131
17	Valores de Δn para o capilar de 200 μm com D_2O	135
18	Valores de Δn para o capilar de 200 μm com H_2O	138
19	Valores de Δn para o capilar de $400\mu m$ com D_2O	140
20	Valores de Δn para o capilar de $400\mu m$ com H_2O	143

Introdução

Os fluidos complexos normalmente são misturas que apresentam coexistência entre duas fases, como por exemplo as suspensões (sólido-líquido), granulados (sólido-gás), espumas (líquido-gás) e emulsões (líquido-líquido) [8].

De acordo com o que a coexistência da fase impor, estes exibem respostas mecânicas incomuns causadas pelos confinamentos geométricos. Nestas respostas devido às características tais como a desordem elevada, acoplamentos e aglomeramentos em escalas múltiplas do comprimento incluem transições tipo sólido e tipo líquido, além das flutuações.

O estudo da dinâmica das partículas em fluidos complexos, ainda são temas atuais de pesquisa como por exemplo os trabalhos das referências [9-13].

Este estudo se torna interessante, porque na natureza a maioria dos eventos se manifestam dinamicamente, e as partículas ao perder energia devido ao atrito tornamse funções não lineares da velocidade e das forças normais, tal que a inibição topológica que flui por essa aglomeração resultam em elementos chaves nestes sistemas [9].

Nos últimos anos, os trabalhos envolvendo fluidos complexos do ponto de vista cosmológico tem sido alvo de grande atenção [1-6, 14-16]. Os principais estudos realizados do ponto de vista experimental são aplicados em Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's) [4-6], e do ponto de vista teórico com simulações computacionais [14, 15]. Para a nossa aplicação dos fluidos complexos com um enfoque cosmológico, necessitamos analisar uma textura que forneça informações topologicamente análogas às do âmbito da cosmologia. Neste mesmo foco, recentemente iniciou-se um estudo inédito com os

cristais líquidos liotrópicos [2, 17-19]. No decorrer desta pesquisa, observou-se que dois fatores são importantes na obtenção destas texturas topológicas: a influência das dimensões do capilar, bem como o tipo de água utilizada no preparo da amostra. Assim nesta dissertação dedicamos nossa atenção a estes aspectos, realizando também a análise em relação a Cosmologia voltada aos resultados teóricos fornecidos pelo Mecanismo de Kibble.

Para isso, nos detivemos somente ao uso do Cristal Líquido Liotrópico (CLL's): a mistura ternária composta por laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e água, com dois tipos de amostras, um preparado com água deionizada (H_2O), e outra com água deuterada (D_2O). E, os capilares adotados foram os de 50, 100, 200 e 400 μ m de espessura.

Assim, este trabalho é exposto da seguinte forma: No capítulo 1, apresentamos brevemente alguns exemplos de fluidos complexos e posteriormente voltamos nossa atenção ao tipo de fluido complexo estudado neste trabalho, que são os cristais líquidos. Neste contexto, seguimos com o histórico dos Cristais Líquidos (termotrópicos e liotrópicos), do estudo das declinações, e de sua aplicação no âmbito cosmológico até os tempos atuais. Ao capítulo 2, reservamos para apresentar a teoria básica dos cristais líquidos necessária para a compreensão do estudo de defeitos em meio líquido cristalino. Em continuidade deste estudo são apresentados a formação de defeitos e tipos de defeitos obtidos via técnica experimental de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP). No capítulo 3, apresentamos a base cosmológica para a aplicação da estatística de Digal [1], para a comparação com os resultados teóricos previstos pelo Mecanismo de Kibble [7]. No capítulo 4, apresentamos a parte experimental, como o preparo da amostra, obtenção dos dados experimentais e resultados obtidos. A interpretação dos resultados obtidos, como a influência do tamanho do capilar, influência do tipo de água, efeitos de coalescência e aniquilação dos defeitos, bem como a análise via estatística de Digal e a comparação com o Mecanismo de Kibble estão apresentados no capítulo 5. Por fim, apresentamos as conclusões, referências e aos apêndices destinamos às fotos analisadas neste trabalho.

Capítulo 1

Fluidos Complexos

Neste capítulo apresentamos inicialmente a definição de Fluidos Complexos e alguns exemplos dos mesmos, seguidamente do tipo de fluido complexo estudado neste trabalho que são os Cristais Líquidos.

1.1 Fluidos Complexos [8, 9, 20]

Atualmente há grupos de pesquisa que se dedicam especialmente ao estudo da dinâmica de fluidos complexos, como por exemplo a referência [9].

Como já citado na introdução, com outras palavras, um fluido é considerado complexo quando seus componentes são sistemas complexos por eles mesmos, tais como as macromoléculas no polímero derretido, a lamela na espuma, os grãos dispersos em granulados, ou as biomoléculas no citoplasma.

Estes possuem em comum, propriedades ópticas, elétricas e mecânicas de sólidos cristalinos e/ou líquidos isotrópicos [8, 21-22]. À seguir, apresentamos brevemente sobre os seguintes fluidos complexos: os fluidos de interesse biológico, fluidos magnéticos (como os ferrofluidos) e cristais líquidos.

• Fluidos de Interesse Biológico

Neste tipo de fluido encontram-se os lipídios e proteínas. Estudos recentes estão

voltados as componentes lipídicas do plasma humano visto que a lipoproteína de baixa densidade (LDL) é uma das maiores vilãs ao organismo humano, também conhecida como "colesterol ruim". Isto ocorre porque a LDL quando oxidada, não é mais reconhecida pelo sistema imunológico do corpo humano como sendo algo próprio dele, o que desencadeia uma reação imunológica. Sendo este o início do processo que culmina em diversas doenças cardiovasculares, como a arterosclerose e o derrame [22, 23].

• Ferrofluidos [20, 22]

Os Ferrofluidos são substâncias constituídas por nano partículas de óxidos magnéticos com dimensão típica de $10^{-8}m$.

Estão associados às moléculas de um surfactante ou são carregadas eletricamente, de modo que possam ser dispersas em um fluido de transporte.

Os fluidos magnéticos possuem alta susceptibilidade magnética como o Fe e a fluidez de um líquido isotrópico. Suas particularidades físico-químicas permitem que sejam aplicadas em diferentes dispositivos tecnológicos como selos magnéticos em discos rígidos de computadores, dissipadores de calor em auto-falantes e fones de ouvido, sensores de inclinação utilizados na aeronáutica e tintas magnéticas que tornam aviões indetectáveis por radares, entre outras aplicações.

Estes fluidos complexos também estão se tornando um material promissor para aplicações terapêuticas, na qual as partículas magnéticas são utilizadas como vetores de drogas e na hipertemia, ambos no tratamento de câncer, e como elemento de contraste para a obtenção de imagens *in vivo*.

• Cristais Líquidos

Os CL's possuem este nome porque apresentam estados intermediários entre o estado líquido isotrópico e o sólido cristalino. Alguns desses cristais líquidos são formados por processos de auto-agregação e auto-organização, possuindo uma interface direta com as estruturas celulares como as membranas de fosfolipídios, estes são denominados de Cristais Líquidos Liotrópicos. Outros são utilizados em diferentes dispositivos como sensores de temperatura e pressão, *displays*, mostradores em geral, televisores e monitores de computador, que são os Cristais Líquidos Termotrópicos e/ou compósitos [22].

A mistura de ferrofluido com cristal líquido na fase nemática nos fornece um novo composto chamado de ferronemático, que também é considerado um outro tipo de fluido complexo.

Além das aplicações citadas dos CL's, este tipo de fluido complexo está sendo explorado em âmbito cosmológico, tanto de CLT's como por exemplo as referências [1, 3, 11-13, 18, 24] quanto de CLL's [2, 17, 19]. E, este também é o fluido complexo estudado neste trabalho. Passaremos a seguir (seção 1.2) à apresentar uma revisão histórica dos cristais líquidos.

1.2 Cristais que Fluem - "Flüssige Kristale"

A descoberta do estado da matéria, hoje conhecido como Cristal Líquido, é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1858 - 1927).

Em 1888, Reinitzer trabalhando então no Instituto de Fisiologia de Plantas da Universidade de Praga, observou que um material conhecido como benzoato de colesterila tinha dois pontos de fusão distintos (145, 5°C e 178, 5°C) (*Fig. 1.1*).

Isto ocorreu enquanto estudava cenouras, mais precisamente extraia delas o colesterol a fim de determinar sua fórmula química [25-27].





As substâncias normais que Reinitzer conhecia até então, possuiam um único ponto de fusão, além disso, o benzoato de colesterila apresentava outro efeito cromático interessante exibindo cores espetaculares nas vizinhanças de qualquer dos seus pontos de fusão. O que estaria se passando com esta substância?

Foi então para solucionar este enigma que Reinitzer escreveu ao cristalógrafo alemão Otto Lehmann (1855 - 1922) da Escola Politécnica de Aachen.

A curta correspondência durou pouco mais de um mês (14 de março à 3 de abril), mas foi o suficiente para Reinitzer apresentar os resultados (com reconhecimento das contribuições de Lehmann) em um encontro da Sociedade de Química de Viena, em 3 de maio de 1888.

O seu artigo pioneiro, intitulado *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins* (Contribuições para o Estudo do Colesterol) foi publicado na revista *Monatshefte für Chemie* (*Wien*) (Boletim Mensal de Química de Viena), em 1888 [25-27].

Lehmann começou a investigar essa amostra, já que dispunha de microscópio de luz polarizada e um sistema de aquecimento [27].

No final de agosto de 1889, submeteu seu artigo *Über fliessende Krystalle* (Sobre os cristais que fluem) que foi publicado naquele mesmo ano na revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Revista de Química-Física) [25, 28].

Entre 1890 e 1900, Lehmann publicou uma série de artigos onde descreveu vários materiais que apresentavam dois ou até três pontos de fusão. Durante sua pesquisa encontrou uma fase a que chamou *fliessende Krystalle* (cristais que fluem) ou *schleimig flüssige Krystalle* (cristais líquidos viscosos) e outra que batizou de *Krystalline flüssigkeit* ou *tropfbar flüssige Krystalle* (cristais líquidos que formam gotas).

Quando o material apresentasse ambas as fases, a segunda era sempre a de temperatura mais elevada e turva, enquanto a primeira era transparente e muito viscosa, apresentando cristalinos claramente visíveis ao microscópio óptico. O tipo de cristais que formavam gotas possuíam uma propriedade física até então exclusivamente associada ao estado sólido, a birrefringência.

Foi então entre a cristalinidade e a fluidez que Lehmann propôs em 1900 o termo *Flüssige Krystalle* (cristais que fluem), ou Cristais Líquidos (CL's), para descrever na sua globalidade o novo fenômeno que havia descoberto [27]. Nesses primeiros anos a teoria de Lehmann foi refutada por químico-físicos que atribuíam a birrefringência observada, assim como seus pontos de fusão, às impurezas presentes no material, ou então que os CL's na verdade fossem colóides ou emulsões.

Experiências delicadas realizadas por Lehmann e pelo químico-físico Rudolf Schenck (1970 - 1965), permitiram demonstrar que contrariamente às previsões dos céticos, as propriedades dos CL's eram diferentes das misturas coloidais [27].

Um dos pioneiros na síntese dos CL's nos primórdios do século XX, foi o químico alemão Daniel Vorländer (1867 - 1941) da Universidade de Halle, quem descobriu o primeiro indício importante da verdadeira natureza dos CL's.

No artigo *Einfluss der molekularen Gentalt aufden Krystallinisch-flüssigin Zustand* (Da influência da Forma das Moléculas sobre o Estado Líquido Cristalino), Vorländer discutiu que a maior parte dos materiais que davam origem aos CL's eram compostos por moléculas alongadas. Mais tarde ainda observou que entre os CL's viscosos encontravam-se muitos compostos do tipo sabão [25, 27, 29].

Não muito distante, ainda no final da primeira década daquele século, surgiu a primeira tentativa séria de elaborar uma teoria matemática que desse conta de explicar as propriedades dos CL's.

Isto ocorreu nos anos de 1907-09 publicado por Emil Bose (1871 - 1911) do Departamento de Química-Física da Universidade de Danzing em três artigos na *Physikalische Zeitschrift* (Revista de Física).

No primeiro deles *Für und wider die Emulsions natur der krstallinischen Flüs*sigkeiten (Prós e Contras de Considerarem Emulsões os Fluidos Cristalinos), Bose destaca que os CL's não deviam ser nomeados de tal maneira, e nem de líquido cristalino, por estes não possuirem uma verdadeira estrutura cristalina [27].

Em seu segundo artigo da série Zur Theorie der anisotropen Flüsigkeiten (Da teoria dos Líquidos Anisotrópicos) considerando a forma molecular dos CL's como sendo elipsóides ou bastões, ele fez uso da equação de estado dos fluidos de Van der Waals (1873) e do modelo do ferromagnetismo de Pierre Weiss (1908) para explicar o comportamento das moléculas de CL [25, 27, 30]. Já em seu terceiro artigo, Bose tentou comparar as previsões teóricas de seus artigos anteriores com dados experimentais [27].

Em 1909, Lehmann visitou Genebra e Paris onde articulou um longo seminário acompanhado de demonstrações experimentais, o que acabou inspirando o surgimento da escola francesa de CL's, sendo um de seus participantes Charles Mauguin (1878 -1958) que publicou uma série de artigos sobre o assunto.

Mauguin realizou um grande número de experiências colocando o CL entre duas placas de vidro e este entre polarizadores cruzados. Verificou que de acordo com a teoria, se a luz se propaga num dado eixo z perpendicular ao eixo principal da birrefringência, este irá girar no plano à medida que z varia, e o mesmo ocorre com o plano de polarização, de modo que ocorre uma certa transmissão de luz através dos polarizadores cruzados.

Em outras palavras, seria possível que a amostra não fosse uniforme, girando o plano de polarização entre as placas [25, 27, 31].

Mauguin também observou que o plano de polarização da amostra poderia ser alinhado por um campo magnético, logo, não transmitiria luz [25, 27, 32].

François Grandjean (1882 - 1975) foi quem primeiro preocupou-se em discernir efeitos intrínsecos e extrínsecos em CL's. Em 1916, publicou o artigo Orientation des liquides anisotropes sur les cristaux (Orientação dos líquidos anisotrópicos em cristais), no qual fez observações sobre as interações de superfície que seriam responsáveis pela orientação dos CL's próximo ao que chamou de camada capilar. E, que fora das vizinhanças de sua superfície as interações interiores é que determinariam a orientação no interior do volume [25, 27, 33].

Max Born (1882 - 1970), também em 1916, elaborou uma teoria para os CL's adaptando a teoria magnética de Weiss, porém tomando de partida que as moléculas teriam um comportamento dipolar que apontaria ao longo de um eixo resultando no seu comportamento não ordinário [27].

Em 1917, Grandjean publicou seu trabalho mais importante na área, o artigo intitulado Sur l'application de la théorie du magnétisme aux liquides anisotropes (Aplicação da teoria do magnetismo em fluidos anisotrópicos) na revista *Comptes Rendus de I'Académie des Sciences*, uma versão modificada da teoria do campo molecular de Born para CL's, sob a influência das teorias magnéticas de Curie e Weiss, onde assumiu que as moléculas provavelmente seriam apolares, tratando-as como objetos alongados cujas extremidades fossem iguais. Mesmo não sendo rigorosamente verdadeira, tal aproximação seria suficiente para prever corretamente as propriedades dos CL's [25, 27, 34].

Georges Friedel (1865 - 1933) em 1922, publicou um artigo de revisão resumindo suas próprias investigações e de outros nos Annales de Physique de Paris, intitulado Les états mésomorphes de la matière (Os Estados Mesomorfos da Matéria). Friedel abre seu artigo explicando a razão de sua preferência em utilizar o termo mesomorfo (do grego, mesos = intermédio e morphe = forma) e não cristal líquido ou fluido cristalino, por transmitir a idéia errônea de tratar-se de um "simples cristal exibindo algum grau inesperado de fluidez".

Também eliminado os termos "líquido birrefringente" e "líquido anisotrópico" (usado por pesquisadores que não identificavam tal material com cristais), pois alguns deles não eram líquidos, além da birrefringência e da anisotropia não serem suas características mais especiais e por serem associadas às substâncias cristalinas e ainda podendo ocorrer em substâncias amorfas sujeitas à força mecânica ou à um campo elétrico ou magnético.

O termo mesomorfo seria o mais apropriado, pois o ordenamento molecular deste material estaria entre a ordem à baixas temperaturas (característica dos cristais) e desordem à altas temperaturas (própria de estruturas amorfas) [25, 27, 35].

Neste mesmo artigo, Friedel introduziu a nomenclatura moderna para esse material. Os CL's viscosos de Lehmann passaram a se chamar *esméticos* (do grego, *smegma* = sabão) devido a predominância de compostos do tipo sabão, enquanto os CL's que formam gotas tornaram-se os *nemáticos* (também do grego, *nema* = filamento), pois vistos ao microscópio apresentavam filamentos típicos da textura *Schlieren*, e por fim, chamou de *colestérico* uma variante quiral do nemático que correspondem aos CL's originais de Reinitzer [25, 27, 35]. Friedel identificou as novas fases como intermediárias entre a fase sólida e a líquida, e não pela sua viscosidade, mas sim pelo ordenamento molecular. A fase nemática, que geralmente é turva, é caracterizada pela ordem orientacional, onde as moléculas são alinhadas em média na mesma direção, o que já é o suficiente para produzir a anisotropia óptica desta fase [27].

No ano seguinte (1927), Edmond Friedel (1895 - 1972), filho de Georges Friedel, confirmou a predição de seu pai, de que os materiais esméticos são de fato compostos por camadas equidistantes de moléculas em seu artigo *La diffraction des rayons X par les corps smectiques* (Difração de raios X por substâncias esméticas) [25, 27, 36].

Os primeiros documentos substanciais escritos na língua inglesa sobre CL's, são as atas do *Faraday Discussion* realizado em abril de 1933 no *Royal Society of Chemistry* em Londres, sobre o tema *Cristais Líquidos e Corpos Fundidos Anisotrópicos*, e contou com cerca de cento e cinquenta participantes entre membros e visitantes.

Durante o encontro seguiu um debate entre os teóricos do "aglomerado" (conceito introduzido por Bose) representados por Leonard Orstein (1880 - 1941) e Wilhelm Kast (1898 - 1980), e os teóricos da distorção Carl Wilhelm Oseen (1879 - 1944) (que submeteu um trabalho ao evento, porém não estava presente) e Hans Ernest Werner Zocher (1893 - 1969) [25, 27].

Os teóricos do "aglomerado" estavam interessados em explicar a anisotropia apresentada pelas mesofases líquido cristalinas, postulando a existência de aglomerados de moléculas alinhadas que apresentariam tal formação, primeiramente, devido a forma alongada das moléculas, mas também pelo momento de dipolo exibido por essas [25, 27, 37], enquanto os teóricos da distorção preocupavam-se com a anisotropia óptica.

Oseen construiu o que atualmente é conhecida como uma teoria contínua, trabalhando com as médias das grandezas que caracterizam a estrutura microscópica, neste caso do CL. Mas, pensou equivocadamente que as interações moleculares eram aditivas aos pares, também encontrou dificuldade nas interações eletrostáticas que dão origem a fase colestérica, e acreditava que os CL's não obedeciam as equações de Navier-Stokes e as leis de Newton [25, 27, 38]. Seu aluno, Adolf Anzelius (1894 - 1979) desenvolveu uma teoria hidrodinâmica para os CL's nemáticos, que apesar de criativa não era de todo correta, mas que abriu caminho para a teoria de Ericksen-Leslie (1968).

Vinte e cinco anos depois, em um encontro similar, Charles Frank (1911 - 1998) apresentou uma nova versão do artigo de Oseen [27].

Ainda no Faraday Discussion, houve a apresentação do trabalho de Vsevolod Konstantinovitch Freédericksz (1885 - 1944) e V. Zolina: As forças que causam a orientação de um cristal líquido [27], e de Zocher, com o trabalho: O efeito de um campo magnético sobre o estado nemático, um artigo teórico sobre a teoria contínua dos nemáticos onde se calcula o torque das moléculas de CL entre placas paralelas, uma delas fixa e a outra tendo a possibilidade de ser rotacionada, na presença de um campo magnético, podendo este ser paralelo ou perpendicular às placas, seguindo de uma seção experimental a fim de testar a teoria [25, 27, 39].

A descoberta de Freédericksz já havia sido apresentada no Congresso Soviético de Física em 1926, e na *Physikalische Zeitschrift* em 1927 [27].

Traçaremos a partir deste ponto alguns comentários sobres vários trabalhos que ajudaram a construir o cenário da física moderna dos CL's, assim como o caminho trilhado pelos pioneiros no estudo de suas aplicações tecnológicas.

Quanto aos trabalhos acadêmicos, podemos dizer que o primeiro deles é artigo de Grandjean de 1917, anteriormente citado, que em resumo é uma teoria de campo molecular para CLs nemáticos seguindo a idéia da teoria de campo para o eletromagnetismo criada por Langevin e Weiss [25, 27, 34].

Avançando alguns anos na história dos CL's, a primeira patente relacionada com essas substâncias foi concedida em 1936, pela *Marconi's Wireless Telegraph Company Limited* de Guglielmo Marconi (1874 - 1937), físico, engenheiro, Prêmio Nobel de 1909 e ainda um empresário excepcional.

A patente foi solicitada em colaboração de seus funcionários, os irmãos Barnett e Nyman Levin com o título *Melhoramentos das Válvulas Ópticas* e tratava-se de utilizar a birrefringência da fase nemática em válvulas ópticas, onde uma tensão elétrica é usada para ligar ou desligar um feixe de luz, até então, faziam uso do nitrobenzeno, que além de ser um explosivo apresenta uma resposta muito baixa do efeito Kerr $(4 \times 10^{-5} m^2 W^{-1})$ que consiste em induzir birrefringência numa amostra através da aplicação de um campo elétrico¹.

Nesta patente comparou-se a constante de Kerr do nitrobenzeno com a do CL anisalamina cinamato de etilo que foi declarada como sendo aproximadamente $7m^2W^{-1}$. Uma melhoria bastante considerável, embora hoje se saiba que este valor estava errado [25, 27, 41].

Outro artigo de importância substancial na literatura dos CL's, é o trabalho de Victor Tsvetkov (1910 - 1999) de 1942, *Über die Molekülanordnung in der anisotropflüssigen Phase* (Ordem Molecular na Fase Líquido Anisotrópica) onde pôde ser visto pela primeira vez entre as obras focadas em CL's, o parâmetro de ordem nemático (o parâmetro de ordem orientacional já havia sido utilizado anteriormente por P. H. Herman e P. Platzek em um artigo de 1939 sobre a relação entre expansão anisotrópica e birrefringência em linhas orientadas) [25, 27, 42].

A investigação tanto tecnológica quanto acadêmica dos CL's foi estagnada pela Segunda Guerra Mundial, e assim se seguiu nos anos imediatamente após a guerra [27].

O renascimento da área só começou a dar sinais na segunda metade da década de 1950.

Isto ocorreu em 1957, nos Estados Unidos, sob a forma de um longo artigo de revisão publicado por Glenn Brown (1915 - 1995), da Universidade de Cincinnati em Ohio, e pelo seu aluno Willian Shaw, contando com uma rica bibliografia desde os primordios da história dos CL's, incluindo as fases liotrópicas, artigo este publicado na *Chemical Reviews* [25, 27].

Também em 1958, no Reino Unido, foi realizado um novo Faraday Discussion da Royal Society of Chemistry de Londres intitulada Configurações e Interações das Macromoléculas e Cristais Líquidos, no qual estava presente Charles Frank.

¹O efeito Kerr foi descoberto pelo escocês John Kerr em 1875 [40].

Nesta ocasião apresentou sua teoria da distorção dos CL's que se tornou um dos artigos mais influentes na área.

Mesmo que o conceito das constantes elásticas não tenha sido introduzido por Frank, a notoriedade que tal conceito adquiriu junto a este artigo foi o suficiente para que viessem a ser conhecidas com o seu nome.

Outra contribuição do artigo de Frank, foi a criação do termo *disclination*, analogia com as deslocações em sólidos [25, 27, 43] que veremos com mais detalhes na seção 1.2.

No mesmo ano de 1958, Wilhelm Maier (1913 - 1964) e Alfred Saupe (1925 - 2008) da Universidade de Freiburg em Breisgau, na Alemanha, publicaram na Zeitschrift für Naturforschung uma teoria equivalente a de Grandjean, e esta, como se sabe, se tornou referência na área. A teoria de Grandjean só foi redescoberta em 1975 por escritores de obituários em decorrência do seu falecimento. Gradjean que antecipou a teoria de Maier e Saupe, era um excepcional microscopista e teve imenso reconhecimento em outra área, no estudo científico de ácaros, sendo que os estudos em CL's correspondem à uma pequeníssima parte de sua obra [27]. Também foi colaborador de George Friedel.

E, ainda em 1958, foi publicado o artigo de Maier e Saupe *Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes* (Uma Teoria Molecular Simples do Estado Líquido Cristalino Nemático) que introduziu uma teoria de campo molecular para o estado nemático. Na realidade, tratava-se de um resumo do que seria publicado em outros dois artigos apresentados nos anos seguintes [25, 44].

Em 1959, Heinrich Arnold (1933 -) e Horst Sackmann (1921 - 1993) introduziram a atual classificação das fases esméticas A, B e C em seu artigo *Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen* (Relações Isomórficas entre Fases Líquido Cristalinas) [25, 45].

No campo tecnológico, em março de 1960, a Westinghouse Electric Corporation em Pittsburgh, Pensilvânia, solicitou a patente Dispositivos Térmocrômicos de Captação de Imagens Utilizando a Fase Colestérica de um Cristal Líquido.

Os indicados como inventores da patente requerida foram James L. Fergason (1935 -), Thomas P. Volg e Max Garbuny. O pedido da patente (que foi concedida em dezembro de 1963) explicava que o dispositivo só poderia ser fabricado utilizando a fase colestérica devido a sua propriedade de dispersão seletiva da luz, que por sua vez depende da temperatura. Tais dispositivos são os ancestrais das películas plásticas utilizadas como termômetro, por exemplo os de aquários, e são chamados termômetros termocrômicos [27]. Na *Fig. 1.2* podemos ver um exemplar desses termômetros.



Figura 1.2: Termômetro termocrometro de CL [46].

Como sabemos, o avanço não parou nos modestos termômetros. Com a miniaturização na indústria de computadores e devido as manifestações ópticas apresentadas pelos CL's, não tardou a surgir a idéia de construir mostradores utilizando tais materiais, o que teve início nos primeiros anos da década de 1960 [27].

Em 1963, Richard Willians (1927 -) publicou na *Nature* o artigo *Cristais Líquidos num Campo Elétrico* e na *Journal of Chemical Physics*: *Domínios em Cristais Líquidos*, nos quais estavam registrados os resultados de suas experiências com p-azoxianisol (o mesmo composto usado por Lehmann, Mauguin e Grandjean) que foi posto entre placas de vidro formando uma película entre um e quatro milímetros de espessura.

Estas placas recebiam um revestimento condutor de modo a poder se aplicar uma tensão, era então, incidida luz não-polarizada na amostra e na ausência de qualquer tensão aplicada a luz era transmitida, à uma pequena tensão nada acontecia e acima de um limiar de tensão formavam-se "domínios" (que são regiões mais escuras onde o CL parece ter orientação não uniforme paralelo às placas). Porém, não se sabia quais mecanismos estariam por trás de tais efeitos, e Willians especulou se tratar de efeitos de orientação [25, 27, 47].

A esta altura não se tinham referências de utilizar essas observações para produzir mostradores, embora Willians pertencesse aos laboratórios da *Radio Corporation of America* (RCA) em Princeton, New Jersey. Foi então que os investigadores da *Sarnoff Center* da RCA: substituiram os tubos de raios catódicos por CL.

O grupo era liderado por George Heilmeier (nascido a 1936 e atualmente na University of Pennsylvania) que em 1968 publicou um artigo de engenharia sobre o que chamou de efeito de *Dispersão Dinâmica da Luz* em colaboração com Lucian Barton e Louis Zanoni [25, 27, 48].

Porém, a direção do RCA não percebeu que ali estava uma alternativa viável para seu objetivo inicial, os televisores de parede, e no final da década de 1960, o grupo de CL's da RCA se dispersou [27].

No ano de 1968 também foi publicado o artigo do matemático escôces Frank Matthews Leslie (1935 - 2000) da Universidade de Strathclyde, em Glasgow, *Algumas Equações Constitutivas para Cristais Líquidos*, onde vemos a primeira expressão completa da teoria contínua contemporânea dos CL's nemáticos, conhecida como teoria de Ericksen-Leslie ou nematodinâmica, que como já foi dito, era uma versão corrigida da teoria de Anzelius referida por Oseen em 1933.

A teoria foi elaborada juntamente com Jerry L. Ericksen (1924 -), da Universidade Johns Hopkins de Baltimore [25, 27, 49].

Com efeito, neste ano, os CL's despertaram a atenção do físico francês Pierre Gilles de Gennes (1932 - 2007), que além dos CL's, se dedicou a vários ramos da física entre eles o espalhamento de nêutrons e magnetismo (ainda na década de 1950), supercondutores, polímeros e dinâmica molecular. O caráter interdisciplinar de sua linha de pesquisa foi de grande importância para sua colaboração no estudo dos CL's, onde fez interessantes analogias entre os CL's e supercondutores, além dos materiais magnéticos [25, 27, 50].

Ainda em 1968, chegou a notícia do trabalho desenvolvido pelo grupo de CL's da

RCA e no ano seguinte, na Alemanha, H. Kelker e B. Scheurle da *Hoechst Company* reportaram o isolamento do composto MBBA (n-4'-methoxy benzylidene-n-butylanilin), que tornou possível produzir dispositivos de CL's que funcionassem a temperatura ambiente (lembrando que as propriedades nemáticas apresentadas pelo benzoato de colesterilo de Reinitzer se apresentava entre 145°C e 178°C, e o p-azonianizol (PAA) entre 116°C e 133°C), porém este era um tanto instável no sentido de que os dispositivos fabricados tinham uma vida útil de poucos mais do que algumas semanas [25, 27, 51].

Ainda neste campo das aplicações tecnológicas dos CL's, no início da década de 1970, foi registrada a patente da célula de nemático torcido - NT (*Twist Nematic*) simultaneamente por Wolfgang Helfrich (1932 -) e Martin Schadt (1938 -) da *Hoffmann-La Poche*, na Suiça, e por James Fergason nos Estados Unidos.

Os primeiros obtiveram a patente européia, e Fergason obteve a americana, mas sem publicá-la, diferente da equipe suiça que divulgou o trabalho na revista *Applied Physics Letters*. O que seguiu-se foi uma batalha jurídica quanto a propriedade da invenção, o que acabou mais ou menos em empate, com Fergason vendendo sua patente para *Hoffmann-La Poche*. Aparentemente a indústria americana ainda não estava convencida das virtudes da nova tecnologia [25, 27, 52].



Figura 1.3: Esquema ilustrativo do arranjo de uma célula de NT [53].

A configuração ilustrada na *Fig. 1.3* mostra o arranjo formado para o funcionamento de uma célula de NT, onde o CL encontra-se entre polarizadores cruzados, depois da

primeira polarização o plano é torcido pelas camadas de CL de modo que a luz possa atravessar o segundo polarizador. Tal engenho já havia sido explicado por Mauguin em 1911. Este que acabamos de explicar é chamado *estado desligado (off state)*, onde há transmissão de luz. No *estado ligado (on state)* é aplicada uma tensão entre as placas que faz o diretor se alinhar perpendicularmente às placas não havendo birrefringência, lembrando que o efeito de ordenamento induzido por um campo já havia sido estudado por Freédericksz.

Além do trabalho de Fergason, Helfrich e Schadt, a teoria do NT já havia sido formulada também por Leslie e apresentada na Terceira Conferência Internacional de Cristais Líquidos, em Berlin, no final de agosto de 1970, com a diferença de usar um campo magnético [25, 27, 54].

Enquanto isso, no Reino Unido, o então ministro John Stonehouse (1926 - 1988) lançou um programa para desenvolver um televisor a cores de tela plana que deveria ser executado pelo *Royal Radar Establishment* (RRE). As tentativas passaram por vários materiais, dos semicondutores aos lasers, passando pela eletroluminescência e pelas cerâmicas ferroelétricas [27].

No verão de 1972 George Gray (1926 -) da RRE, sintetizou o 5CB (4 cyano-4pentylbiphenyl) cujas propriedades o recomendavam como sendo um potencial componente para a fabricação de mostradores (sua fase nemática se encontra entre 22°C e 37°C podendo atingir valores menores se dopado com outro CL, misturas com mais componentes podem ser ainda mais eficazes). Assim, a equipe de Gray produziu misturas quaternárias com a fase nemática entre -3° C e 52°C. Em 1973, o RRE já tinha produzido uma mistura com esta propriedade entre -9° C e 59°C, conhecida por E7 (substância eutética) [27].

Ultrapassando um dos maiores obstáculos na utilização de CL's em mostradores, estavam abertas as portas para a exploração comercial em larga escala. Como é conhecido, as pesquisas para o aperfeiçoamento das LCD's (*Liquid Crystals Display* mostrador de CL) avançou os anos afora, dominando o mercado nestes últimos anos justamente pelo maior número de vantagens em relação aos CRT's (*Cathode Ray Tube* - tubos de raios catódicos) e o plasma.

Lembrando ainda sobre a importância do Japão, principalmente da *Sharp Corporation*, que em 1973, lançou no mercado uma calculadora de bolso com mostrador de CL, utilizando a tecnologia da dispersão dinâmica. A publicação da patente de Schadt-Helfrich estimulou a *Sharp* a introduzir um programa com a tecnologia do NT, obtendo a licença da *Hoffmann-La Roche*, e em 1975 passou a comercializar um relógio com tal tecnologia.

Uma área fundada pelo ocidente e hoje dominada pelo oriente, principalmente o Japão, porque normalmente os pesquisadores são engenheiros dos laboratórios de grande empresas de eletrônica, enquanto os ocidentais contam mais com os acadêmicos.

De Gennes recebeu o Prêmio Nobel em 1991, por mostrar que os métodos utilizados para estudar a ordem dos fenômenos em sistemas simples podiam ser generalizados para formas mais complexas da matéria, como CL's e polímeros. De modo geral, o estudo do comportamento coletivo da matéria passa a ser feito com técnicas da matéria condensada [25, 50].

A história da qual tratamos até aqui corresponde apenas aos chamados Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's, do grego thérme = calor e tropós = direção), trataremos agora dos chamados Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's, do grego *luein* = desaparecer ou dissolver) que é a substância em análise deste trabalho. No capítulo seguinte (Cap.2) diferenciaremos devidamente estes dois tipos de CL [27].

A primeira publicação sobre CLL's se deu anos antes dos trabalhos de Reinitzer e Lehmann, em 1854, no artigo do médico e cientista alemão Rudolf Ludwig Carl Virchow (1821 - 1902), intitulado *Über das ausgebreite Vorkommen einer dem Nervenmark analogen Substanz in de thierischen Geweber* ("Sobre a ampla ocorrência de marcas de uma substância desse nervo similar no tecido animal"), onde é dada uma descrição do CL formado por mielina em água. A mielina consiste de lipídios e proteínas e possui a função de isolar as fibras nervosas no organismo permitindo assim a transmissão de impulsos eletroquímicos.

Poucos anos depois, por volta de 1856, um médico de Frankfurt em Main, Christhof
Freiherr von Mettenheimer (1824 - 1898), observou a mielina de Virchow em um microscópio de luz polarizada concluindo que se tratava de uma substância birrefringente. Porém àquela época, não havia o entendimento da natureza líquido cristalina da mielina.

Os CLL's diferente dos CLT's, são formados por agregados de moléculas anfífilicas chamadas *micela*, tal termo foi introduzido em 1879 pelo botânico suiço Karl Wilhelm von Nägeli, no seu livro "A Teoria da Fermentação - Um Contributo para a Fisiologia Molecular".

A palavra micela vem do termo latino *micella*, diminutivo de *mica* (grão), entendiase um grão pequenino, maior do que uma molécula e menor do que um grão. Mesmo estando longe do conceito de CLL's, Nägeli adiantou-se descrevendo os agregados como, entre outros, arranjos em camadas paralelas, e invólucros cilíndricos que correspondem as mesofases liotrópicas hoje conhecidas como lamelar e hexagonal, respectivamente.

Nägeli acreditava que os géis, que são colóides, eram formados por micelas, que seriam como pequenos cristais birrefringentes, para ele não haveria birrefringência sem cristalinidade.

Alternativamente, o professor de Física de Berlin, Georg Quincke (1834 - 1924) propôs que os géis de sabão seriam soluções aquosas divididas em compartimentos delimitados por películas de sabão ligados entre si. Quincke publicou em 1894 no *Annalen für Physikalische Chemie* um artigo intitulado "Da Formação Espontânea de Bolhas Ocas, Espuma e Formas de Mielina por Oleatos Alcalinos, e Fenômenos com ela Relacionados, Particularmente no Que Diz Respeito ao Protoplasma". Além disso, ele foi um dos adversários das idéias de Lehmann, rejeitando a idéia de CL's, interpretando as experiências recorrendo às suspensões de sólidos em líquidos, ou viceversa. Ao observar birrefringência em estruturas do tipo das mielinas identificou-as como espumas formadas por películas finas de ácido oleico, que conteriam cristais sólidos de sabão.

O artigo de Quincke, tal como a birrefringência da mielina, atrairam a atenção de Lehmann, sendo uma substância não sólida do ponto de vista mecânico e apresentando este comportamento próprio dos sólidos, só poderia ser mais um exemplo de CL. Um ano depois do artigo de Quincke, Lehmann publicou seu artigo "Sobre os Movimentos de Contato e as Formas de Mielina". O assunto também foi abordado em sua monografia *Flüssige Kristalle* (Cristais que fluem) de 1904.

Em 1906, sob a influência de algumas idéias do filósofo e biólogo Ernest Haeckel (1834 - 1919), com quem trocou extensa correspondência, publicou na *Biologisches Zentralblatt*, um artigo em duas partes sobre esta substância que chamou de *Scheinbar leben de Kristalle* (cristais aparentemente vivos) e no ano seguinte uma monografia intitulada *Flüssige Kristalle und Theorien des Lebens* (Cristais Líquidos e Teorias da Vida).

Atualmente a relação entre CLL's e sistemas biológicos está muito bem definida, em particular, no caso da membrana celular que é constituida principalmente por bicamadas de fosfolipídios líquido cristalinas. Na *Fig. 1.4* podemos observar uma ilustração comparativa representando uma micela, um lipossomo (uma esfera artificial de fosfolipídios envolvendo uma gota de água, usada para transportar drogas e outras substâncias) e uma bicamada de fosfolipídios [27].



Figura 1.4: Esquema ilustrativo de estruturas formadas por moléculas anfífilicas [55].

Em 1936, foi identificada uma mesofase líquido cristalina formada em soluções aquosas da proteína do vírus do mosaico do tabaco (Tabacco Mosaic Virus - TMV, que pode ser visto na *Fig. 1.5*), sendo divulgada no artigo publicado na revista *Nature* pela equipe formada pelo cristalógrafo John Desmond Bernal (1901 - 1971) que participou do *Faraday Discussion* de 1933 e de sua comissão organizadora, pelo bioquímico Norman Wingate Pirie (1907 - 1997), pelo virologista Frederick Charles Bawdwn (1908 -1972) e pelo jovem colega americano de Bernal, Isidore Fankuchen (1904 - 1964).

Neste artigo, além da descrição da preparação do CL formado pela solução de TMV e a apresentação de suas propriedades líquido cristalinas, há um estudo sobre a natureza das moléculas do vírus utilizando a técnica de raios-X [25, 27, 56].



Figura 1.5: Proteína do vírus do mosaico do tabaco [57].

As soluções de TMV revelaram-se modelos experimentais de CLL's, sendo que seu modelo teórico consiste em bastões rígidos, ou seja, as partículas de TMV comportamse como tais formando uma fase nemática a concentrações suficientemente elevadas.

Voltando ao *Faraday Discussion* de 1933, A. S. C. Lawrence (1903 - 1971) propôs a existência de duas fases do CLL em misturas de água e sabão: a *fase limpa*, identificada mais tarde como uma fase esmética ou lamelar, e a *fase intermediária* esta identificada como sendo a fase hexagonal colunar.

Ainda em 1913, o químico austríaco Richard Adolf Zsigmondy (1865 - 1929) publicou os resultados de suas investigações sobre gelatinas e géis de sabão utilizando a técnica da ultramicroscopia, por ele desenvolvida em 1902. Os resultados pareciam apoiar as idéias de Nägeli e contrariar as de Quincke e Otto Bütschli (1848 - 1920) da Universidade de Heidelberg, que em 1898 desenvolveu sua teoria sobre os géis onde estes seriam constituídos de uma estrutura sólida, oca, preenchida por uma solução aquosa, mas sem fornecer provas irrefutáveis. Em 1920, James Willian McBain (1882 - 1953), então na Universidade de Bristol, Inglaterra, observou a existência de várias fases ditas termodinâmicas em soluções de sabão e água, nas quais suas moléculas formavam diferentes arranjos entre a solução isotrópica e sabão sólido.

No início da década de 1930 já era notório a existência das micelas, assim como da concentração crítica de moléculas para formá-las, mas as estruturas formadas por elas ainda estava em aberto. McBain elaborou uma teoria de que existissem dois tipos de micela, uma eletricamente carregada e outra eletricamente neutra.

Haviam outras teorias e muita especulação que só foi ultrapassada mediante a técnica de difração de raios-X, relativamente recente na época [27].

Utilizando esta técnica em 1939, Joachim Stauff (1911 -), do Kaiser-Wilhelm Institut de Química-Física em Berlin-Dahlen, concluiu que McBain estava certo e a proporção em que ocorriam estes dois tipos de micelas dependiam da concentração da solução.

Stauff chamou-as de "Gross und Kleinmizellen" (micelas grandes e pequenas), sendo que as micelas grandes só eram encontradas à concentrações mais altas e eram formadas de agregados de micelas pequenas com estrutura semelhante a da fase esmética, enquanto as micelas pequenas apresentavam-se à concentrações mais baixas e tinham forma aproximadamente esférica, em outras palavras, a proporção de micelas pequenas decresce rapidamente com o crescimento da concentração, de modo que à altas concentrações a solução será quase exclusivamente composta de micelas grandes [25, 27, 58].

As investidas que comentamos até aqui por parte dos experimentais serviu para esclarecer a natureza dos CLL's, mas era preciso uma teoria matemática que desse conta de fornecer previsões pormenorizadas.

Em 1949, o químico-físico norueguês Lars Onsager (1903 - 1976) publicou uma teoria capaz de prever transições entre as fases isotrópicas e anisotrópicas de sistemas liotrópicos.

Neste artigo combinavam-se vários métodos matemáticos difíceis e uma poderosa intuição física, prevendo que uma solução diluída de moléculas tipo bastão fosse espacialmente desordenada e isotrópica, que viriam a se alinhar paralelamente umas às outras dada uma concentração crítica que dependeria da razão entre o comprimento e a largura de tais bastões, entretanto, a teoria de Onsager, como foi formulada, é restrita à soluções diluídas e partículas rígidas. Esta teoria foi verificada experimentalmente, em soluções de TMV [25, 27].

Outra aproximação para a teoria da organização de partículas rígidas em soluções foi desenvolvida por Paul Flory (1910 - 1985) em 1956 usando um modelo tridimensional, cujas variações foram usadas por muitos anos para descrever uma diversidade de fenômenos em física da matéria condensada. Nesta teoria, Flory idealizou moléculas tipo bastão divididas em segmentos os quais são localizados por pontos no volume.

A teoria prediz uma transição de fase independente da temperatura de uma fase desordenada para uma fase ordenada a altas concentrações tal como foi encontrado por Onsager. O modelo de Flory também pode ser aplicado a fases altamente ordenadas de soluções concentradas.

A situação da física dos CLL's por volta da década de 1950 apresentava teorias sofisticadas, mas que não haviam sido testadas. Sistemas como soluções de TMV eram utilizadas como laboratório embora não possuissem características suficientemente adequadas para fornecer dados com os quais as teorias pudessem ser testadas apropriadamente.

As aproximações desenvolvidas por Onsager e Flory eram para partículas rígidas, não sendo possível aplicá-las para descrever o desenvolvimento de micelas em mesofases liotrópicas.

Uma variedade de mesofases havia sido identificada em sistemas tipo sabão, mas as suas estruturas não haviam sido firmemente estabelecidas, e não haviam teorias quantitativas para tais [25].

Em 1960, o grupo de Vittorio Luzzatti em Estrasburgo, França, utilizou a técnica de raios-X e um sistema de palmitato de sódio-água para elaborar modelos para as fases limpa e intermediária proposta por Lawrence em 1933.

O grupo foi mais além e descobriu outras quatro mesofases liotrópicas, nos intervalos

de concentração e temperatura entre as duas fases. As novas fases eram as seguintes: fase intermédia deformada (cilíndros de seção elíptica, cujo arranjo é ortorrômbico), fase retangular, fase hexagonal complexa (na qual os cilíndros são ocos contendo água em seu interior e cadeias alifáticas na superfície exterior), fase cúbica (que seria uma rede cúbica de face centrada).

Das novas mesofases descobertas foram encontradas equivalentes termotrópicas, com a exceção da fase nemática liotrópica detectada apenas em 1967 [27].

Neste trabalho, utilizamos o CLL, formado por uma mistura ternária composta por Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH), água.

Na próxima seção abordaremos brevemente o histórico do estudo de declinações (defeitos) em CL's.

1.3 Um breve histórico sobre as declinações em CL's [25, 43, 59]

A fase nemática quando confinada em um filme fino e vista em um microscópio de luz polarizada exibe a característica da textura *Schlieren* (palavra alemã que comumente é traduzida para o inglês como *streak*, que significa listra ou risca), onde manchas negras originam-se de pontos (singularidades) nestes o parâmetro de ordem não pode ser definido, enquanto nas manchas o vetor diretor está paralelo ou perpendicular ao plano de polarização da luz incidente.

Estas texturas já haviam sido apreciadas por Lehmann e por Friedel, sendo chamadas de "kerne" e "konvergenzpunkte" por Lehmann, e núcleo ("noyaux") positivo e negativo por Friedel, mas uma descrição matemática da configuração real ao redor das declinações foi dada por Oseen [38] e Frank [43].

Como já foi citado, o termo "disinclination" foi proposto por Frank em 1958, no Discussions of the Faraday Society. Foi neste mesmo trabalho que Frank propôs a sua teoria sobre as distorções em CL's e introduziu as constantes elásticas que levaria seu nome.

Em 1968, de Gennes e Jacques Friedel (filho de Edmond e neto de Georges) estava trabalhando em linhas de defeitos as quais se fechavam em si mesmas formando laços. O artigo é em francês, e nesta língua utiliza-se uma analogia inexata: *disclination*. Diferentes trabalhos por volta desta época de cientistas associados ao grupo de Orsay, França (endereço permanente de de Gennes quando este artigo de 1968 foi publicado), usa o termo *disinclination* (em inglês) [60], *disinclinaison* (em francês) [61] ou *désinclinaison* [62]. Contudo, para a transcrição em inglês de ambos os resumos o sub-editor do *Les Editions de Physiques* preferiu o termo "disclination", por fim, o termo disclinations proposto por Frank acabou sendo substituido.

Neste trabalho optamos por usar o termo "declinação", já que a palavra "disclinação" não existe na Língua Portuguesa e nem *"disclination*" na Língua Inglêsa, apesar de "declinação" ainda não ser uma tradução fiel a *"disinclination*", que seria uma desinclinação.

Há muitos estudos, como por exemplo a referência [63] (e as referências nela citadas) envolvendo as declinações como defeitos em CL's na fase nemática e colestérica.

Mas, em 1991, um trabalho chama atenção, a de Isaac Chuang e co-autores [4] que utilizaram o meio líquido cristalino (CLT - K15, também conhecido como 5CB) com um enfoque cosmológico baseado no trabalho de Zurek [24] onde este mostrava que a formação de linhas de vórtices no He^4 era análogo às cordas cósmicas.

No caso de Isaac Chuang, eles observaram a formação e evolução de defeitos durante a transição de fase Isotrópico-Nemático (I-N), e estes se mostraram similares aos defeitos previstos para o universo primordial, com exceção de diferenças como velocidades dos defeitos, escalas de tempo da evolução da rede de defeitos, entre outros.

No ano de 1994, Bowick e co-autores [5] também observaram defeitos topológicos no CLT K15 durante a transição I-N. Os defeitos eram formados devido a nucleação de gotas nemáticas dispersas em um meio isotrópico. Os resultados obtidos neste experimento tiveram um bom acordo com os valores preditos teoricamente pelo Mecanismo de Kibble. Ressaltando que o Mecanismo de Kibble [7], é um mecanismo proposto por Tom Kibble, em 1976, que fornece teoricamente o valor da correlação defeitosantidefeitos, no âmbito da cosmologia, mais precisamente em defeitos topológicos formados no Universo Primordial devido a uma quebra espontânea de simetria. Neste estudo do processo de nucleação dos defeitos ele mostrou que os defeitos dependem somente da simetria do parâmetro de ordem e da dimensão espacial.

Em 1999, Sanatan Digal e coautores [1] propuseram uma equação de distribuição que fornece a correlação entre defeitos e antidefeitos em uma textura líquido cristalina, análise esta que neste trabalho nós denominamos de *Estatística de Digal*. O resultado para o expoente que caracteriza a correlação entre defeitos e antidefeitos durante a transição de fase I-N do K15, obtida por Digal e coautores foi de $(0, 26 \pm 0, 11)$ que se encontra em boa concordância com o valor 1/4 previsto pelo mecanismo de Kibble.

Rajarshi e Srivastava [6] utilizaram o mesmo sistema para analisar a distribuição de defeitos e antidefeitos, e em 2001, mostraram que a função densidade de correlação de defeitos e antidefeitos em um dado sistema deve ser completamente determinada em termos do comprimento de correlação ξ , o qual é proporcional a média da separação interdefeitos $r_{\alpha v}$. E também que, se os comprimentos são expressos em unidades de $r_{\alpha v}$, esta distribuição deverá apresentar um caráter universal, dependendo apenas da simetria do parâmetro de ordem e da dimensão espacial.

Em 2004, H. Mukai e co-autores propuseram o estudo da análise via equação de Digal para CLL's ($KL + D_2O + DeOH$). Trabalho este publicado em 2007 [2], onde os resultados ($0, 29 \pm 0, 07$) mostraram-se de acordo com o previsto pelo Mecanismo de Kibble.

Em continuação, uma análise da formação de defeitos topológicos também foi feita em uma amostra de CLT - K15 - via aplicação de um campo elétrico [18], onde a análise da distribuição de Digal foi realizada para domínios triangulares e não retangulares como na referência [1]. Os resultados $(0, 26 \pm 0, 08)$ também mostraram-se satisfatórios tanto para o previsto no Mecanismo de Kibble quanto pela equação de Digal para domínios triangulares.

Posteriormente em 2007, obteve-se para regiões quadrangulares em capilares de

 $100\mu m (0, 24\pm0, 03)$ e $(0, 26\pm0, 02)$ e para capilares de $50\mu m (0, 18\pm0, 01)$ e propôsse também a análise da evolução temporal para a dinâmica de aniquilação dos defeitos em capilares de duas diferentes dimensões, sendo este estudo feito no CLL, a mistura ternária de (KL+DeOH+ H_2O) [19].

Nesta dissertação damos continuidade a esses trabalhos, estudando a influência das dimensões dos capilares na aniquilação dos defeitos, assim como o tipo de água usada $(H_2O \text{ destilada e deionizada, ou } D_2O)$ na mistura ternária (KL + DeOH + água).

Ressaltando que, em 2009, Dhara e co-autores [3] obtiveram defeitos tipo $\pm 1/2$ em uma célula de ~ 6mm tratada com *perfluoropolymer* com CLT (CCN-47), e analisou a correlação de defeitos e antidefeitos obtendo o valor para a correlação $(0, 29 \pm 0, 08)$.

No próximo capítulo introduzimos aspectos gerais sobre os cristais líquidos e suas características relevantes ao nosso trabalho.

Capítulo 2

Cristais Líquidos

Neste capítulo nos dedicamos à uma explanação a respeito destes que são os objetos de estudo do nosso atual trabalho: os Cristais Líquidos. Abrimos o capítulo com a classificação dos Cristais Líquidos e então passaremos à uma abordagem das propriedades líquido cristalinas relevantes ao nosso trabalho.

2.1 Tipos de Cristais Líquidos

Vimos no capítulo 1 que os CL's são classificados em dois grandes grupos: Os Cristais Líquidos Termotrópicos e os Cristais Líquidos Liotrópicos.

Os CL's obtidos através da liquefação de um sólido cristalino são chamados de **Cristais Líquidos Termotrópicos**. E o grupo de substâncias, que também se comportam como cristais líquidos mesmo tendo uma estrutura molecular diferente, são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes, são os chamados **Cristais Líquidos Liotrópicos**. Veremos a seguir quais as principais características destes dois grandes grupos.

2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)

São compostos orgânicos cujas moléculas apresentam anisotropia de forma, dois dos mais conhecidos são os *calamíticos* (que possuem a forma aproximada de um bastão) e os *discóticos* (em forma de disco), cujo eixo de simetria está no sentido do eixo mais longo e do eixo mais curto da molécula, respectivamente [64]. Na *Fig. 2.1* podemos ver as aproximações geralmente utilizadas para representar as moléculas citadas.



Figura 2.1: Aproximação utilizada para moléculas tipo bastão e tipo disco [65].

Uma molécula tipo bastão contém em sua estrutura dois ou mais anéis ciclohexanos com um corpo central relativamente rígido e cadeias flexíveis atadas a uma ou ambas extremidades [66], suas dimensões típicas são de 20Å por 5Å [64]. Uma molécula tipo disco também é formada por um núcleo contendo um ou mais anéis aromáticos.

Como o próprio nome sugere, os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura, e em menor grau a pressão [64].

2.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)

São compostos formados por moléculas anfifílicas dispersas em um solvente, se este for polar (como a água) teremos a formação das chamadas *micelas*, mas caso seja apolar (como o óleo, por exemplo) serão formadas *micelas reversas* cuja representação pode ser vista na Fig. 2.2.



Figura 2.2: Micela e micela reversa [67].

As micelas podem assumir formas e dimensões diferentes e são formadas quando a mistura de moléculas anfifílicas em um solvente está acima da concentração molecular crítica, são entidades compostas por um número fixo de moléculas, tendo uma forma geométrica fixa [64] como grãos alongados, cilíndros ou lâminas [68]. Uma micela com a forma semelhante a de um grão de arroz possui um tamanho típico de 50\AA [17].



Figura 2.3: Estrutura molecular de uma molécula anfifílica típica, laurato de sódio [69].

Na Fig. 2.3, apresentamos a estrutura molecular e a representação de uma molécula anfifílica que é caracterizada pela existência de grupos com propriedades de solubilidade bastante diferente na mesma molécula. Uma parte é altamente solúvel em água ou outros solventes polares, é a porção *hidrofílica*, a outra porção é *lipofílica*, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou outros solvente apolares, mais comumente chamada de *hidrofóbica* para enfatizar sua insolubilidade em água [69].

Os parâmetros relevantes nas transições de fase são além da temperatura e da pressão, principalmente a concentração relativa dos compostos [64].

Na seção seguinte (2.2) veremos as principais mesofases dos CL's.

2.2 Mesofases

Vimos no capítulo 1, que o que levou Lehmann a nomear o novo estado da matéria que acabava de ser descoberto por Reinitzer de cristal líquido (CL), era justamente o fato de que tal grupo de substâncias combinavam propriedades antes apresentadas apenas por sólidos cristalinos anisotrópicos (apresentam anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas) e outras próprias dos líquidos isotrópicos (propriedades mecânicas, o que caracteriza sua fluidez) [64], sendo então, um estado intermediário entre ambas. Mais além, estas substâncias não apresentam uma simples transição de fase entre o sólido e o líquido isotrópico, mas sim uma diversidade de fases intermediárias, hoje conhecidas como mesofases, que são classificadas pelo grau de ordenamento de seus constituintes. Na Fig. 2.4 temos um esquema ilustrativo do aumento do grau de desordem com o aumento da temperatura.



Figura 2.4: Esquema ilustrativo das transições de fase em um CL que podem ser observadas entre o sólido e o líquido isotrópico [64, 70].

Vejamos assim as 4 principais mesofases incluindo as importantes para o nosso trabalho.

2.2.1 Mesofase Nemática

A mesofase mais simples é a *nemática* (N), cuja direção média do alinhamento do eixo de simetria da estrutura que constitui o CL (que são moléculas ou micelas) é denotado por \vec{n} , um vetor unitário, com a propriedade de que $\vec{n} = -\vec{n}$ [66], e apresenta ordem orientacional de longo alcance. Podemos ver na *Fig. 2.5* uma representação do arranjo molecular e uma foto da textura de um CLT na fase nemática, onde na foto este apresenta a característica textura de Schlieren responsável pelo nome dado à fase por Friedel.



Figura 2.5: À esquerda temos uma representação esquemática da ordem nemática [70]. À direita textura de Schlieren observada em um CLT nemático [71].

Há duas mesofases nemáticas uniaxiais observadas nos CL's, a nemática calamítica ou cilíndrica (N_c) para moléculas tipo bastão, e a fase nemática uniaxial discótica (N_d) para moléculas tipo disco. Além destas duas fases uniaxiais existe uma terceira fase nemática que é biaxial (N_{bx}) [64].

2.2.2 Mesofase Colestérica

Se a estrutura líquido cristalina é formada por moléculas quirais, isto é, as interações intermoleculares produzem um arranjo helicoidal do diretor \vec{n} onde em cada camada existe uma ordem orientacional local, temos a mesofase conhecida como *colestérica* (Fig. 2.6) [66].

No caso dos CLL's, estes apresentam mesofases que diferem sensivelmente das apresentadas pelos CLT's, como a já citada fase nemática. Assim, a fase *Colestérica liotrópica* também apresenta três variações: *colestérica calamítica* (Ch_c), *colestérica discótica* (Ch_d) e *colestérica biaxial* (Ch_b). Esta fase pode ser formada se uma fase nemática é dopada com algum tipo de molécula quiral, ou se a mistura contém moléculas anfifílicas quirais, como detergentes e álcoois [68].



Figura 2.6: Representação esquemática da fase colestérica [70].

2.2.3 Fase Esmética

Há ainda uma variedade de mesofases chamadas esméticas (Sm), que são caracterizadas por apresentarem além da ordem orientacional a ordem posicional, onde os objetos estão dispostos em camadas periódicas como ordem orientacional bem definida no interior destas camadas [64]. Podemos citar entre as fases esméticas a fase esméticaA (SmA) onde o diretor \vec{n} está alinhado com a normal das camadas, a fase esméticaC (SmC) o diretor faz um ângulo θ com a normal das camadas, a fase $esmética C^*$ (SmC^{*}) sendo que o asterisco indica a quiralidade das moléculas.

A diferença do Sm C^* com o SmC é que existe uma rotação da inclinação do diretor \overrightarrow{n} em torno da normal das camadas, mantendo fixo o ângulo θ [64].

O SmC ainda exibe uma polarização elétrica e pode ser encontrado na literatura

como um ferroelétrico [66], e que podem ser vistos em uma representação na *Fig. 2.7* e um exemplar de suas respectivas texturas na *Fig. 2.8*.



Figura 2.7: Representação da mesofase esmética: a) SmA, b) SmC e c) SmC^* [70].

Existem outras fases esméticas, estas apresentam cadeias de ordem orientacional (Bond Orientation Order - BOO) de quase-longo alcance, onde cadeias fictícias entre os centros de massa das moléculas nas camadas exibem uma simetria hexagonal. Se as moléculas estão ortogonais às camadas, é chamado de *esmético B* (SmB), mas se as moléculas estão inclinadas, outras três estruturas são possíveis: a fase *esmética I* (SmI), onde a inclinação das moléculas é perpendicular a uma das cadeias do hexágono; a fase *esmética F* (SmF), a inclinação é paralela a uma das cadeias intermoleculares; e a fase *esmética L* (SmL), onde a inclinação está entre a SmI e a SmF [66], cuja representação esquemática estão apresentados na *Fig. 2.9*.

2.2.4 Fase Isotrópica

Não podemos, obviamente, esquecer da fase isotrópica presente nos CL's. Nos CLT's a fase *isotrópica* é observada com o aumento da temperatura, já que a organização molecular diminui justamente sob este fator [64], lembrando a *Fig. 2.4*. Nos CLL's a fase *micelar isotrópica* pode ser encontrada em diferentes regiões do diagrama de



Figura 2.8: a) Textura de SmA cônoco focal, b) SmC apresentando texturas de Schlieren e focal cônico, c) Textura SmC^* (CL ferroelétrico) [72].



Figura 2.9: Representação esquemática da inclinação molecular das fases: a) SmI, b) SmF, c) SmL [66].

fase, e não apenas à altas temperaturas, isso ocorre porque a anisotropia das micelas depende da temperatura e da concentração relativa de seus componentes, ou seja, se a concentração anfifílica está abaixo da concentração molecular crítica (cmc) as micelas são aproximadamente esféricas, enquanto que à concentrações mais altas (tipicamente, da ordem de $c \sim 10^2 \times \text{cmc}$) irão se agrupar em formas anisométricas [73].

Há ainda uma variedade de mesofases além das citadas, como as *blue phases* (fases azuis) que são geradas por defeitos estruturais; as fases colunares, onde arranjos são formados por moléculas tipo disco; as fases lamelares, formadas por camadas ou bicamadas de moléculas anfifílicas em CLL's, que são o equivalente à fase esmética em CLT's.

Feita esta breve explanação sobre as mesofases líquido-cristalinas, vamos agora aprofundar nossa abordagem sobre a fase nemática que é o foco de estudo deste trabalho. Iniciaremos, assim, por apresentar o parâmetro de ordem nemático.

2.3 Parâmetro de Ordem Nemático

O parâmetro de ordem é um parâmetro qualquer que possibilite a distinção entre uma fase ordenada e uma desordenada. Geralmente, utiliza-se como critério um operador compatível com as simetrias do Hamiltoniano cujo valor médio é diferente de zero na fase ordenada e nulo na fase desordenada [74].

Na seção 2.2 apresentamos as mesofases líquido-cristalinas e dentre elas a fase nemática e a fase isotrópica, sendo a última mais simétrica e a primeira mais ordenada. Deste modo, introduzimos um parâmetro de ordem nemático afim de trazer este grau de ordenamento para bases quantitativas, tal que desapareça, por questões de simetria, na fase isotrópica [18]. Apresentamos em duas subseções: parâmetro de ordem microscópico e macroscópico.

2.3.1 Parâmetro de Ordem Microscópico - Parâmetro de Ordem Escalar (S) [18, 20]

As moléculas ou micelas de CL nemático possuem um eixo de simetria, sejam elas calamíticas ou discóticas, que será identificado pelo vetor unitário \overrightarrow{a} . Lembrando que a direção média do alinhamento deste eixo de simetria é denotado pelo vetor unitário \overrightarrow{n} , que será tomado como sendo o eixo z do laboratório. Então, na ausência de campo elétrico ou magnético, temos a seguinte igualdade:

$$\langle \overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{a} \rangle = 0, \tag{2.1}$$

pois os estados \overrightarrow{n} e $-\overrightarrow{n}$ são equivalentes, ou seja, não existe valor médio de dipolo. Então devemos recorrer a muitos multipolos e o primeiro deles que nos fornece uma resposta não trivial é o quadrupolo,

$$\left\langle \left(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{a}\right)^{2}\right\rangle \neq 0.$$
 (2.2)

Esta quantidade mostra o quanto a amostra está organizada, ou seja, o quanto as moléculas, na média, se desviam da orientação média. Considerando θ o ângulo entre \overrightarrow{n} e \overrightarrow{a} , então,

$$\left(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{a}\right)^2 = \cos^2\theta. \tag{2.3}$$

Sabendo que a média do $\cos^2\theta$ em todo o ângulo sólido é 1/3, então

$$S = \frac{3}{2} \left(\left\langle \left(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{a} \right)^2 - \frac{1}{3} \right\rangle \right), \qquad (2.4)$$

ou ainda,

$$S = \frac{1}{2} \left(\left\langle 3\cos^2\theta - 1 \right\rangle \right) = \left\langle P_2 \left(\cos\theta \right) \right\rangle, \qquad (2.5)$$

onde S é chamado de Parâmetro de Ordem Escalar, e P_2 é o polinômio de Legendre de grau 2.

Analisando a eq. (2.5) temos que: Se $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$ ($\vec{n} \in \vec{a}$ estão paralelos), $\cos\theta = \pm 1$ e S = 1, temos um alinhamento máximo, como um sólido cristalino. Se $\theta = \pi/2$ ($\vec{n} \in \vec{a}$ estão perpendiculares) temos que S = -1/2, e finalmente se a orientação é completamente aleatória devemos ter $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ e S = 0 (um estado totalmente desorientado, como um líquido isotrópico).

O parâmetro de ordem escalar pode ser tomado como a medida do alinhamento, e por isso também é conhecido como *parâmetro de ordem microscópico* [18].

2.3.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico - Parâmetro de Ordem Tensorial $(Q_{\alpha\beta})$

Do ponto de vista macroscópico, o parâmetro de ordem pode ser diretamente relacionado a certas quantidades físicas determinadas experimentalmente, como a susceptibilidade diamagnética χ ou a constante dielétrica ε [64].

Considerando a relação entre o momento magnético \overrightarrow{M} e o campo magnético \overrightarrow{H}

$$M_{\alpha} = \chi_{\alpha\beta} H_{\beta}; \ \alpha, \beta = x, y, z.$$
(2.6)

Sendo que $\chi_{\alpha\beta}$ representa a componente α , β do tensor susceptibilidade diamagnética χ , e para campos estáticos $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$ [18, 69]. Em um líquido isotrópico, temos

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}; \ \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 \ se \ \alpha = \beta \\ 0 \ se \ \alpha \neq \beta \end{cases},$$
(2.7)

de modo que a medida da susceptibilidade diamagnética nos fornece valores iguais para as três componentes [64].

Já para a fase nemática uniaxial (lembrando que o eixo z é escolhido como o eixo nemático), temos:

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix}$$
(2.8)

onde $\chi_{\perp} \in \chi_{\parallel}$ representam a susceptibilidade perpendicular e paralela ao eixo de simetria, respectivamente [64, 66, 69].

Assim, $\chi_{\alpha} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética para fases nemáticas uniaxiais. Quando um campo magnético é aplicado à amostra de CL, a resposta ao campo vai depender da magnitude e sinal de χ_{α} . Para valores de χ_{α} positivos, as moléculas orientam-se paralelas ao eixo z e para valores negativos o alinhamento das moléculas é perpendicular ao eixo z (plano xy) [64].

Para definir um parâmetro de ordem que se anule na fase isotrópica, extraímos a parte anisotrópica $Q_{\alpha\beta}$ da susceptibilidade magnética,

$$Q_{\alpha\beta} = G\left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma}\chi_{\gamma\gamma}\right),\tag{2.9}$$

onde $Q_{\alpha\beta}$ é o parâmetro de ordem tensorial, um tensor real, simétrico e de traço nulo. G é a constante de normalização que pode ser escolhido de modo que $Q_{zz} = 1$ em um sistema totalmente orientado.

O parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$ como acabamos de definir, cobre uma classe maior de CL do que simplesmente os nemáticos. Quando os eixos α e β são escolhidos apropriadamente para diagonalizar a matriz simétrica Q, a estrutura mais geral é

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{vmatrix}$$
(2.10)

que corresponde a um nemático biaxial. Em um nemático uniaxial a forma diagonal simplificada é,

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{vmatrix} \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \end{vmatrix}.$$
 (2.11)

Esta é a estrutura da energia livre termodinâmica como função de $Q_{\alpha\beta}$ que decide a forma provável de $Q_{\alpha\beta}$, (*Eq. 2.10*) ou (*Eq. 2.11*), ou seja, se temos um nemático biaxial ou uniaxial [18].

Na seção seguinte introduzimos a *Teoria Elástica do Contínuo* que descreve a densidade de energia livre no meio líquido cristalino na fase nemática, sendo esta uma grandeza que depende diretamente do vetor diretor.

2.4 Teoria Elástica do Contínuo [19, 75]

Esta teoria despreza a escala microscópica, pois a energia de interação entre os objetos anisotrópicos (moléculas ou micelas) é muito maior do que a energia livre por objeto.

Como é notório, a fase nemática possui um certo ordenamento orientacional, porém o alinhamento destes objetos não é uniforme.

Considerando que esta ordem é caracterizada pelo parâmetro de ordem S, na ausência de campos externos, e que esta é espacialmente constante, as distorções no alinhamento das moléculas (micelas) tem origem em variações locais do vetor diretor, ou seja, o meio nemático não é distorcido e a densidade de energia livre é mínima. Considerando $\overrightarrow{n} = \overrightarrow{n}(\overrightarrow{r})$ o CL nemático é distorcido, e esta densidade de energia elástica será indicada por f. Neste caso, a primeira derivada parcial $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$ é diferente de zero. Vamos assumir que as primeiras derivadas de \overrightarrow{n} são suficientes para descrever o estado distorcido. Então

$$f = f(n_{i,j}).$$
 (2.12)

Se as primeiras derivadas de \overrightarrow{n} são muito pequenas é possível expandir f em série de potência de $n_{i,j}$, como é normalmente feito na teoria da elasticidade. Da Eq. 2.12 temos,

$$f = f_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} \ge f_0$$
(2.13)

onde os tensores L_{ij} e $K_{ijkl} = K_{klij}$ são definidos como

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

com o índice 0 indicando que as derivadas são calculadas no estado não distorcido. Os tensores L_{ij} e K_{ijkl} podem ser decompostos levando em consideração os elementos de simetria do meio (\overrightarrow{n}) , o delta de Kronecker¹ δ_{ij} , e o tensor antissimétrico de Levi-Civita² ϵ_{ijk} . Além disso, como no meio nemático $\overrightarrow{n} = -\overrightarrow{n}$, cada termo da Eq. 2.13 será par em \overrightarrow{n} . Vamos considerar o tensor L_{ij} , ele é decomposto da seguinte forma

$$L_{ij}n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} = -L\left(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n}\right), \qquad (2.14)$$

onde, $L = L_3$. Este coeficiente é um pseudoescalar assim como $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}$, já que a energia é um escalar. Ele é diferente de zero apenas para a fase colestérica, pois esta apresenta uma deformação espontânea até no estado fundamental. No que diz respeito

$${}^{1}\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j; \\ 0, & \text{se } i \neq j. \end{cases}$$
$${}^{2}\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, \text{se } (i, j, k) \text{ for uma permutação par;} \\ -1, \text{se } (i, j, k) \text{ for uma permutação ímpar;} \\ 0, \text{se } \text{ houver qualquer dois índices repetidos} \end{cases}$$

ao tensor $K_{ijkl} = K_{klij}$ podemos escrever

$$K_{ijkl} = K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{ik}.$$

Como K_{ijkl} é caracterizado por oito números, entretanto, levando em consideração que $n_i n_i = 1$, temos que K_i (i = 1, ..., 4) não contribui em f. E os outros termos tornam-se:

$$K_5 n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = K_5 \left(\overrightarrow{n} \times \overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n} \right)^2,$$

$$K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = K_6 \left(\overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{n} \right)^2,$$

$$K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = K_7 n_{k,j} n_{k,j},$$

$$K_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = K_8 n_{l,j} n_{l,j}.$$

Então a contribuição quadrática na primeira derivada da energia elástica fica expressa como:

$$\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} = \frac{1}{2} \left[K_5 \left(\overrightarrow{n} \times \overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n} \right)^2 + K_6 \left(\overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{n} \right)^2 + K_7 n_{k,j} n_{k,j} + K_8 n_{l,j} n_{j,l} \right]. \quad (2.15)$$

Mas,

$$n_{k,j}n_{k,j} = n_{k,j}n_{j,k} + \left(\overrightarrow{n} \cdot \nabla \times \overrightarrow{n}\right)^2 + \left(\overrightarrow{n} \times \nabla \times \overrightarrow{n}\right)^2,$$

е

$$n_{k,j}n_{j,k} = \left(\nabla \cdot \overrightarrow{n}\right)^2 - \left(\overrightarrow{n}\nabla \cdot \overrightarrow{n} + \overrightarrow{n} \times \nabla \times \overrightarrow{n}\right),$$

podemos reescrever a $Eq.\ 2.15$ na forma:

$$\frac{1}{2}(K_6 + K_7 + K_8)\left(\nabla \cdot \overrightarrow{n}\right)^2 + \frac{1}{2}K_7\left(\overrightarrow{n} \cdot \nabla \times \overrightarrow{n}\right)^2 + \frac{1}{2}(K_5 + K_7)\left(\overrightarrow{n} \times \nabla \times \overrightarrow{n}\right)^2 - (K_7 + K_8)\nabla \cdot \left(\overrightarrow{n}\nabla \cdot \overrightarrow{n} + \overrightarrow{n} \times \nabla \times \overrightarrow{n}\right).$$
(2.16)

A Eq. 2.16 pode ainda ser reescrita definindo

$$K_6 + K_7 + K_8 = K_{11}, \quad K_7 = K_{22}, \quad K_5 + K_7 = K_{33}, \quad K_8 = K_{24},$$

e finalmente assumindo a forma

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} K_{11} \left[\overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{n} \right]^2 + \frac{1}{2} K_{22} \left[\overrightarrow{n} \cdot \left(\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n} \right) \right]^2 + \frac{1}{2} K_{33} \left[\overrightarrow{n} \times \left(\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n} \right) \right]^2 - (K_{22} + K_{24}) \overrightarrow{\nabla} \cdot \left[\overrightarrow{n} \overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{n} + \overrightarrow{n} \times \overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n} \right].$$

$$(2.17)$$

A Eq. 2.17 é a expressão para a densidade de energia elástica de Frank de um CL nemático deformado, proposta em 1958, onde K_{11} , K_{22} , K_{33} , e $(K_{22} + K_{24})$ são conhecidos como constantes elásticas *splay* (que mede a dificuldade de fazer convergir ou afunilar o diretor), *twist* (que mede a dificuldade de torcer o diretor), *bend* (que mede a dificuldade de flexionar o diretor) e *saddle-splay*, respectivamente.

O último termo da Eq. 2.17, pelo teorema de Gauss, nos dá apenas a contribuição da superfície. Então a densidade de energia elástica, proporcional ao quadrado das derivadas parciais do diretor, depende apenas de três constantes elásticas (K_{11}, K_{22}, K_{33}), sendo elas positivas, dependentes da temperatura e têm dimensão de energia por comprimento. A ordem de grandeza dessas constantes é de 10^{-6} dynas tanto para CLT's [63], quanto para CLL's [76], o que muitas vezes nos permite fazer a aproximação de constante única, na qual $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Um esquema das distorções provocadas pelas três constantes elásticas estão apresentadas na Fig. 2.10.



Figura 2.10: Tipos de deformações do vetor diretor associadas às constantes K_{11} (Splay), K_{22} (Twist) e K_{33} (Bend), respectivamente [77].

Veremos agora as variações locais do vetor diretor \overrightarrow{n} em um meio nemático.

2.5 Configurações do Vetor Diretor no Meio Nemático via Energia Livre [17, 19, 43, 59]

Partindo da energia livre de Frank (Eq. 2.17, mas sem o termo de saddle-splay, já que a energia não depende dele) e utilizando a aproximação de constante única, citada na seção 2.4, podemos obter um mapeamento do vetor diretor \vec{n} em uma amostra confinada. Vamos supor que a amostra esteja situada no plano x-y, então podemos escrever o alinhamento de cada molécula (micela) como uma função das variáveis x e y. Levando em consideração que \vec{n} é um vetor unitário, $|\vec{n}|^2 = 1$, e que θ é o ângulo de "defasagem" em relação ao vetor diretor \vec{n} obtemos

$$n_x = \cos\theta(x, y),$$

$$n_y = \sin\theta(x, y) e \qquad (2.18)$$

$$n_z = 0.$$

Deste modo a Eq. 2.17 pode ser reescrita como

$$f_{\text{Frank}} = \frac{K}{2} \left\{ \left[\overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{n} \right]^2 + \left[\overrightarrow{n} \cdot \left(\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n} \right) \right]^2 + \left[\overrightarrow{n} \times \left(\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{n} \right) \right]^2 \right\}, \qquad (2.19)$$

com

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = -sen\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} + cos\theta \frac{\partial \theta}{\partial y},$$
$$\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = 0 \quad e$$
$$\vec{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \vec{n}\right) = \left(sen\theta cos\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} + sen^2\theta \frac{\partial \theta}{\partial y}\right)\hat{i} - \left(cos^2\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} + sen\theta cos\theta \frac{\partial \theta}{\partial y}\right)\hat{j}.$$

Utilizando estes resultados, obtemos a expressão

$$f_{\text{Frank}} = \frac{K}{2} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \right] \Leftrightarrow f_{\text{Frank}} = \frac{K}{2} |\vec{\nabla} \theta|^2.$$
(2.20)

Como o sistema tende a arranjar-se de modo a minimizar a energia livre, podemos utilizar o minimizador de *Euler-Lagrange* na equação acima para explorar as configurações locais do diretor. Matematicamente, utilizando

$$\frac{\partial f_{\text{Frank}}}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f_{\text{Frank}}}{\partial \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f_{\text{Frank}}}{\partial \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)} = 0$$
(2.21)

obtemos

$$0 - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = 0 \Leftrightarrow \nabla_{xy}^2 \theta = 0.$$
(2.22)

É interessante considerarmos a Eq. 2.22 em coordenadas polares devido a simetria da amostra confinada planarmente. Deste modo, a esta pode ser reescrita como

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\theta}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\theta}{\partial\phi^2} = 0.$$
(2.23)

Resolvendo a Eq. 2.23 pelo Método de Separação de Variáveis e considerando que a orientação depende apenas do "ângulo de defasagem" $\theta(\phi)$ em relação ao vetor diretor \overrightarrow{n} , obtemos a expressão

$$\frac{d^2\theta}{d\phi^2} = 0,$$

que é perfeitamente satisfeita pela solução linear

$$\theta(\phi) = m\phi + \theta_0, \tag{2.24}$$

na qual $\phi = \arctan(y/x) \in \theta_0$ representa uma constante.

A Eq. 2.24 está associada às regiões singulares do parâmetro de ordem, conhecidas com "declinações". Assim, podemos associar os defeitos ao parâmetro m, com a interferência direta do fator constante θ_0 . Aqui, m é conhecido como intensidade da declinação [19]. Na Fig. 2.11 temos algumas das possíveis configurações locais de \overrightarrow{n} , mas geralmente apenas declinações de intensidade $m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +1$ e -1 são observadas [59].

A constante m representa uma declinação única e específica, o que não impede o sistema de assumir outras declinações em outros pontos da mesma amostra e de outra intensidade.

Veremos agora como se obtém as texturas que nos fornecerão as configurações do vetor diretor no meio nemático.



Figura 2.11: Configurações do vetor diretor para diferentes valores de $m \in \theta_0$ [43].

2.6 Obtenção Experimental das Configurações do Vetor Diretor no Meio Nemático (Texturas) Ópticas

Como sabemos, os CL's são compostos por moléculas ou micelas anisométricas. Durante a fase isotrópica as micelas/moléculas encontram-se desordenadas, mas possuem variados graus de ordenamento em outras mesofases como a fase nemática. É neste ponto que chegamos à *birrefringência*, ou *anisotropia óptica*, que é uma propriedade de substâncias anisométricas, e é utilizada como parâmetro óptico para a aferição da ordem desta substância. Sendo assim, em substâncias isotrópicas a birrefringência é nula [73].

Em razão dos CL's apresentarem esta propriedade, a observação destas substâncias entre polarizadores cruzados podem nos fornecer informações quanto ao seu ordenamento, por esse motivo introduzimos a técnica experimental denominada de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).

Esta técnica consiste, basicamente, em observar uma amostra entre dois polarizadores com o auxílio de um microscópio. O primeiro deles, que recebe a luz da fonte, é chamado *polarizador*, e o segundo que recebe os raios de luz que tenham atravessado a amostra é o *analisador*.

Posicionando o polarizador e o analisador com uma diferença de fase de 90°, não haverá transmissão de luz ao fim do sistema, pois a luz que é linearmente polarizada na primeira parte do processo não passará pelo analisador. Entretanto, ao colocarmos uma amostra de CL confinada entre placas de vidro, ou em um capilar, entre os polarizadores e estando em uma de suas fases ordenadas, a anisotropia óptica irá torcer o plano de polarização da luz, permitindo que esta atravesse o analisador. O que se observa é uma imagem, denominada *textura*. Regiões escuras podem significar que as moléculas ou micelas estão totalmente desordenadas (não ocorre birrefringência) ou alinhadas perpendicularmente ao plano do porta amostras (o plano de polarização não sofre alteração alguma).



Figura 2.12: Polarizadores em série com defasagem de 90°. À esquerda, a luz é linearmente polarizada, e completamente filtrada ao final do processo. À direita, a presença do CL anisotrópico entre os polarizadores reorienta a luz, mudando seu plano de polarização e permitindo que parte do feixe "passe" pelo analisador.

As regiões que permitem a transmissão de luz, indicam que a amostra está em uma fase anisotrópica e as moléculas/micelas não estão orientadas paralelamente aos planos de polarização dos polarizadores ou inclinada em relação ao plano da amostra. Uma representação do que acabamos de descrever pode ser visto na *Fig. 2.12*.

A textura na qual estamos interessados é a *Schlieren*, que entre outras mesofases, pode ser vista na fase nemática. Na *Fig. 2.13* podemos ver uma foto dessa textura obtida via MOLP. Nas regiões escuras o vetor diretor das, neste caso específico, micelas está alinhado perpendicular ou paralelamente ao eixo do polarizador. Os pontos onde as manchas estão unidas são os defeitos, que são entendidos como sendo singularidades no ordenamento molecular ou micelar, enquanto a mancha corresponde à regiões onde as moleculas/micelas "contornam" o defeito assumindo esta configuração.



Figura 2.13: Foto da textura Schlieren em um CLL nemático obtida no laboratório de CL's da UEM via MOLP. A textura apresenta defeitos tipo ± 1 e $\pm \frac{1}{2}$ [19].

Comumente é possível encontrar dois tipos de defeitos em CL nemáticos como apresentado na *Fig. 2.13*:

- * Defeitos de intensidade ±¹/₂: são os Defeitos Tipo Linha ou Corda, e recebem este nome pois tridimensionalmente são linhas de simetria axial ao longo do eixo z. Neste contexto, um comprimento de declinação é quanto o vetor diretor n rotaciona sobre uma curva fechada em torno de uma singularidade. São caracterizados por duas manchas que evanescem em um ponto.
- * Defeitos de intensidade ±1: são os Defeitos tipo Ponto, pois no espaço tridimensional continuam sendo pontos. São subdivididos em Hedgehogs (porco espinho) e Boojums (Hedgehogs hiperbólicos). Neste caso são quatro manchas escuras evanescendo no mesmo ponto.

Os defeitos são ainda divididos em defeitos (sinal positivo) e antidefeitos (sinal negativo) que diferem pela configuração do vetor diretor ao redor do defeito. Entretanto, podemos saber o sinal da declinação através da técnica de MOLP do seguinte modo: observando uma textura que apresente defeitos entre polarizadores cruzados, ao girarmos o analisador veremos que as manchas escuras também irão girar ao redor do ponto, se o sentido em que as manchas se deslocam é o mesmo do analisador, então temos um defeito positivo, mas se as manchas se deslocarem no sentido contrário ao do analisador teremos um antidefeito.



Figura 2.14: Exemplo de um par de defeito e antidefeito. Neste caso, o analisador foi girado no sentido antihorário na foto da direita, a seta vermelha representa um defeito e a azul um anti-defeito. Imagem obtida no laboratório de CL's da UEM.



Figura 2.15: Exemplo de ordenamento do vetor diretor nas proximidades dos defeitos tipo $\pm \frac{1}{2} \in \pm 1$, respectivamente. Figura adaptada das referências [19, 43].

Na Fig. 2.15 temos um esquema representando as linhas de ordenamento do vetor diretor \overrightarrow{n} e como esse ordenamento é visto via técnica de MOLP.

É interessante estudarmos as declinações sob o ponto de vista da topologia, o que

será feito no capítulo 3, onde dedicaremos uma seção para a topologia dos defeitos em CL's.

No próximo capítulo teremos uma introdução à cosmologia e aos defeitos topológicos no âmbito do universo primordial.

Capítulo 3

Cosmologia e Defeitos Topológicos

3.1 Universo Primordial [18, 78]

Cosmologia é o estudo, em larga escala, da estrutura e da evolução do Universo. Esta ciência sofreu profundos avanços nestes últimos 50 anos quando não era possível responder a qualquer uma de suas indagações fundamentais com qualquer grau de certeza. Surgiram, então, uma variedade de teorias para explicar os dados observados e a mais aceita nos dias atuais é a teoria do *Big Bang* (ou Grande Explosão). Dentro de seus parâmetros são exploradas as questões básicas da cosmologia.

A idéia central do *Big Bang* é a de que, há vinte bilhões de anos, dois pontos quaisquer do Universo observável estariam arbitrariamente juntos. Neste momento a densidade da matéria seria infinita. Não é excluída a possibilidade de uma fase anterior, mas, essencialmente não se sabe informar nada sobre ela. Mas como seria o Universo no seu primeiro instante de existência? Imagine um momento tão perto da origem e uma densidade tão alta que as pressões gravitacionais conseguiriam romper o vácuo. Numa época posterior, as forças nucleares criariam pares de partículas elementares. Se as forças gravitacionais tivessem sido suficientemente grandes, elas também teriam sido capazes de criar pares de partículas no vácuo, em outras palavras, no momento da singularidade o espaço-tempo foi basicamente rompido pelas forças gravitacionais.

Com a origem do universo começa a *Era Planck*. Seria de se esperar que o Universo primitivo contivesse uma grande quantidade de grávitons¹, que são produzidos por campos gravitacionais em rápida mutação. A elevada temperatura e a alta densidade de radiação fariam com que os grávitons se tornassem intimamente ligados à radiação e se aproximassem do equilíbrio. Para a descrição deste período é necessária a utilização da gravitação quântica. À medida que a densidade cai, os grávitons saem do equilíbrio e se dissociam da matéria, a partir daqui a teoria da relatividade começa a funcionar bem. Isso marca o fim da Era Planck, 10^{-43} segundo após o *Big Bang* quando o Universo atingiu uma temperatura próxima aos $10^{19} GeV$.

Após essa transição de fase inicia-se a Era GUT (Great Unification Theory - Teoria da Grande Unificação). Duas interações estão presentes nesta Era: a gravitacional, descrita pela relatividade geral; e as demais interações (eletromagnética, nuclear forte e fraca). O Universo está cheio de fluidos compostos de matéria e radiação, com partículas colidindo muito rapidamente com outras partículas. A temperatura era tão alta que partículas mais pesadas não podiam ser criadas, essas partículas incluíam mésons e antimésons, prótons e antiprótons, e variedades muito mais exóticas de partículas nucleares. Todas estas partículas eram suscetíveis de se aniquilarem, juntamente com suas antipartículas, e ao mesmo tempo eram suscetíveis de serem criadas pelo intenso campo de radiação. O Universo sofreu uma expansão exponencial, durante este período o raio do Universo teria aumentado de várias ordens de grandeza. A Era GUT termina com uma transição de fase que separou as interações nucleares da eletromagnética. Isso ocorreu por volta de 10^{-35} segundo e a uma temperatura de aproximadamente $10^{27}K$. As transições de fase ocorridas nesta Era resultaram em quebras espontâneas de simetria, resultando em defeitos topológicos, como monopólos, cordas cósmicas e domínios de parede.

Seguinte a Era GUT houve a *Era Quark*, na qual o universo consistia em uma sopa de Quarks, Glúons, Fótons, partículas eletrofracas, Léptons e outras partículas mais

¹Partícula elementar gravitacional hipotética. Possui spin 2, carga elétrica e massa de repouso nulas [74].

exóticas. Nesta Era ocorre a transição eletrofraca e as partículas eletrofracas se separam nos bósons: W^+ , W^- e Z^0 , regidos pela interação nuclear fraca, e fótons regidos pela interação eletromagnética. Tal transição ocorreu por volta de 10^{-11} segundo após o *Big Bang* a cerca de $10^{15}K$. A transição que marca o fim desta Era é chamada de quarkhadron, pois é quando os quarks se juntam para formarem os hadrons, à temperatura de $10^{13}K$, 10^{-6} segundo depois da grande explosão.

Com o fim da Era Quark começa a *Era Hadrônica*, que é dominada por interações fortes (as forças que ajudam a manter o núcleo unido). Temos uma sopa de prótons, nêutrons, fótons, partículas $W \in Z$, entre outras. Devido a assimetria matéria antimatéria gerada na Era GUT, temos neste ponto a assimetria baryons e antibaryons. A Era Hadrônica vai até aproximadamente 10^{-4} segundo à temperatura de $10^{13}K$.

Terminada a Era Hadrônica, entram em ação as interações fracas, que determinam a decomposição radioativa dos nêutrons livres que sobreviveram à Era Hadrônica, em elétrons e prótons (juntamente com outros processos). Um remanescente crucial de nêutrons sobreviveu à Era anterior, porque não haviam antipartículas contrárias que provocassem o seu aniquilamento. As interações fracas envolvem também partículas fantasmas denominadas neutrinos e antineutrinos, que não possuem massa, mas são caracterizadas por sua rotação e energia. Essas partículas, juntamente com os elétrons e os pósitrons, são conhecidas como léptons (partículas leves), estamos na *Era Leptônica*.

Durante a Era Leptônica, o Universo consistia em uma mistura de fótons, neutrinos e antineutrinos, e, durante um breve período inicial, pares de elétron-pósitron. Depois do primeiro segundo inicial desta Era, os neutrinos cessam sua interação com as outras partículas. Devido ao resfriamento ao final desta Era haviam cerca de 2 nêutrons para cada 10 prótons. A Era Leptônica termina por volta de 5 segundos após o *Big Bang*, chegando à temperatura de cerca de $5 \times 10^9 K$ quando começa a *nucleossíntese*. Nesta época o Universo primitivo se comportava de forma muito semelhante a uma bomba atômica de fusão. De início, os nêutrons permaneceram livres por serem quentes demais para reagirem, mas depois à temperatura em que termina a Era Leptônica, começaram as reações. Inicialmente capturando prótons para a formação do deutério (H^2 ou D), depois o deutério ligou-se a um outro nêutron para formar o trítio, e finalmente, o trítio reagiu com o próton para formar o hélio. Quase todos os nêutrons acabaram se ligando aos núcleos de hélio. A *Era da Nucleossíntese* durou aproximadamente entre 1 e 100 segundos após o *Big Bang*.

Poucos minutos após o *Big Bang*, os fogos de artifício nucleares cessaram. A expansão do Universo continuou sem maiores novidades pelo terço de milhão de anos seguintes. Esse período é chamado de *Era da Radiação*. À medida que a expansão progredia, a importância da radiação diminuia rapidamente. Havia ainda cerca de cem milhões de fótons para cada próton, e essa proporção permanece constante até hoje. Entretanto, os fótons perderam gradualmente sua energia, à proporção em que a temperatura caia, enquanto as massas inerciais dos prótons permaneceram inalteradas. Dessa forma, os prótons contribuiram com uma parcela cada vez maior na densidade total do Universo. A densidade de massa sobrepujou a densidade de energia, depois de decorridos cerca de 10^5 anos.

A medida que o Universo se expandiu, no decorrer da Era da Radiação, a densidade dos prótons e elétrons decresceu, e a radiação foi dispersada com frequência cada vez menor. Quando a temperatura caiu para cerca de 4000K, os elétrons e prótons se combinaram para formar átomos de hidrogênio. Começava a *Era da Matéria*, essa Era representa um marco importante na evolução do Universo, pois a radiação tomou um caminho independente da matéria.

Atualmente estamos na *Era da Matéria Escura*, na qual se dá a formação das estruturas lineares, galáxias, corpos celestes, entre outros. Nesta Era a hipótese da matéria escura é necessária para se ter a atual configuração e taxa de expansão do Universo.

Na Tabela 3.1 temos um resumo dos principais dados da evolução do Universo.

Como citamos, foi durante a Era GUT que ocorreu a transição de fase com quebra espontânea de simetria responsável pelo surgimento de defeitos topológicos no Universo primordial.

Na próxima seção (3.2), apresentamos o significado de uma quebra de simetria.

Tempo	Raio	Tempera-	Energia/	Densidade	Evento
(s)	(m)	tura (K)	partícula	de radiação	
10^{-43}	10^{-35}	10^{32}	$10^{19}GeV$	$10^{123}GeV/m^3$	Escala de Planck
10^{-38}	10^{-29}	10^{29}	$10^{16}GeV$	$10^{111}GeV/m^3$	Grande Unificação e Inflação
10^{-12}	10^{-3}	10^{16}	1 TeV	$10^{59}GeV/m^3$	Unificação Eletrofraca
10^{-6}	10^{3}	10^{13}	1 Gev	$10^{47}GeV/m^3$	Formação dos Hádrons
1	10^{8}	10^{10}	2MeV	$10^{37}GeV/m^3$	"Congelamento" dos Neutrinos
					e aniquilação dos e^+
10^{2}	10^{11}	10^{9}	100 KeV	$10^{31}GeV/m^3$	Formação dos núcleos leves
10^{13}	10^{22}	$3 imes 10^3$	0.3 eV	$10^9 GeV/m^3$	Formação de átomos, estrelas e galáxias
5×10^{17}	10^{26}	2.7	$2\times 10^{-4} eV$	$4\times 10^{-4}GeV/m^3$	Atualmente

Tabela 3.1: Tabela indicando a Evolução do Universo a partir do Big Bang [19, 79].

3.2 Quebra de simetria [80, 81]

O uso das considerações simétricas são estendidas de forma significativa pela observação de que uma simetria da ação não é automaticamente uma simetria do estado fundamental de um sistema físico. Se a ação é invariante sob algum grupo simétrico G e o estado fundamental apenas sob um subgrupo H de G, o grupo de simetria G é dito ser espontaneamente quebrado por H. Entretanto, a simetria não é completamente perdida, os geradores da quebra de G transforma um estado fundamental em outro. A física da quebra global de simetria é completamente diferente da quebra de simetria de gauge local.

A "assinatura" da quebra contínua de simetria global de um grupo G em um sistema físico, é o aparecimento de graus de liberdade escalar sem massa, chamados de bósons de Goldstone. Especificamente, cada gerador de quebra de simetria G causa um aumento no campo de bósons de Goldstone. Uma das notórias realizações dos bósons de Goldstone são as ondas de *spin* em um ferromagneto, no qual a simetria rotacional é quebrada abaixo da temperatura de Curie com o aparecimento da magnetização espontânea. Algo similar ocorre com a fase nemática líquido cristalina, gerando defeitos topológicos.
Quanto ao caso da quebra de simetria local (também chamado de simetria de $gauge^2$), os bósons de Goldstone conspiram com o campo de gauge sem massa para formar um campo vetorial com massa. Este fenômeno é conhecido como mecanismo de Higgs.

Para tratarmos das implicações da quebra de simetria, iniciaremos com um cristal em uma dimensão, seu parâmetro de ordem é o deslocamento local u(x), onde x é a posição do material e x - u(x) é a posição do átomo de referência de um cristal ideal. As ondas de longo comprimento em u(x) tem baixa frequência, e causa o som. Cristais são rígidos, por causa da quebra de simetria translacional, e por serem rígidos lutam contra o deslocamento. Porém, se há uma simetria translacional subjacente, um deslocamento uniforme não custará energia, assim, um deslocamento aproximadamente uniforme custará pouca energia, e terá baixa frequência. Estas excitações elementares de baixa frequência são as ondas de som em cristais. Precisamos de energia suficiente para deformar o cristal ideal, e sabemos que se for uma translação uniforme, esta não custará energia por ter a mesma energia que o cristal ideal, então a energia irá depender apenas das derivadas da função u(x) e a energia mais simples que podemos escrever é algo como

$$\varepsilon = \int dx (\kappa/2) (du/dx)^2. \tag{3.1}$$

Não nos interessam as derivadas de ordem superior neste caso, pois elas não são importantes para baixas frequências (audíveis aos ouvidos humanos). Vamos nos lembrar agora da lei de Newton F = ma, onde a força é dada por $F = -(d\varepsilon/du)$, e a massa é representada pela densidade do material ρ , chegando a expressão

$$\rho \ddot{u} = \kappa (d^2 u/dx^2), \tag{3.2}$$

²O termo *gauge* é traduzido como calibre. A palavra gauge está associado à uma simetria, que é a simetria de gauge. Esta é uma das simetrias mais fundamentais que existem na física. Em 1860 Maxwell formulou o eletromagnetismo como uma teoria de gauge. Nessa formulação o campo elétrico e o campo magnético não são os objetos fundamentais da teoria, mas sim o potencial escalar e o potencial vetor. Os potenciais podem ser mudados de certa forma sem que isso afete os campos. Isso manifesta-se, por exemplo, na arbitrariedade da escolha do zero do potencial escalar, uma vez que a quantidade relevante é a diferença de potencial. Essa é a essência da simetria de gauge [82].

cuja solução é esta equação:

$$u(x,t) = u_0 \cos(2\pi (x/\lambda - \nu_\lambda t)), \qquad (3.3)$$

que representa fônons ou ondas de som. Sendo λ o comprimento de onda do som e ν_{λ} a sua frequência. Relacionando as *Eqs. 3.2* e *3.3*, temos,

$$\nu_{\lambda} = \frac{\sqrt{\kappa/\rho}}{\lambda}.\tag{3.4}$$

A frequência será pequena apenas quando o comprimento de onda for grande. Não há custo de energia para um deslocamento uniforme, pois existe uma simetria translacional: movendo todos os átomos a mesma quantidade não há mudança em suas interações. Mas então não há quebra de simetria? É exatamente este o ponto.

Depois de entender os fônons, vamos pensar na quebra de simetria rotacional. Neste caso, assim como na quebra de outras simetrias continuas (translacional, SU(3), ...), a modulação do comprimento de onda longo na direção simétrica pode ter baixa frequência. O fato do estado de energia mais baixa possuir uma quebra de simetria significa que o sistema está "rígido": modular o parâmetro de ordem irá custar tanta energia como a da Eq. 3.1. Em cristais, a quebra da ordem translacional introduz uma rigidez quanto a deformações, e fônons de baixa frequência. Em magnetos, a quebra de simetria rotacional leva à rigidez magnética e ondas de *spin*. Em cristais líquidos nemáticos, a quebra da simetria rotacional introduz uma rigidez orientacional elástica e ondas rotacionais. Em superfluidos, a quebra da simetria de *gauge* leva a uma rigidez a qual resulta na superfluidez.

Um defeito é uma singularidade no parâmetro de ordem, como um "rasgo" que não pode ser remendado. Vamos considerar o cristal em duas dimensões representado na *Fig. 3.1*, começando no meio da região mostrada há uma linha extra de átomos, isto é chamado de deslocação (lembrando que foi nas deslocações em cristais que Frank buscou sua analogia para propôr as declinações em CL's). A pergunta é: podemos rearranjar os átomo ao redor dessa pequena região onde começa a linha extra de modo a "remendar" o defeito? A resposta é não, pois ao percorrermos uma volta ao redor do defeito contaremos sempre uma linha a mais no lado direito.



Figura 3.1: Deslocação em um cristal [80].

Como podemos generalizar o problema da quebra de simetria? O parâmetro de ordem espacial de um cristal bidimensional é um quadrado com condições de contorno periódicas, que é um torus (podemos exemplificar a superfície de um torus como a de uma "rosca"). Com a presença do defeito, na *Fig. 3.1* ao percorrermos do átomo a para o átomo c, o parâmetro de ordem tende para cima, e ao invés de fechar uma volta passando *por dentro* do buraco do torus o laço se fecha *ao redor* dele. É por isso, que são chamados de defeitos topológicos.

Na próxima seção veremos os tipos de defeitos que se supõe ter surgido no universo primordial.

3.3 Defeitos Topológicos [19, 81, 83]

Nas seções a seguir discutiremos brevemente os três tipos de defeitos: domínios de parede, cordas cósmicas e monopólos.

3.3.1 Domínios de Parede

Os defeitos tipo domínio de parede são caracterizados pela presença de uma região fechada, limitada ou não, de uma fase imersa em outra. A densidade prevista para esses defeitos na Era GUT é de cerca de 10^{46} toneladas/cm², o que faz dele um defeito de grande densidade, já que uma galáxia média tem aproximadamente 10^{38} toneladas.

Da Teoria de Campos, o modelo mais simples de transição de fase que conduz a formação de defeitos é dada pela densidade de lagrangiana global, sendo que não estamos considerando os termos de *gauge* locais.

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{2}\partial^{\mu}\phi\partial_{\mu} - \mathcal{V}(\phi), \text{ com } \mathcal{V}(\phi) = \frac{\lambda}{4}(\phi^2 - \eta^2)^2, \qquad (3.5)$$

onde η é uma constante com dimensão de energia, e λ é uma constante adimensional. O potencial $\mathcal{V}(\phi)$, apresenta dois estados degenerados de vácuo dados nos pontos $\phi = \pm \eta$. Na *Fig. 3.2* temos a representação da forma do potencial $\mathcal{V}(\phi)$.



Figura 3.2: Representação do potencial $\mathcal{V}(\phi)$ [84].

Os domínios de parede apresentam energia confinada, o que faz deles defeitos topologicamente estáveis, pois nenhum processo local fará com que desapareçam, a menos que um defeito tipo parede interaja com um antidefeito tipo parede, só então eles serão aniquilados.

3.3.2 Cordas Cósmicas

Os defeitos tipo cordas cósmicas são caracterizados pela presença de regiões finas como tubos, fechados ou não, e de comprimento limitado ou infinito de uma fase imersa em outra (*Fig. 3.3*). Acredita-se que uma corda cósmica formada na Era GUT tinha a densidade de cerca de 10^{16} toneladas/cm² [19].



Figura 3.3: Representação do defeito tipo corda cósmica: tipo linha, ou um *loop* fechado.

Podemos considerar o modelo de um campo escalar complexo cuja densidade de lagrangiana é dada por

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{2}\partial^{\mu}\partial_{\mu}\phi^* - \mathcal{V}(\phi), \text{ com } \mathcal{V}(\phi) = \frac{\lambda}{2}(\phi^*\phi - \eta^2)^2.$$
(3.6)



Figura 3.4: Representação do potencial complexo $\phi = \phi_1 + i\phi_2$ [19].

Neste caso, o conjunto dos mínimos do potencial $\mathcal{V}(\phi)$ e pode ser visto na *Fig. 3.4* forma um círculo no plano complexo, esta simetria é conhecida como U(1). A *Eq. 3.6* é satisfeita pela solução

$$\phi = \eta e^{i\alpha},\tag{3.7}$$

sendo α o ângulo que parametriza o círculo no plano complexo. Este apresenta invariância sob transformações de fases globais ($\phi \mapsto \phi e^{i\beta}$). Assim como no caso dos domínios de parede, as cordas cósmicas também apresentam uma temperatura crítica $T_C \sim \eta$, na qual ocorre a transição de fase com quebra espontânea de simetria. Neste caso, a simetria é quebrada para U(1) abaixo da temperatura crítica, pois o valor médio de ϕ passa a ser não necessariamente nulo.

As cordas cósmicas também são defeitos topologicamente estáveis, que só desaparecerão caso interajam com um antidefeito tipo corda cósmica, a menos que o defeito forme um laço fechado. Em casos como esse, o raio da região poderá reduzir até desaparecer.

3.3.3 Monopólos

Os monopólos ou defeitos tipo pontos são caracterizados pela presença de pequenos pontos de uma fase imersa em outra (*Fig. 3.5*). Como já mencionamos, os monopólos, assim como os domínios de parede e as cordas cósmicas, podem ter surgido durante a inflação da Era GUT e que a massa de um monopólo tenha sido da ordem de 10^{16} GeV, gerando algo conhecido como *o problema dos monopólos*, pois com tal densidade de massa, deveríamos poder observar seus efeitos atualmente. Deste modo, o problema dos monopólos foi a principal motivação para a Teoria Inflacionária, na qual a densidade de defeitos pontuais poderia ter sido reduzida a praticamente zero.



Figura 3.5: Representação de defeitos tipo monopólo.

Novamente da Teoria de Campos, e aumentando o número de componentes reais de ϕ para três e escolhermos

$$\mathcal{V}(\phi) = \frac{\lambda}{4} (\phi^2 - \eta^2)^2, \text{ com } \phi^2 = \sum_{k=1}^3 \phi_k^2,$$
(3.8)

obteremos uma densidade de lagrangiana capaz de prever defeitos pontuais em sua quebra de simetria. Neste caso, a simetria quebrada é do tipo O(3) (rotações de uma

esfera em três dimensões com origem fixa) e os estados degenerados de vácuo são os pontos de uma 2-esfera de equação $\sum_{k=1}^{3} \phi_k^2 = \eta^2$. Ao estendermos o potencial da Eq. 3.8 quadridimensionalmente este permite a existência de *Texturas Globais*. Tratase de uma classe que não é considerada um defeito, pois apesar da densidade de energia não-trivial, o campo assume estado de vácuo em qualquer ponto no espaço. Assim, esse tipo de textura está relacionada à "torções" do campo sobre ele mesmo, o que gera regiões com nós.

Vejamos agora, sobre um mecanismo que descreve o processo de nucleação dos defeitos no âmbito cosmológico, que é conhecido como Mecanismo de Kibble.

3.4 O Mecanismo de Kibble [7, 17, 84]

Iniciamos este capítulo abordando alguns aspectos da teoria do *Big Bang*, que até o momento é a teoria que melhor descreve a evolução do Universo. Também mencionamos no capítulo 1, que sistemas da matéria condensada, como o Hélio Superfluido e Cristais Líquidos, tem se mostrado um bom laboratório para testar teorias cosmológicas.

No âmbito da cosmologia do *Big Bang*, este modelo proposto por Kibble trata da formação de defeitos topológicos no Universo primordial, e este conceito é utilizado para explicar a formação de estruturas no Universo, tais como galáxias e aglomerados de galáxias.

Vimos na seção 3.1 que a teoria da Grande Explosão prevê que o Universo passou por diversas Eras ao longo da sua evolução, essas possuem características marcantes. Durante a Era GUT o Universo sofreu inúmeras transições de fase, e com elas a quebra espontânea de simetria com surgimento de defeitos topológicos. O mecanismo de Kibble trata de transições de fase de primeira ordem. As de segunda ordem são estudadas usando o *mecanismo de Kibble-Zurek* [24].

O mecanismo de Kibble prevê que após uma transição de fase, ocorre a formação de domínios, quando esses domínios se juntam ocorre a formação de defeitos topológicos.

Para descrever a física do mecanismo de Kibble, vamos considerar o caso onde

temos um parâmetro de ordem complexo, com uma quebra espontânea de simetria $SO(3) \rightarrow O(2)$ (que é o caso de uma corda cósmica global). A variedade de vácuo para esse caso é $\mathcal{M} = S^2/\mathbb{Z}_2$. O defeito tipo corda irá ocorrer com a junção dos domínios formados por essa transição de fase. Estes domínios surgiram pelo fato de que durante a transição de fase, a fase α do campo escalar complexo ϕ (Eq. 3.7) pode somente ser correlacionada dentro de uma região finita. α pode ser tomada para ser aproximadamente uniforme dentro de um domínio de tamanho ξ , enquanto varia aleatoriamente de um domínio para outro. Eventualmente estes domínios crescem e se juntam. Os defeitos surgem justamente nesta junção para separar domínios que possuem diferentes valores de α .



Figura 3.6: Junção de quatro domínios formando o defeito tipo corda cósmica [85].

O tamanho do domínio ξ , é conhecido como *comprimento de correlação* e está associado com a máxima distância sobre a qual o campo ϕ pode ser correlato. Este comprimento de correlação depende de detalhes da transição de fase e da temperatura.

Seguimos com a apresentação da Estatística de Digal que nos fornece a distribuição de defeitos em uma determinada área. Permitindo assim obter a correlação entre defeitos e antidefeitos em sistemas tipo líquido cristalino.

3.5 Estatística de Digal [1, 19]

Em 1999, S. Digal e co-autores [1] propuseram a expressão:

$$\sigma = \mathbb{C}N^{\nu},\tag{3.9}$$

que satisfaz o Mecanismo de Kibble e pode ser utilizada em modelos da matéria condensada, já que as suas previsões independem do meio utilizado. Na Eq. 3.9 N é o número total de defeitos presentes em uma região Ω de área A. ν é o parâmetro de correlação entre defeitos e antidefeitos, sendo que o seu valor previsto pelo Mecanismo de Kibble é de 1/4. A validade deste valor é de natureza universal, isto é, não descreve apenas a correlação entre defeitos e antidefeitos no Universo Primordial, mas também descreve a correlação entre defeitos e antidefeitos em outros sistemas que possuam o mesmo parâmetro de ordem espacial e espaço dimensional.

O valor da constante \mathbb{C} na Eq. 3.9 é definida de acordo com a junção dos domínios elementares. Para a formação de um defeito devido a junção de quatro domínios elementares, formando uma rede quadrada e obtendo $\mathbb{C} = 0,71$, onde o defeito formado será de intensidade $m = \pm 1$ (*Fig. 3.7*).



Figura 3.7: Formação de defeitos devido a junção de quatro domínios elementares, formando uma rede quadrada. As setas representam as direções aleatórias do parâmetro de ordem de cada domínio [17].

Vejamos com mais detalhes a Eq. 3.9. Suponhamos que Ω seja uma região bidimensional de área A e de perímetro L com ξ sendo o tamanho da lateral do domínio. Assim, o número de domínios elementares ao longo do perímetro será L/ξ . Como os nemáticos uniaxiais apresentam a propriedade $\vec{n} \equiv -\vec{n}$, podemos imaginar que as distorções máximas do vetor diretor farão um ângulo de 0 ou π com \vec{n} . Deste modo, obtemos um problema de *Caminhante Aleatório* de passo $\theta = \pi/2$. Logo, a dispersão de θ ao redor de zero será

$$\sigma = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{\xi}},\tag{3.10}$$

onde o termo 1/4 representa a probabilidade de ser formada uma declinação por domínio bidimensional e o termo $\sqrt{L/\xi}$ representa o "alcance" da correlação sobre o número de domínios.

De modo bastante razoável, podemos supor domínios quadrados, o que implica em $\sigma \propto A^{\frac{1}{4}}$. Deste modo, para uma densidade de defeitos constante na região Ω , obtemos $\sigma \propto N^{\frac{1}{4}}$.

Tal expressão prevê uma distribuição gaussiana para a correlação entre defeitos e antidefeitos em regiões onde há N defeitos, cuja variância é dada pela Eq. 3.9. Para o caso particular no qual defeitos e antidefeitos não estão correlacionados, teremos $\nu = 1/2$, ou seja, $\sigma \propto \sqrt{N}$.

O valor teórico previsto para a constante \mathbb{C} depende da forma dos domínios. Para domínios quadrados de lado ξ e , portanto, área $A_d = \xi^2$ (*Fig. 3.8*).



Figura 3.8: Quadrado de lado ξ e área A_d .

Neste caso, mapearemos uma superfície quadrada, de lado L/4 (área $L^2/16$) com os domínios quadrados. Para regiões grandes o suficiente, podemos dizer que o número de domínios n_d sobre a área é a razão entre a área da região (A_r) e a área de um domínio (A_d) (Fig. 3.9).



Figura 3.9: Mapeamento da região quadrada de lado $\frac{L}{4}$ e área A_r com domínios em forma de quadrados de lado ξ e área A_d .

$$A_r = \left(\frac{L}{4}\right)^2 \quad \Rightarrow \quad A_r = \frac{L^2}{16}$$

Assim, obteremos $n_d = \frac{A_r}{A_d} \implies n_d = \frac{\frac{L^2}{16}}{\xi^2} \implies n_d = \frac{L^2}{16\xi^2}.$

Como a probabilidade de ser formada uma declinação por domínio bidimensional, conforme mencionado anteriormente, é 1/4, o número N de defeitos será dado por

$$N = \frac{1}{4} n_d \quad \Rightarrow \quad N = \frac{1}{4} \frac{L^2}{16\xi^2} \quad \Rightarrow \quad N = \frac{L^2}{4^3\xi^2}.$$
(3.11)

Mas, levando em conta a Eq. 3.10, obtemos

$$\sigma = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{\xi}} \quad \Rightarrow \quad \sigma^4 = \frac{L^2}{4^4 \xi^2}$$
$$N = \frac{L^2}{4^3 \xi^2} \quad \Rightarrow \quad N = 4 \left(\frac{L^2}{4^4 \xi^2}\right)$$
$$\frac{N}{4} = \sigma^4 \quad \Rightarrow \quad \sigma = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{4}} N^{\frac{1}{4}} \quad \Rightarrow \quad \sigma \doteq 0,71 N^{1/4}.$$
(3.12)

Desta expressão, concluimos que $\mathbb{C} \doteq 0,71$ para domínios quadrados. De modo análogo, se os domínios forem triangulares (vide maiores detalhes na referência [19]) de lado ξ , e área $A_d = \frac{\sqrt{3} \xi^2}{4}$, teremos que n_d é aproximadamente a razão entre a área da região $(A_r = L^2/16)$ e a área de cada domínio. Assim, o número de defeitos será

$$N = \frac{1}{4}n_d \quad \Rightarrow \quad N \doteq \frac{L^2}{16\sqrt{3}\xi^2}.$$
(3.13)

Utilizando novamente a Eq. 3.10, obtemos

$$\frac{L}{\xi} = 4^4 \sigma^4 \quad \Rightarrow \quad N = \frac{16\sigma^4}{\sqrt{3}}$$
$$\sigma = \frac{3^{1/8}}{2} N^{1/4} \quad \Rightarrow \quad N \doteq 0,57 N^{1/4}. \tag{3.14}$$

Na Tabela 3.5 estão os valores previstos teoricamente para \mathbb{C} , $\nu \in \sigma_N$ e os valores experimentais encontrados na literatura, via previsão teórica do Mecanismo de Kibble e via estatística de Digal [1-3, 19, 71].

Formato	Previsão Teórica	Resultados Experimentais da Literatura			
dos domínios	do			Em CLL	
	Mecanismo de Kibble	Em CLT [1, 71]	$Em \ CLL \ [2]$	com evolução temporal [19]	
quadrangulares		$0,26 \pm 0,11$	$0,29\pm0,07$	$0,24 \pm 0,03 \pmod{100-1}$	
	$\nu = 0,25$			$0,26\pm 0,02~({\rm caso}~100-2)$	
				$0,18\pm 0,01~({\rm caso}~50-1)$	
		$0,76\pm0,21$	$0,34\pm0,06$	$0,75\pm 0,04~({\rm caso}~100-1)$	
	$\mathbb{C} = 0,71$			$0,67 \pm 0,02 \pmod{100-2}$	
				$0,76 \pm 0,01 \pmod{50-1}$	
	$\langle \Delta n \rangle_{N=10} = 0$	$0,06\pm0,07$	$-0,04\pm0,02$	$-0,01 \pm 0,08 \pmod{100-1}$	
	$\sigma_{N=10} = 1,26$	$1,41\pm0,07$	$0,65\pm0,01$	$1, 31 \pm 0, 10 \pmod{100 - 1}$	
triangulares	$\nu = 0,25$	$0,26\pm0,08$	_	—	
	$\mathbb{C} = 0,57$	$0,44\pm0,09$	_	_	
	$\sigma_{N=10} = 1,02$	$0,81\pm0,02$	_	_	

Tabela 3.3: Tabela comparativa entre os valores previstos teoricamente pelo Mecanismo de Kibble e pela Eq. 3.9 e os valores experimentais presentes na literatura para defeitos e antidefeitos correlacionados [19].

Passaremos agora a apresentar como os defeitos topológicos estão relacionados com o parâmetro de ordem em cristais líquidos na fase nemática.

3.6 Defeitos Topológicos em Cristais Líquidos Nemáticos

Em um CL nemático, o parâmetro de ordem espacial pode ser dado por um hemisfério. Na *Fig. 3.10* que representa esse parâmetro de ordem, é uma volta no hemisfério que não pode ser eliminada por uma torção ou deformação, apesar de não parecer uma volta, se lembrarmos que dois pontos opostos no equador representam a mesma orientação nemática. Este laço representa um defeito topológico tipo corda [80].



Figura 3.10: O parâmetro de ordem nemático é uma semiesfera. Há dois tipos distintos de curvas fechadas que podem ser desenhadas nesta superfície: *loops* (1) e linhas conectadas a um par de pontos diametricamente opostos situados no equador do hemisfério, mas que são fisicamente equivalentes (2). Figura adaptada da referência [86].

Geralmente, o sistema tem menor energia quando o parâmetro de ordem é um campo uniforme ao longo do sistema [80]. Entretanto, nem sempre o parâmetro de ordem será uniforme, mas, sempre o sistema busca configurações que minimizem a sua energia. Topologicamente, podemos interpretar as diversas configurações do parâmetro de ordem nemático (PON) como vetores de um espaço. Assim, podemos definir o *Espaço* \mathcal{M} do Parâmetro de Ordem, também conhecido como Variedade de Vácuo, e que nada mais é do que o espaço de todas as possíveis configurações do PON que não alteram os potenciais termodinâmicos do sistema.

Para o caso dos nemáticos uniaxiais, o espaço do PON pode ser representado por uma esfera tridimensional de raio unitário, onde cada ponto da esfera corresponde a uma diferente orientação do vetor diretor. Entretanto, devido à propriedade $\vec{n} \equiv -\vec{n}$ intrínseca dos nemáticos, pontos diametralmente opostos nesta esfera representam o mesmo estado. Deste modo, o espaço do PON é melhor representado por uma esfera antipodal (*Fig. 3.10*), parametrizando, uma semiesfera tridimensional de raio unitário. Esta esfera antipodal também pode ser denotada por S^2/Z_2 ou denominada *Plano Projetivo* e identificada por RP^2 [19, 80].

Como a função $\vec{n}(\vec{r})$ descreve ponto-a-ponto o volume nemático em S^2/Z_2 , torna-se interessante imaginar as suas regiões singulares através de *i-esferas*, sendo a dimensão *i* obtida mediante a equação

$$i = 3 - d,$$
 (3.15)

onde d representa a dimensão espacial da declinação.

Neste contexto, podemos definir o *Grupo Homotópico* $\pi_i(S^2/Z_2)$ cujos elementos representam o mapeamento da *i*-esfera não trivial no vácuo do espaço do PON. Assim, como um defeito tipo linha é um ente bidimensional, pertence ao grupo homotópico $\pi_1(S^2/Z_2)$.

Neste contexto, apresentamos brevemente a seguir 3 subseções, que são: Defeitos em CL nemático uniaxial, conservação de carga topológica e a energia das declinações.

3.6.1 Defeitos em Cristal Líquido Uniaxial

No capítulo 2, introduzimos o conceito de declinação via energia livre e textura. Lembrando que os tipos de declinação comumente presentes em CLs nemáticos, são os defeitos tipo corda ou linha, de intensidade $\pm \frac{1}{2}$; e os defeitos tipo ponto, de intensidade ± 1 . Na *Fig. 3.11* temos a extrapolação de defeitos tipo corda no espaço tridimensional, os pontos vistos nas texturas são linhas que se estendem ao longo do eixo z.

Na *Fig. 3.12* são apresentados defeitos pontuais no espaço tridimensional. As declinações continuam sendo pontos. Note que o defeito não está necessariamente na superfície da textura, o que se vê, na realidade é o diretor alinhado perpendicularmente ao porta amostra, o que também gera regiões escuras na textura, como foi mencionado na seção 2.6, diferente dos defeitos tipo corda, onde os pontos nos quais evanescem as manchas escuras é a própria singularidade.



Figura 3.11: Declinações tipo $\pm \frac{1}{2}$ no espaço tridimensional [10].



Figura 3.12: Declinações tipo ± 1 no espaço tridimensional [10].

3.6.2 Carga Topológica

De acordo com o teorema de Noether³: "Para cada simetria temos correspondente uma lei de conservação e vice-versa" [88]. Neste caso atribuimos a conservação da carga topológica, à simetria de gauge.

³Emmy Noether,1915. O enunciado formal do teorema faz derivar uma expressão sobre quantidades físicas que são conservadas (definindo-as), apenas na condição de existir invariância no sistema. Por exemplo: a invariância de sistemas físicos no que diz respeito à translação espacial (homogeneidade do espaço) implica, naturalmente a conservação da quantidade de movimento, ou momento linear. Assim como a isotropia espacial implica na conservação do momento angular, e a homogeneidade do tempo a conservação de energia [87].

Assim em uma amostra confinada, a soma da carga topológica dos defeitos será igual à soma da carga topológica dos antidefeitos, isto é possível pois o *Invariante* ou *Carga Topológica q*, é uma grandeza que deve ser conservada em sistema fechado. Deste modo, sempre devemos obter uma formação de grupos de declinações de intensidades de sinais diferentes que obedecem a relação

$$\sum_{q_i} = 0, \tag{3.16}$$

onde a soma é calculada para todas as declinações q_i .

Por conveniência matemática, assume-se que a intensidade da declinação $(\pm \frac{1}{2}, \pm 1, \cdots)$ representa sua carga topológica, isto é, um defeito do tipo linha têm carga $q = +\frac{1}{2}$, ao passo que um antidefeito tipo linha apresenta carga topológica $q = -\frac{1}{2}$. Analogamente, declinações pontuais têm carga ± 1 .

3.6.3 Energia das Declinações

A energia livre das declinações pode ser escrita reescrevendo a Eq. 2.20 em coordenadas polares e acrescentando a função θ (Eq. 2.24):

$$\mathcal{F}_{v} = \frac{K}{2} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right)^{2} + \frac{1}{\rho^{2}} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \phi} \right)^{2} \right] \Rightarrow \mathcal{F}_{v} = \frac{Km^{2}}{2\rho^{2}}.$$
(3.17)

Pela Eq. 3.17 podemos notar que a energia é proporcional ao quadrado da intensidade da declinação, o que leva a ser preferível para o sistema assumir configurações onde a intensidade das declinações seja menor.

Assim, o sistema conserva a carga topológica e minimiza a energia em 50%. Neste processo, a singularidade inicial se divide em duas singularidades muito próximas. Do ponto de vista do ordenamento nemático, a transformação de uma declinação do tipo 1 em duas declinações do tipo $\frac{1}{2}$ é ilustrado na *Fig. 3.13*.



Figura 3.13: Defeito tipo +1 que se divide em dois defeitos tipo $+\frac{1}{2}$ [10].

Capítulo 4

Procedimento Experimental

Neste capítulo apresentamos o método experimental com a qual obtivemos nossos resultados, do preparo da amostra à obtenção de defeitos topológicos, via técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) que descrevemos na seção 2.6.

4.1 Preparação das amostras do Cristal Líquido Liotrópico

As amostras que utilizamos neste trabalho são uma mistura ternária de laurato de potássio $(KL : CH_3(CH_2)_{10}COO^-K+)$, decanol $(DeOH : C_{10}H_{21}OH)$ e água, havendo duas variações desta última: água deuterada (D_2O) , e a água destilada e deionizada, sendo esta última também denominadas de água "leve".

Diferentes fases podem ser obtidas se variarmos a temperatura e/ou a concentração da amostra. Para escolhermos uma concentração apropriada de modo que a nossa amostra apresente a mesofase que desejamos, utilizamos dois diagramas de fases, um para a água "leve" (*Fig. 4.1*), e outro para a água pesada (*Fig. 4.2*). A temperatura de transição Nemático-Isotrópica para a amostra com água "leve" é em torno de 40, 5°C e para a amostra com água pesada de 42, 0°C.



Figura 4.1: Diagrama de fase da mistura de laurato de potássio, decanol (6, 24wt%) e água "leve" (H_2O) ; L, ISO, N_C , N_{BX} e N_D representam a fase lamelar, micelar isotrópica, nemática calamítica, nemática biaxial e nemática discótica, respectivamente. Adaptado da referência [89] por Paulo Ricardo G. Fernandes.

Neste trabalho foi utilizada uma amostra de CLL com D_2O e uma com água "leve", cujas concentrações em massa são dadas na *Tabela 4.1*:

Ao preparar a amostra é muito importante tomar cuidado com a limpeza para evitar contaminação espúrias, ao lavar e esterilizar o tubo de ensaio no qual a amostra será preparada assim como não contaminar os produtos com espátulas ou seringas sujas.

Depois de definir a concentração a ser obtida e de calcular a massa de cada substância, estas foram aferidas em uma balança analítica (Mettler Toledo, modelo AT201) de precisão de $10^{-5}g$, seguindo sempre a ordem KL, DeOH e água. Posteriormente, o tubo de ensaio foi lacrado com parafilme e a amostra foi homogeneizada utilizando um agitador mecânico e uma centrífuga até que esta esteja com um aspecto límpido.

A próxima etapa do processo foi a capilarização da amostra, que logo em seguida foi vedada mais uma vez usando o parafilme, e revestindo-o com uma camada de esmalte



Figura 4.2: Diagrama de fase de uma mistura de laurato de potássio, decanol (a 6,24wt%) e água deuterada (D_2O) ; I_1 , N_C , N_B e N_D representam a fase micelar isotrópica, nemática calamítica, nemática biaxial e a nemática discótica, respectivamente [68].

Tabela 4.1: Concentração de KL, DeOH e água usados no preparo das amostras. Porcentagem em massa.

	D_2O	H_2O
[KL]	$25,\!43\%$	$26,\!99\%$
[DeOH]	$6,\!28\%$	$6{,}23\%$
água	68,29%	66,78%

para evitar que o parafilme se funda ao atingir temperaturas da ordem de 50°C. Na Fig. 4.3 apresentamos uma fotografia de um capilar de $100\mu m$ vedado contendo uma amostra de CLL.

Ao se capilarizar a amostra, ou seja, confiná-la, este não permanece na fase preparada, sofrendo alteração, e para que retorne na fase desejada, no caso, nemática calamítica, é necessário fazê-la transitar de fase por meio de uma variação de temperatura, para tal utilizamos um *hotstage*, que consiste em uma resistência controlada por computador, o que garante supervisionar a temperatura com uma precisão de $0, 1^{\circ}C$, o *hotstage* usado foi o modelo HCS302 da marca Instec, acoplado ao microscópio Leica DM 2500P.

A amostra foi, então observada utilizando a técnica de Microscopia Óptica de Luz



Figura 4.3: Foto de um capilar de $100 \mu m$ de largura, vedado contendo amostra de CLL.

Polarizada (MOLP), descrita na seção 2.6 e as texturas obtidas usando uma câmera digital Leica DFC290, também acoplada ao microscópio e controlada por computador. Na *Fig. 4.4* temos uma representação esquemática do processo que ocorre com a luz em um microscópio óptico quando passa pela amostra de CLL e uma fotografia do mesmo utilizado em nosso experimento.



Figura 4.4: Esquema ilustrativo do trajeto da luz e das partes correspondentes na foto do microscópio óptico (DFI/UEM) [19].

Na próxima seção descreveremos o processo de obtenção de defeitos topológicos em CLL na fase nemática calamítica (cilíndrica).

4.2 Metodologia da "Produção de Defeitos"

Como foi citado na seção 4.1, confinamos o CLL em capilares de vidro com diferentes espessuras e larguras cujos valores são apresentados na *Tabela 4.2*:

Espessura (μm)	Largura (mm)
50	$0,50\pm0,05$
100	$1,00\pm0,05$
200	$2,00\pm0,05$
400	$4,00 \pm 0,05$

Tabela 4.2: Valores da espessura e largura dos capilares utilizados neste trabalho.

Para capilares de espessura diferentes foram empregados métodos com sensíveis diferenças para a obtenção de resultados satisfatórios, no sentido de obtermos texturas com defeitos nítidos em cada um deles. As fotos dos capilares de 50, 100, 200 e $400 \mu m$ encontram-se nos apêndices A, B, C e D, respectivamente.

4.2.1 Capilar de $50\mu m$ de espessura

Após confinar a amostra no interior do capilar e vedá-lo com os devidos cuidados, este foi submetido a uma variação de temperatura para que ocorresse a transição de fase Isotrópico-Nemático (N-I).

O capilar de $50\mu m$ foi preenchido com a amostra. Partindo da temperatura inicial de 24, 5°C, esta foi aquecida até 45, 0°C com o auxílio do *hotstage*, e mantida a tal temperatura por 10 minutos na fase isotrópica, e então resfriada até 30, 0°C e mantida constante enquanto as fotos eram tiradas com intervalos de aproximadamente 30 minutos a partir de uma hora após a transição I-N. Este método foi utilizado tanto para a amostra produzida com D_2O quanto para a amostra com H_2O .

4.2.2 Capilar de $100\mu m$ de espessura

No caso do capilar de $100\mu m$ o procedimento utilizado foi similar ao caso anterior; a amostra foi aquecida até aproximadamente $50, 0^{\circ}C$ e mantido nesta temperatura na fase Isotrópica por 10 minutos, e então desligando o *hotstage*, a mesma resfriou até $30, 0^{\circ}C$ ocorrendo a transição Nemático-Isotrópico por volta de $42^{\circ}C$.

4.2.3 Capilar de $200\mu m$ de espessura

Analogamente aos casos anteriores, fizemos com que a amostra no capilar de $200\mu m$ sofresse uma transição Nemático-Isotrópico após permanecer 10 minutos na fase Isotrópica, porém esta foi mantida a temperatura ambiente (cerca de $25^{\circ}C$) com defeitos nítidos em um processo relativamente mais lento se comparados aos casos anteriores, sendo neste caso a sequência de fotos de 47 horas enquanto que com capilares de $50\mu m$ as sequências chegavam, no máximo, a 7 horas.

4.2.4 Capilar de $400\mu m$ de espessura

Os capilares de $400\mu m$ apresentaram maior discrepância em relação aos demais casos. Inicialmente a transição também ocorreu em torno de $42^{\circ}C$, e a amostra foi mantida em temperatura ambiente $(25^{\circ}C)$ por 4 horas. Como esta não apresentou defeitos nítidos, foi então reaquecida lentamente até às proximidades da transição N-I (cerca de $42^{\circ}C$). Observamos que a taxa de aquecimento não precisa ser necessariamente constante para esse caso $(25^{\circ}C \ a \ 42^{\circ}C)$, pois não influenciou nos resultados, ou seja, a amostra pode sofrer variações de temperatura em "degraus", desde que a diferença entre estes seja relativamente pequena (até 2 graus) e que a temperatura seja homogênea em todo o capilar antes do próximo "degrau" de aquecimento. Após atingir a temperatura próxima a transição N-I, aguardamos cerca de 14 horas para fazer as primeiras fotos a fim de que os defeitos da textura ficassem nítidos. Na *Fig.4.5* podemos ver a influência do processo de aquecimento na textura apresentada na amostra.



Figura 4.5: Amostra de CLL em um capilar de $400\mu m$, da direita para esquerda: a $38,0^{\circ}C$, a $42,0^{\circ}C$ e ainda a $42,0^{\circ}C$, porém 14 horas depois. Aumento de 50 vezes.

O processo utilizado para a obtenção dos defeitos topológicos com a amostra sintetizada com água leve é análoga ao empregado com as amostras com água deuterada.

No próximo capítulo segue a apresentação dos resultados obtidos com a utilização das metodologias descritas nesta seção, assim como a análise e a discussão desses.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentamos os resultados da dinâmica de formação e aniquilação de defeitos via textura, bem como a análise da densidade de defeitos (número de defeitos por área) e a aniquilação destes em decorrência do tempo, usando os dados experimentais obtidos por meio da metodologia apresentada no Capítulo 4. E, fechamos com a análise dos dados via estatística de Digal, satisfazendo o mecanismo de Kibble. Estamos considerando o processo de aniquilação após a formação de defeitos nítidos que nos permitam uma contagem para a análise estatística. As fotos das texturas analisadas estão reunidas nos apêndices A, B, C e D.

5.1 Dinâmica da formação e aniquilação de defeitos via textura

Nas seções 5.2, 5.3 e 5.4 discutiremos a aniquilação de defeitos topológicos considerando a influência da espessura do capilar e do tipo de água usado na síntese do CLL em questão, mas antes, nesta seção apresentamos a evolução temporal sofrida pelo CLL durante a formação e destruição dos defeitos quanto a sua textura *Schlieren*.

Após a transição Isotrópico-Nemática, a amostra apresenta uma textura pouco

nítida, visualmente parecida com um "emaranhado de linhas", onde os defeitos ainda não são distinguíveis dentro da própria textura. O tempo necessário para que esta textura se torne nítida, no sentido de que seja possível realizar uma contagem dos defeitos e dos antidefeitos, varia de uma espessura de capilar para outra (o que descreveremos a seguir), assim como o tempo necessário para que estas sejam aniquiladas (o que discutiremos nas próximas seções).

* Capilar de $50\mu m$ de Espessura

A Fig. 5.1 apresenta uma sequência de fotos do CLL preparado com água "leve". Este foi encapsulado em um capilar de 50 μm .

A primeira foto da sequência foi obtida 15 minutos após a transição I-N, em torno de $40, 1^{\circ}C$, antes disso não foram registradas fotos, devido os defeitos não estarem nítidos, para uma contagem satisfatória.

Observamos que neste caso, a formação de defeitos ocorreu em menor tempo e com uma maior densidade de defeitos quando comparada aos outros capilares.

Podemos observar ainda, que conforme os defeitos vão se aniquilando, o que ocorre aos pares, seus domínios vão aumentando no tempo, assim como ocorre nos CLT's, como por exemplo os apresentados nas referências [1, 3, 10, 90]. Lembramos que nas aniquilações as cargas topológicas são conservadas.

Como veremos nas seções a seguir, há uma diferença no tempo de aniquilação em uma amostra obtida a partir da água "leve" e a partir da água deuterada. Na *Fig. 5.2* temos uma sequência obtida de uma amostra preparada com D_2O .

A primeira foto na *Fig. 5.2* foi obtida 40 minutos após a transição I-N (40, 7°C), que desde o início já apresenta menos defeitos quando comparados com as fotos da *Fig. 5.1*.

Comparando a evolução nos tempos das texturas em ambos os casos, observa-se que 3 horas após a transição, há mais defeitos no CLL preparado com água "leve" em relação a este mesmo tempo para a água deuterada, onde restam bem menos defeitos.

Note também nestas fotos (em ambos os casos) que alguns dos defeitos contidos no



Figura 5.1: Sequência de fotos da aniquilação de defeitos em um capilar de $50\mu m$ de espessura contendo CLL formado pela mistura ternária $KL + DeOH + H_2O$. O intervalo de tempo entre as fotos é de 15, 30, 45 minutos, seguidas de 1h, 2h, 2,5h e 3horas.



Figura 5.2: Sequência de fotos da aniquilação de defeitos em um capilar de $50\mu m$ de espessura contendo CLL formado pela mistura ternária $KL + DeOH + D_2O$. O intervalo de tempo entre as fotos é de 40 min., 1h20, 1h40, 2h30, 3h00, 4h15, 5h10 e 6h30.

volume deslocam-se para a borda do capilar.

Apresentamos, a seguir, a evolução temporal para o capilar de 100 μm de espessura. Neste caso, apresentamos somente as fotos para o caso da amostra preparada com água "leve", visto que os tempos de evolução para esta formação após a transição N-I (48, 5°C) foi praticamente o mesmo em relação a água deuterada, onde a temperatura de transição I-N foi de 41, 2°C. Estas fotos (após atingirem a nitidez)estão apresentadas no apêndice A.

* Capilar de $100\mu m$ de Espessura

Na *Fig. 5.3* podemos ver claramente o emaranhado de defeitos que citamos no início desta seção. Este emaranhado aparece após a transição I-N. Com o decorrer do tempo, os defeitos vão se aniquilando, e formando uma textura mais definida. Permitindo assim uma contagem dos defeitos e antidefeitos.



Figura 5.3: Sequência de fotos da formação e aniquilação de defeitos em um capilar de $100\mu m$ de espessura contendo CLL formado pela mistura ternária $KL + DeOH + H_2O$. O intervalo de tempo entre cada foto é de 10 minutos até a primeira hora, depois, 2, 3, 4, 6 e 17 horas.

Acompanhando a evolução da aniquilação de defeitos, somente após 17 horas teremos o equivalente ao capilar de 50 μm (onde neste caso esta equivalência ocorre 3 horas após a transição), ou seja, verificamos que é preciso 5,7 vezes mais tempo para obter uma situação equivalente em relação ao capilar de 50 μm . Assim para uma análise em relação a variação da densidade de defeitos com relação ao tempo é melhor utilizar a amostra no capilar de $50\mu m$.

Como já dissemos anteriormente, a espessura do capilar utilizado deixa de ter relevância na formação de defeitos para espessura superior a $100\mu m$: para a água "leve" e a água pesada o tempo com que os defeitos se tornam nítidos é praticamente o mesmo.

Ainda durante o processo de formação dos defeitos, os mesmos já iniciam o processo de aniquilação, onde pares de defeito-antidefeito se aproximam até aniquilarem um com o outro, conservando assim, a carga topológica do sistema.

Na próxima sequência, apresentaremos as fotos para o capilar de $200\mu m$, para a amostra realizada com água deuterada. As fotos para a água "leve" estão apresentadas no apêndice B.

* Capilar de $200\mu m$ de Espessura



Figura 5.4: Sequência de fotos da aniquilação de defeitos em um capilar de $200\mu m$ de espessura contendo CLL formado pela mistura ternária $KL + DeOH + D_2O$. O tempo de formação dos defeitos é de aproximadamente 20 horas.

No caso do capilar de $200\mu m$ o tempo necessário para a formação dos defeitos é de aproximadamente 20 horas após a transição I-N: (40, 5°C para a água deuterada e

 $43,0^{\circ}$ para a água "leve").

Na *Fig. 5.4* podemos ver uma sequência de fotos com instante inicial com 1 hora após a transição I-N, onde ainda não é possível visualizar os defeitos; as demais fotos foram obtidas há 2, 4, 6, 23 e 25 horas após a transição.

Neste caso, ainda com 25 h após a transição I-N, vemos que restam uma quantidade razoável de defeitos e estes estão nítidos, o que permite uma textura ideal para a análise estatística.

E, finalmente, apresentamos a sequência de fotos para o capilar de $400\mu m$, onde as fotos são referentes a amostra preparada com água deionizada. As fotos para a água "leve" encontram-se no apêndice D.

* Capilar de $400\mu m$ de Espessura

Já o capilar de $400\mu m$ de espessura, como foi citado no capítulo 4, necessitou de dois períodos distintos de espera, o primeiro a temperatura ambiente (cerca de 25°C) e o segundo próximo da transição de fase I-N (40, 9°C - 42, 0°C para a água deuterada, e 43, 0°C - 43, 5°C - 44, 3°C para a água "leve"). O processo também não sofre alterações significativas para os tipos diferentes de água com as quais trabalhamos.



Figura 5.5: Fotos de texturas em capilar de $400\mu m$ em três momentos críticos da formação de defeitos: após o primeiro período de espera após a transição I-N, logo depois de elevar a temperatura próxima a transição I-N, e outra 14 horas depois.

Observando a *Fig. 5.5* vemos que após 14h da transição este possui poucos defeitos, e o processo de aniquilação também é lento, quando comparados com os outros capilares.

A seguir, nas duas próximas seções faremos a análise dos defeitos quanto a espessura do capilar e também ao tipo de água.

5.2 Análise da Densidade de Defeitos Topológicos Tipo Corda $(m = \pm 1/2)$

Nesta seção apresentamos a análise da densidade de defeitos por área para todos os tipos de capilares (50,100,200 e 400 μm) e os dois tipos de água ("leve" e deuterada),

$$\eta(t) = \frac{N_T}{A} \quad , \tag{5.1}$$

onde N_T é a soma do número total de defeitos e antidefeitos , e A a área analisada das fotos em mm^2 .

Após a contagem do número total de defeitos por unidade de área em relação ao tempo, as curvas foram ajustadas por meio da equação:

$$\eta(t) = ae^{-t/b} + c \tag{5.2}$$

Neste caso, a possui dimensão de mm^{-2} , b de h^{-1} e c de mm^{-2} . A constante a é a diferença entre a densidade máxima de defeitos no tempo t inicial e a densidade de defeitos no tempo t final, b é o tempo característico de relaxamento e c é o resíduo de defeitos, que está presente na equação devido ao fato de que não acompanhamos a amostra até a total aniquilação dos defeitos. Esta equação exponencial de primeira ordem, nos permite visualizar o comportamento do processo de aniquilação dos defeitos, entre os capilares e a influência da água neste processo.

Primeiramente, nos dedicamos a discutir a densidade de defeitos tipo corda $(\pm 1/2)$ em sua evolução temporal, em capilar de $50\mu m$ e pela amostra preparada com água deuterada (D_2O) .

5.2.1 CLL composto por KL, DeOH e D_2O

* Capilar de $50\mu m$ de Espessura

Os valores de $\eta(t)$ no instante t para o capilar de 50 μm são dados na Tabela 5.1, e seu respectivo gráfico na Fig. 5.6. Apresentamos também os valores das constantes a, b e c da equação de ajuste.

 $\eta(t)(mm^{-2})$ t(h)

Tabela 5.1: Valores de η em função do tempo para o capilar de $50\mu m$.

$\eta(t)(mm^{-2})$	t(h)
48,7179	0, 66
33,8462	1, 33
32,3077	1,66
19,4872	2, 5
17,4359	3, 0
16,4103	4,25



Figura 5.6: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 50 μm . Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

$$\begin{cases} a = (60, 5 \pm 2, 9)mm^{-2} \\ b = (1, 29 \pm 0, 14)h^{-1} \\ c = (12, 7 \pm 1, 5)mm^{-2} \end{cases}$$

A seguir discutiremos sobre a densidade de defeitos em capilar de $100 \mu m$ de espessura.

* Capilar de $100\mu m$ de Espessura

Para o capilar de $100\mu m$, temos que os valores encontrados para densidade de defeitos em relação ao tempo estão apresentados na *Tabela 5.2*. A análise foi feita no intervalo de tempo entre 1 hora e 23 horas.

Tabela 5.2: Valores de η em função do tempo para o capilar de $100\mu m$.

$\eta(t)(mm^{-2})$	t(h)
26,2162	1, 0
21,8919	2, 0
18,6486	3,0
17,8378	4, 0
17,0270	5, 0
15,6757	6, 0
14,3243	7,0
12,7027	8,0
8,6486	23, 0

O gráfico obtido a partir destes dados está representado na Fig. 5.7.

A equação de ajuste fornece os seguintes valores para os parâmetros nela envolvidos:

.

$$\begin{cases} a = (20 \pm 1)mm^{-2} \\ b = (5, 2 \pm 0, 7)h^{-1} \\ c = (8, 6 \pm 0, 9)mm^{-2} \end{cases}$$



Figura 5.7: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 100 μm . Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

A seguir dedicamos ao caso do capilar de $200\mu m$ de espessura.

* Capilar de $200\mu m$ de Espessura

Para o capilar de $200\mu m$, obtivemos os valores apresentados na *Tabela 5.3*. Devemos lembrar que os primeiros dados foram adquiridos 17 horas após a transição Nemático-Isotrópico devido ao tempo necessário para a formação de defeitos nítidos nesta espessura de capilar.

Com os dados da Tabela 5.3 confeccionamos o gráfico da Fig. 5.8 abrangendo o intervalo de tempo entre 17,5 e 47 horas.

$$\begin{cases} a = (11 \pm 2)mm^{-2} \\ b = (14 \pm 2)h^{-1} \\ c = (4, 2 \pm 0, 2)mm^{-2} \end{cases}$$

Passemos agora para o capilar de $400 \mu m$ de espessura, ainda com a água pesada.

$\eta(t)(mm^{-2})$	t(h)
7,3000	17, 5
6,9000	19, 5
6,5000	21, 5
6,5000	22, 5
4,7000	39
4,7000	41
4,7000	43
4,7000	45
4,6000	47

Tabela 5.3: Valores de η em função do tempo para o capilar de 200 $\mu m.$



Figura 5.8: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 200 μm de espessura. Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

* Capilar de $400 \mu m$ de Espessura

Semelhante ao caso do capilar de $200\mu m$, os defeitos no capilar de $400\mu m$ só se tornaram nítidos após um longo processo, com períodos de descanso da amostra em temperaturas diferentes: primeiro à temperatura ambiente (cerca de $24, 0^{\circ}C$) e depois próxima a transição de fase ($45, 0^{\circ}C$), como já foi citado no capítulo 4. É devido a esses períodos que os dados são apresentados a partir de várias horas após a transição.

No capilar de $400\mu m$ a área analisada é menor $(1, 54mm \times 2, 06mm)$ do que a usada em outros capilares, mas com medidas com menor intervalo de tempo (1 hora).

$\eta(t)(mm^2)$	t(h)	$\eta(t)(mm^2)$	t(h)	$\eta(t)(mm^2)$	t(h)
7,6667	24	6,0000	33	4,3333	42
7,6667	25	6,0000	34	4,3333	43
7,6667	26	5,3333	35	4,3333	44
7,0000	27	5,3333	36	4,3333	45
7,0000	28	5,3333	37	4,3333	46
7,0000	29	4,6667	38	4,3333	47
6,0000	30	4,6667	39	4,3333	48
6,0000	31	4,6667	40	4,3333	49
6,0000	32	4,3333	41	4,3333	50

Tabela 5.4: Valores de η em função do tempo para o capilar de $400\mu m$.

Obtivemos os dados dispostos na *Tabela 5.4* com os quais confeccionamos o gráfico da *Fig. 5.9*.

Os valores de $a, b \in c$, são:

$$\begin{cases} a = (26 \pm 6)mm^{-2} \\ b = (14 \pm 2)h^{-1} \\ c = (3, 4 \pm 0, 4)mm^{-2}; \end{cases}$$

Na subseção a seguir, faremos uma comparação dos resultados apresentados nesta


Figura 5.9: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 400 μm de espessura. Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

subseção.

5.2.2 Comparação entre o tempo de aniquilação de defeitos nos capilares de $50\mu m$, $100\mu m$, $200\mu m$ e $400\mu m$

Para tornar mais clara a diferença entre o tempo da aniquilação dos defeitos, reunimos os gráficos para as espessuras de todos os capilares gráfico da *Fig. 5.10(a)*.

Como os valores iniciais e finais da densidade de defeitos e dos tempos diferem para cada amostra, normalizamos os dados da densidade e do tempo, para uma comparação do processo de aniquilação. Estes estão expostos na *Fig. 5.10(b)*.

Podemos observar que para capilares mais espessos a destruição dos defeitos é mais lenta. Sendo o capilar mais espesso o de $(400\mu m)$, onde esta foi a amostra que demorou mais de 20 horas, para que formassem os defeitos, quando neste tempo os defeitos nos capilares menos espessos já foram, na maior parte destruídos (como podemos ver na *Fig. 5.10(a)*.



(a) Gráficos sem normalizar

(b) Gráficos normalizados

Figura 5.10: (a) Gráfico comparativo entre as curvas de ajuste para capilares de 50,100,200 e $400\mu m$; (b) Comparativo entre as curvas de ajuste com os dados normalizados para os mesmos capilares.

Nos demais capilares a densidade de defeitos é baixa após um tempo curto (quando comparados com o capilar de $400\mu m$) e isso diminui os pares próximos, porém no capilar de $400\mu m$, como a aniquilação é mais lenta, a densidade de defeitos é, neste momento, maior do que a densidade em capilares de outras espessuras.

Os dados expostos nesta seção serão empregados na comparação com os resultados obtidos com a água "leve" na seção (5.3).

Na próxima subseção, de forma semelhante, discutiremos a dinâmica de aniquilação dos defeitos em CLL contendo água deionizada e destilada, a qual passaremos a nos referir como água "leve" (H_2O) .

5.2.3 CLL composto por KL, DeOH e H_2O

Nesta seção discutiremos a densidade de defeitos tipo corda $(\pm 1/2)$ e sua evolução temporal, nos capilares de mesma dimensão da subseção anterior, contendo uma amostra de CLL preparada com KL, DeOH e água "leve".

Neste caso utilizamos a amostra na fase nemática calamítica, apresentada na Ta-bela 4.1.

* Capilar de $50\mu m$ de Espessura

Para este tipo de capilar, obtivemos os valores de $\eta(t)$ apresentados na Tabela 5.5, e desta obtivemos o gráfico da Fig. 5.11.

Tabela 5.5: Valores de η em função do tempo para o capilar de $50\mu m$ de espessura.

$\eta(t)(mm^{-2})$	t(h)
110,6552	0, 25
80,6452	0, 5
55,8065	0,75
43,8710	1, 0
24,8387	2, 0
22,2581	2, 5
18,5448	3,0
18,3871	3, 5
17,4194	4, 0
16,9355	4, 5
16,2903	5, 0
15,0000	5, 5
14,6774	6, 0

Semelhante a análise da subseção anteriores, utilizamos a equação de ajuste (Eq. 5.2) e os valores das constantes da equação de ajuste para o capilar de $50\mu m$ foram obtidos através do gráfico da Fig. 5.11.

$$\begin{cases} a = (139 \pm 6)mm^{-2} \\ b = (0, 66 \pm 0, 04)h^{-1} \\ c = (15, 0 \pm 0, 4)mm^{-2} \end{cases}$$

A seguir, apresentamos os resultados para o capilar de $100 \mu m$ de espessura.



Figura 5.11: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 50 μm de espessura. Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

* Capilar de $100 \mu m$ de Espessura

Para o capilar de $100\mu m$ de espessura obtivemos os valores de $\eta(t)$ exibidos na Tabela 5.6 com os quais confeccionamos o gráfico da Fig. 5.12.

Tabela 5.6: Valores de η em função do tempo para o capilar de $100\mu m$ de espessura.

$\eta(t)(mm^{-2})$	t(h)
26,0331	2, 5
23,8843	3, 5
20,0826	4, 5
18, 1818	5, 5
17,1074	6, 5
16,5289	7, 5
11,4050	21, 5



Figura 5.12: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 100 μm de espessura. Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

Os valores para as constantes $a, b \in c$:

$$\begin{cases} a = (27 \pm 2)mm^{-2} \\ b = (4, 2 \pm 0, 3)h^{-1} \\ c = (11, 0 \pm 0, 7)mm^{-2} \end{cases}$$

Apresentaremos agora a análise para a densidade de defeitos em capilares de 200 μm de espessura.

* Capilar de $200\mu m$ de Espessura

Da mesma forma que o ocorrido no capilar de $200\mu m$ preenchido com a amostra de CLL com D_2O , os defeitos neste caso (água "leve") só se tornaram nítidos depois de várias horas após a transição Isotrópico-Nemático, neste caso, após 19 horas e meia. Os valores calculados para a densidade de defeitos por área pode ser visto na *Tabela 5.7*. Com estes valores obtemos o gráfico da *Fig. 5.13*.

$\eta(t)(mm^{-2})$	t(h)
3,8690	19, 5
3,6310	21, 5
2,9762	24, 5
2,9167	26, 0
2,7381	28, 0
2,6786	30, 0
2,1429	44, 5

Tabela 5.7: Valores de η em função do tempo para o capilar de 200 μm de espessura.



Figura 5.13: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 200 μm de espessura. Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

Os valores para as constantes $a, b \in c$:

$$\begin{cases} a = (21 \pm 5)mm^{-2} \\ b = (7, 9 \pm 0, 7)h^{-1} \\ c = (2, 1 \pm 0, 1)mm^{-2} \end{cases}$$

Por fim, apresentaremos os resultados para o capilar de $400\mu m$ de espessura.

* Capilar de $400 \mu m$ de Espessura

As declinações observadas no capilar de $400\mu m$ de espessura com a amostra preparada com água "leve" também necessitaram de várias horas após a transição Isotrópico-Nemático, como foi discutido no capítulo 4.

Neste caso, as primeiras fotos foram feitas 21 horas após a transição (I-N). Os valores de $\eta(t)$ são apresentados na *Tabela 5.8* e o gráfico obtido, a partir de tais valores, na *Fig. 5.14*.

$\eta(t)(mm^{-2})$	t(h)
4,1518	21, 0
3,8839	22, 5
3,5268	24, 5
3,2589	27, 0
3,1696	28, 0
2,7232	30, 5

Tabela 5.8: Valores de η em função do tempo para o capilar de $400\mu m$ de espessura.

Os valores das constantes $a, b \in c$:

$$\begin{cases} a = (14 \pm 10)mm^{-2} \\ b = (12 \pm 9)h^{-1} \\ c = (2 \pm 1)mm^{-2} \end{cases}$$

Na próxima subseção comparamos os resultados entre os capilares obtidos com a água "leve".

•



Figura 5.14: Gráfico da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para o capilar de 400 μm de espessura. Os dados experimentais são representados pelos pontos pretos e o ajuste pela linha sólida.

5.2.4 Comparação entre o tempo de aniquilação de defeitos nos capilares de 50, 100, 200 e $400\mu m$ contendo CLL com H_2O

Na *Fig. 5.15* estão dispostos os gráficos de ajuste para as quatro espessuras de capilares usando água "leve".

Através deste gráfico comparamos os capilares de diferentes espessuras contendo o mesmo tipo de amostra.

A curva do capilar de $50\mu m$ cai acentuadamente, enquanto a curva do capilar de $100\mu m$ é mais suave se comparada com a de $50\mu m$. O mesmo ocorre com a curva do capilar de $200\mu m$ se comparada com a de $100\mu m$, e a curva de $400\mu m$ comparada com a de $200\mu m$, ou seja, quanto maior a espessura do capilar mais lenta é a aniquilação dos defeitos.

Fizemos também uma comparação entre a densidade de defeitos em capilares de mesma espessura, com as amostras produzidas com água pesada e água "leve". Tal



(a) Gráficos sem normalizar

(b) Gráficos normalizados

Figura 5.15: (a) Gráfico comparativo entre as curvas de ajuste para capilares de 50, 100, 200 e $400\mu m$; (b) Comparativo entre as curvas de ajuste com os dados normalizados para os mesmo capilares.

comparação encontra-se na próxima seção (5.3).

5.3 A dinâmica de aniquilação de defeitos quanto ao tipo de água

Aos observarmos as texturas produzidas com a água "leve" e a água pesada, notamos que a densidade de defeitos parece não ser alterada pela natureza da água. Os capilares de $50\mu m$ continuam tendo a maior densidade de defeitos se comparados com os demais capilares, do mesmo modo que o capilar de $100\mu m$ quando comparado com o de $200\mu m$. O comportamento da curva não é alterado, mas a aniquilação dos defeitos é mais rápida no de $50\mu m$ do que nos demais capilares.

Comparamos as curvas de ajuste para os capilares com quatro espessuras diferentes. Na Fig. 5.16(a) podemos ver como o comportamento de $\eta(t)$ versus t para os capilares de 50 μm . A curva de decaimento de $\eta(t)$ é mais acentuado na amostra com água "leve" do que a curva da amostra com a água pesada. Comportamento similar pode ser observado nos capilares de $100\mu m$ (*Fig. 5.16(b)*) e $200\mu m$ (*Fig. 5.16(c)*). No caso do capilar de $400\mu m$, isso não ocorre e a curva do capilar com a água pesada cai de forma mais acentuada do que a curva da amostra com água "leve" (*Fig. 5.16(d)*), este é o nosso capilar mais atípico, tanto na formação dos defeitos quanto a sua aniquilação. É possível que fatores como o próprio processo necessário para a formação dos defeitos, ou o tempo para a aniquilação de pares, torne este capilar peculiar com relação aos demais.



Figura 5.16: Gráficos de comparação das curvas de ajuste da densidade de defeitos em função do tempo $\eta(t) \times t$ para capilares de (a) $50\mu m$, (b) $100\mu m$, (c) $200\mu m$ e (d) $400\mu m$ com CLL sintetizado com H_2O e D_2O .

Feito o confrontamento dos dados para capilares de diferentes espessuras e com os dois tipos de água, passaremos para a aplicação da estatística de Digal.

5.4 Estatística de Digal

Nas mesmas fotos das texturas usadas na análise nas seções anteriores, fizemos a contagem dos defeitos e antidefeitos para os quatro capilares dos dois tipos de água. Tal contagem foi realizada usando fotos impressas e sobrepostas, de forma a reproduzir toda a extensão fotografada dos capilares. Utilizamos dois métodos de contagem: no primeiro [19], optamos pelo uso de domínios quadrados, que foram recortados em transparências para retroprojetor com a finalidade de facilitar o manuseio e o controle do tamanho dos domínios durante a contagem. Para cada tamanho de domínio escolhemos um número fixo de defeitos (N), e dentro deste domínio contamos o número de antidefeitos (A) incidentes, a diferença entre eles foi definida como $\Delta n = N - A$. Permitimos a superposição de parte das regiões para ampliar nossa análise. No segundo método de contagem, continuamos utilizando domínios quadrados, porém de área variável, fixando o número de defeitos e contando o número de antidefeitos, de forma análoga ao primeiro método de contagem citado. Novamente, permitimos a superposição de regiões.

Utilizamos estes dois métodos em todos os casos analisados, e observamos que há preferência quanto a um dos métodos de contagem de defeitos, sendo que esta preferência depende da densidade de defeitos na região em questão: para regiões com baixa densidade de defeitos obtivemos melhores resultados com a contagem usando domínios de área varíavel, enquanto regiões com alta densidade de defeito obtivemos melhores resultados com a contagem usando domínios de área fixa.

Deste modo, para o capilar de $50\mu m$ preenchido com amostra de água "leve" e os capilares de 100 e $400\mu m$ com amostra contendo D_2O , utilizamos o primeiro método de contagem, e para os demais capilares utilizamos o segundo método.

Com os dados das Tabelas 13 à 20, dispostos nos Apêndices A à D, foram confeccionados os respectivos gráficos da Fig. 5.17 e da Fig. 5.18, cujo ajuste usado foi a curva gaussiana $y = y_0 + exp \left[-(x - x_0)^2 / 2\sigma^2 \right]$. De cada gráfico gaussiano foi obtido a dispersão σ da diferença Δn em torno de zero para cada N de cada capilar [19].



Figura 5.17: Estatística de Digal para as quatro espessuras de capilar com D_2O . De cima para baixo: 50, 100, 200 e $400\mu m$.



Figura 5.18: Estatística de Digal para as quatro espessuras de capilar com H_2O . De cima para baixo: 50, 100, 200 e $400\mu m$.

Ainda nas *Fig. 5.17* e *5.18*, temos um gráfico correspondente a cada capilar relacionando os logaritmos de σ e N, de onde foi obtido o coeficiente de correlação ν , que coincide com o coeficiente angular do ajuste linear e indiretamente a constante de proporção, que é a exponencial do coeficiente linear da reta de ajuste. Ou seja, utilizamos o ajuste $y = ax + x_0$ de modo a obter $\nu \pm \delta \nu = a \pm \delta a$ e $\mathbb{C} \pm \delta \mathbb{C} = exp(x_0) \pm exp(x_0)\delta x_0$ [19].

Os valores encontrados para σ estão reunidos nas *Tabelas 5.9* e *5.10*. E os valores encontrados para ν e \mathbb{C} estão na *Tabela 5.11* para água pesada, e *Tabela 5.12* para água "leve".

Δn	$50 \mu m$	$100 \mu m$	$200 \mu m$	$400 \mu m$
2	$1,44\pm0,03$	-	$1,54\pm0,01$	$2,21\pm0,26$
3	$1,76\pm0,03$	-	-	$1,35\pm0,11$
4	$1,65\pm0,06$	$2,02\pm0,05$	$2,20\pm0,15$	$2,89\pm0,45$
5	-	-	-	$2,70\pm0,29$
6	$1,95\pm0,10$	$1,69\pm0,19$	$1,96\pm0,14$	$2,23\pm0,16$
8	-	$2,54\pm0,10$	-	-
10	_	$2,07\pm0,26$	_	_

Tabela 5.9: Valores de σ para cada capilar com D_2O .

Tabela 5.10: Valores de σ para cada capilar com $H_2O.$

Δn	$50 \mu m$	$100 \mu m$	$200 \mu m$	$400 \mu m$
2	$1,71\pm0,11$	_	$1,06\pm0,09$	$1,08 \pm 0,03$
3	$2,09\pm0,20$	-	-	$1,51\pm0,11$
4	$2,63 \pm 0,14$	$2,43\pm0,24$	$1,19\pm0,08$	$1,21\pm0,05$
6	$2,01\pm0,13$	$2,29\pm0,22$	$1,28\pm0,10$	-
8	$1,98\pm0,31$	$2,91\pm0,34$	-	-

	ν	\mathbb{C}
$50 \mu m$	$0,29\pm0,04$	$1,09\pm0,02$
$100 \mu m$	$0,31\pm0,13$	$1,11\pm0,12$
$200 \mu m$	$0,35\pm0,03$	$1,09\pm0,01$
400µm	$0, 33 \pm 0, 11$	$1,11\pm0,08$

Tabela 5.11: Valores de $\nu \in \mathbb{C}$ para cada capilar com D_2O .

Tabela 5.12: Valores de σ cada capilar com H_2O .

	ν	\mathbb{C}
$50 \mu m$	$0,18\pm0,08$	$1,26\pm0,06$
$100 \mu m$	$0,20\pm0,23$	$1,28\pm0,22$
$200 \mu m$	$0,17\pm0,11$	$0,97\pm0,06$
$400 \mu m$	$0,21\pm0,07$	$0,98\pm0,03$

Das Tabelas 5.11 e 5.12, vemos que os resultados dos valores de ν , satisfazem o valor previsto pelo Mecanismo de Kibble de 1/4. Observamos assim, que os resultados dependem do método escolhido para a contagem dos defeitos. E, os valores de \mathbb{C} deram acima do previsto pela estatística de Digal de 0, 71 (Eq. 3.12). Atribuímos isso à relação com a área do domínio serem de tamanhos diferentes, e a densidade de defeitos contidas neste domínio, como prevista pela teoria mostrada no Capítulo 3 - seção 3.5.

Conclusões e Perspectivas

Através dos dados obtidos e analisados neste trabalho, podemos primeiramente, confirmar que a mudança nas dimensões dos capilares não proporciona o surgimento de defeitos de intensidade ± 1 , sendo que houve apenas a incidência de defeitos tipo $\pm 1/2$. Inicialmente, isto parecia uma idéia plausível visto que nos CLT's aparecem mais defeitos tipo ± 1 [1, 18] e a densidade de defeitos neste sistema é muito maior que em sistemas liotrópicos, portanto a energia entre as moléculas é maior, e poderia influenciar no tipo de defeito.

Porém, mesmo não influenciando na intensidade (tipo) dos defeitos obtidos, as dimensões dos capilares influenciam na densidade (número de defeitos por área) destes, sendo o capilar de $50\mu m$ o que forneceu a maior densidade de defeitos.

As dimensões dos capilares também foram influentes quanto ao tempo de formação e aniquilação dos defeitos (análises feitas via textura e graficamente). Novamente, o capilar de $50\mu m$ foi o que apresentou a formação e aniquilação dos defeitos mais rápidos, em comparação com os demais, seguido na ordem pelos capilares de $100\mu m$, $200\mu m$ e $400\mu m$. Neste último foi preciso, ainda, fornecer uma maior quantidade de energia ao sistema para que os defeitos se formassem, esta energia foi fornecida por meio do aumento da temperatura até próxima à transição de fase Nemático-Isotrópica.

Verificamos também que a temperatura de transição foi em torno de aproximadamente $42^{\circ}C$ deslocando-se dos diagramas de fase (*Fig. 4.1* e *4.2*) apresentados no capítulo 4. Atribuímos a este fato à existência de gradientes de temperatura no interior da amostra. Outra conclusão a qual podemos chegar por meio deste trabalho, é a influência do tipo de água usada na síntese do CLL. Verificamos que o tipo de água não produz forte influência na densidade de defeitos para os capilares de espessura maiores. No entanto, em capilares com pequenas dimensões $(50\mu m)$, o tipo de água produz diferenças significativas na densidade de defeitos. Além disso, o tipo de água influencia o tempo de aniquilação dos pares de defeito-antidefeito. Mostramos graficamente, que somente para os capilares de $50\mu m$, a densidade de defeitos diminui com o tempo no processo de aniquilação para a água pesada superior ao tempo para a água "leve", nos demais capilares esse processo ocorre quase ao mesmo tempo.

Observamos que durante a evolução temporal na formação e aniquilação dos defeitos, estes vão se destruindo aos pares, de acordo com a conservação da carga topológica, e que também os domínios vão aumentando conforme os defeitos vão se aniquilando. Efeito similar ocorre nos termotrópicos (ver as referências [10, 90]).

Deste modo, após a síntese da amostra, é mais conveniente a utilização da água "leve" no preparo da amostra para o caso da análise da coalescência dos defeitos, pois estes são formados e aniquilados com maior rapidez se comparados com amostras preparadas com D_2O .

A estatística de Digal [1] foi verificada para as quatro espessuras de capilares e para os dois tipos de água.

Foi possível perceber que os melhores resultados obtidos tem maior dependência do método utilizado na contagem dos defeitos do que nas dimensões dos capilares e da água utilizada. Sendo que os melhores resultados aos quais chegamos foi de ($\nu = 0, 29\pm0, 04$ e $\mathbb{C} = 1, 09\pm0, 02$) para o capilar de 50 μ m com D_2O e ($\nu = 0, 21\pm0, 07$ e $\mathbb{C} = 0, 98\pm0, 02$) para o capilar de 400 μ m ambos com água "leve". Também em concordância com os obtidos nas referências [1, 2, 18, 19, 3], para as dimensões de 100 e 200 μ m ([2, 19]).

Para o valor de \mathbb{C} na distribuição de Digal que deveria ser 0,76 para um domínio quadrado, a amostra que forneceu o melhor resultado foi a com a água deuterada $(1,09\pm0,01)$, em relação a água "leve" $(0,97\pm0,06)$. Atribuimos isso ao valor de \mathbb{C} depender da densidade de defeitos no meio, de acordo com o sistema analisado, e não do tipo de defeito.

A partir deste trabalho foi possível determinar o capilar e o tipo de água com os quais poderemos obter melhores resultados e com maior rapidez após a síntese. Dessa forma, o melhor capilar foi o de $50\mu m$ com amostra produzida com água destilada e deionizada, a água "leve". Como perspectivas futuras, temos: a reprodução do experimento utilizando a água Milli-Q[®], para averiguar a influência da pureza da água nos resultados; e a reprodução do experimento até a total aniquilação dos defeitos para a realização de novas análises; a investigação de formação de defeitos topológicos em ferronemáticos (ferrofluido + CL na fase nemática).

Apêndice A

Capilar de $50\mu m$ de Espessura

Neste apêndice apresentamos as fotos dos capilares de $50\mu m$ de espessura com amostras preparadas com D_2O e H_2O , e suas respectivas tabelas de N e Δn da estatística de Digal. Os pontos vermelhos são defeitos e os azuis são antidefeitos.

	Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
N												
2		0	0	0	2	17	50	21	4	0	0	0
3		0	0	1	4	21	39	20	2	0	0	0
4		0	0	1	5	20	41	18	4	1	0	0
6		0	0	0	4	15	26	13	5	0	0	0

Tabela 13: Valores de Δn para o capilar de $50\mu m$ com D_2O .



Figura 19: Amostra com D_2O . Região 1 nos instantes $t_1 = 0,66$ hora, $t_2 = 1,33$ hora, $t_3 = 1,66$ hora, $t_4 = 2,5$ horas, $t_5 = 3$ horas, $t_6 = 4,25$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 20: Amostra com D_2O . Região 2 nos instantes $t_1 = 0,66$ hora, $t_2 = 1,33$ hora, $t_3 = 1,66$ hora, $t_4 = 2,5$ horas, $t_5 = 3$ horas, $t_6 = 4,25$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.

	Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
N												
2		0	0	0	14	29	77	48	8	2	0	0
3		0	0	0	3	25	39	39	5	2	1	0
4		0	0	0	4	13	17	14	7	0	0	0
6		0	0	0	2	6	10	5	2	1	0	0
8		0	0	0	0	5	5	3	1	1	0	0

Tabela 14: Valores de Δn para o capilar de $50\mu m$ com H_2O .



Figura 21: Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora, $t_3 = 0, 75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 22: Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas, $t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 23: Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora, $t_3 = 0, 75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 24: Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas, $t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 25: Amostra com H_2O . Região 3 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora, $t_3 = 0, 75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 26: Amostra com H_2O . Região 3 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas, $t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 27: Amostra com H_2O . Região 4 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora, $t_3 = 0, 75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 28: Amostra com H_2O . Região 4 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas, $t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 29: Amostra com H_2O . Região 5 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora, $t_3 = 0, 75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 30: Amostra com H_2O . Região 5 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas, $t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 31: Amostra com H_2O . Região 6 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora, $t_3 = 0, 75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 32: Amostra com H_2O . Região 6 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas, $t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 33: Amostra com H_2O . Região 7 nos instantes $t_1 = 0, 25$ hora, $t_2 = 0, 5$ hora, $t_3 = 0, 75$ hora, $t_4 = 1$ hora, $t_5 = 2$ horas, $t_6 = 2, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 34: Amostra com H_2O . Região 7 nos instantes $t_7 = 3$ horas, $t_8 = 3, 5$ horas, $t_9 = 4$ horas, $t_{10} = 4, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.
Apêndice B

Capilar de $100 \mu m$ de Espessura

Neste apêndice apresentamos as fotos dos capilares de $100\mu m$ de espessura com amostras preparadas com D_2O e H_2O , e suas respectivas tabelas de N e Δn da estatística de Digal. Os pontos vermelhos são defeitos e os azuis são antidefeitos.

	Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
N												
4		0	0	3	8	16	21	6	0	0	0	0
6		0	0	1	6	8	19	9	0	0	0	0
8		0	0	1	10	16	12	5	5	0	0	0
10		0	0	1	6	8	15	6	0	0	0	0

Tabela 15: Valores de Δn para o capilar de $100\mu m$ com D_2O .



Figura 35: Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_1 = 1$ hora, $t_2 = 2$ horas e $t_3 = 3$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 36: Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_4 = 4$ horas, $t_5 = 5$ horas e $t_6 = 6$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 37: Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_7 = 7$ hora, $t_8 = 8$ horas e $t_9 = 23$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.

		Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
Γ	V												
4	1		0	1	6	12	20	39	26	12	1	0	0
6	3		0	1	3	15	25	40	18	7	0	0	0
8	3		0	1	4	16	19	27	20	4	0	0	0

Polarizador

Tabela 16: Valores de Δn para o capilar de $100\mu m$ com H_2O .



Figura 38: Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_1 = 2, 5$ horas, $t_2 = 3, 5$ horas, $t_3 = 4, 5$ horas e $t_4 = 5, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 39: Amostra com H_2O . Região 1 nos instantes $t_5 = 6, 5$ horas, $t_6 = 7, 5$ horas e $t_7 = 21, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 40: Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_1 = 2, 5$ horas, $t_2 = 3, 5$ horas, $t_3 = 4, 5$ horas e $t_4 = 5, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 41: Amostra com H_2O . Região 2 nos instantes $t_5 = 6, 5$ horas, $t_6 = 7, 5$ horas e $t_7 = 21, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.

Apêndice C

Capilar de $200 \mu m$ de Espessura

Neste apêndice apresentamos as fotos dos capilares de $200\mu m$ de espessura com amostras preparadas com D_2O e H_2O , e suas respectivas tabelas de N e Δn da estatística de Digal. Os pontos vermelhos são defeitos e os azuis são antidefeitos.

	Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
N												
2		0	0	0	2	21	48	20	2	0	0	0
3		0	0	0	4	17	31	19	6	0	0	0
4		0	0	0	2	12	24	16	5	4	0	0

Tabela 17: Valores de Δn para o capilar de 200 μm com D_2O .



Figura 42: Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_1 = 17, 5$ horas, $t_2 = 19, 5$ horas, $t_3 = 21, 5$ horas e $t_4 = 22, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 43: Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_5 = 39,0$ horas, $t_6 = 41,0$ horas, $t_7 = 43,0$ horas e $t_8 = 47,0$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.

	Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
N												
2		0	0	0	3	5	23	4	3	0	0	0
3		0	0	1	1	5	14	3	2	1	0	0
4		0	0	0	2	3	11	4	1	1	0	0

Tabela 18: Valores de Δn para o capilar de 200 μm com H_2O .



Figura 44: Amostra com H_2O . Região nos instantes $t_1 = 19, 5$ horas, $t_2 = 21, 5$ horas, $t_3 = 24, 5$ horas e $t_4 = 26, 0$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 45: Amostra com H_2O . Região nos instantes $t_5 = 28, 0$ horas, $t_6 = 30, 0$ horas, $t_7 = 43, 5$ horas e $t_8 = 22, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.

Apêndice D

Capilar de $400 \mu m$ de Espessura

Neste apêndice apresentamos as fotos dos capilares de $400\mu m$ de espessura com amostras preparadas com D_2O e H_2O , e suas respectivas tabelas de N e Δn da estatística de Digal. Os pontos vermelhos são defeitos e os azuis são antidefeitos.

	Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
N												
2		0	0	0	0	5	22	16	12	1	2	0
3		0	0	0	2	3	23	16	3	2	1	0
4		0	0	1	1	5	12	6	7	4	0	0
5		0	0	0	3	5	9	5	4	0	0	0
6		0	0	0	1	5	7	4	2	1	2	0

Tabela 19: Valores de Δn para o capilar de $400\mu m$ com D_2O .



Figura 46: Amostra com D_2O . Região no instante t = 32, 5 horas utilizada na estatística de Digal. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 47: Amostra com D_2O . Região nos instantes $t_1 = 24h23$, $t_2 = 27h21$, $t_3 = 30h18$, $t_4 = 35h16$, $t_5 = 38h14$ e $t_6 = 41h13$ utilizada na análise de densidade. Aumento de 50 vezes pela objetiva.

	Δn	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
N												
2		0	0	0	2	8	42	8	2	0	0	0
3		0	0	0	5	10	26	11	1	0	0	0
4		0	0	0	2	5	19	5	1	0	0	0

Tabela 20: Valores de Δn para o capilar de $400 \mu m$ com H_2O .



Figura 48: Amostra com H_2O . Região no instante $t_1 = 21, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 49: Amostra com H_2O . Região nos instantes $t_2 = 22, 5$ horas e $t_3 = 28, 0$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 50: Amostra com H_2O . Região nos instantes $t_4 = 30, 0$ horas e $t_5 = 31, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.



Figura 51: Amostra com H_2O . Região no instante $t_6 = 48, 5$ horas. Aumento de 50 vezes pela objetiva.

Referências Bibliográficas

- S. Digal, R. Ray and A. M. Srivastava. Observing Correlated Production of Defects and Antidefects in Liquid Crystals, *Physical Review Letters* 83, 5030 (1999);
- [2] H. Mukai, P. R. G. Fernandes, B. F. de Oliveira and G. S. Dias. Defect-antidefect correlations in a lyotropic liquid crystal from a cosmological point view, *Phys. Rev. E* **75**, 061704 (2007);
- [3] S. Dhara, T. A. Kumar, K. Ishikawa and H. Takezoe. Thermotropic uniaxial nematic liquid crystal with ± 1/2 strength disclination: defect-antidefect production and correlation, *Journal od Physics: Condensed Matter* 21, 505103 (5pp) (2009);
- [4] I. Chuang, R. Durrer, N. Turok and B. Yurke. Cosmology in the Laboratory: Defect Dynamics in Liquid Crystals Science 251, 1336-1342 (1991);
- [5] M. J. Bowick, L. Chandar, E. A. Schiff and A. M. Srivastava. The Cosmological Kibble Mechanism in the Laboratory: String Formation in Liquid Crystals, *Science* 263, 943-945 (1994);
- [6] R. Ray and A. Srivastava. Measuring cosmic defect correlations in liquid crystals, *Physical Review D* 69, 103525(2004);
- [7] T. W. B. Kibble. Topology of cosmic domains and strings, *Journal of Physics A* 9, 1387-98 (1976);
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Complex_fluids;

- [9] http://www.dcf.ds.mpg.de (Max Planck Institute for Dynamics and Self-Organization- Dept. Dynamics of Complex Fluids);
- [10] B. Yurke, Andrew N. Pagellis, I. Chuang, and N. Turok. Coarsening dynamics in nematic liquid crystals, *Physica B* 178, 56-72 (1992);
- [11] O. D. Lavrentovich. Topological defects in dispersed liquid crystals, or words and worlds around liquid cristal drops, *Liquid Crystals* 24, 117-125 (1998);
- [12] M. Kleman and O. D. Lavrentovich. Topological point defects in nematic liquid crystals, *Philosophical Magazine* 86, 4117-4137, (2006);
- [13] http://cfe.cheme.cmu.edu/ (Center for Complex Fluids Engineering);
- [14] C. Sátiro and F. Moraes. A liquid crystal analogue of the cosmic string, Modern Physics Letters A 20, 2561- (2005);
- [15] C. Sátiro and F. Moraes. Lensing effects in a nematic liquid crystal with topological defects, *The European Physical Journal E, Soft Matter* 20, 173-178 (2006);
- [16] A. D. Rey and M. M. Denn. Dynamical Phenomena in Liquid-Crystalline Materials, Annu. Rev. Fluid Mech. 34, 233-266 (2002);
- [17] B. F. de Oliveira. Estudos em Meio Líquido Cristalino como um Laboratório para Análise Cosmológica, *Dissertação de Mestrado*, DFI/UEM (2006);
- [18] G. S. Dias. Interação entre Cosmologia e Cristais Líquidos, Trabalho de Conclusão de Curso, DFI/UEM (2007);
- [19] F. J. Antonio. Estudos de Defeitos Topológicos em Cristais Líquidos do Ponto de Vista Cosmológico, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM (2009);
- [20] R. T. de Souza. Fluidos Complexos: Ferrofluidos e Cristais Líquidos, Trabalho de Graduação, DFI/UEM (2007);
- [21] http://www.fep.if.usp.br/~oficina/andreoli.htm;

- [22] http://fluidos.usp.br/historia.php;
- [23] http://www.fundacaounimed.org.br/site/interna.aspx?id=87&perg=269&cont= 3305&ic=1 - acessos: 28.11.2009;
- [24] W. H. Zurek. Cosmological experiments in superfluid helium?, Nature 317, 505 (1985);
- [25] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur and H. Stegemeyer. Crystal that flow Classic papers from history of liquid crystals, Taylor & Francis, (2004);
- [26] F. Reinitzer. Beiträge zur Kenntniss des Cholesteris, Mh. Chem. 9, 421-441 (1888);
- [27] T. Sluckin. Fluidos Fora da Lei A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia, Editora Ist Press, (2006);
- [28] O. Lehmann. Über fliessende Klystalle, Z. Phys. Chem. 4, 462-472 (1889);
- [29] D. Vorländer. Einfluss der molekularen Gestalt auf den krytallinisch-flüssigen Zustand, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 40, 1970-1972 (1907);
- [30] E. Bose. Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten, *Physikalische Zeitschrift* 9,708-713 (1908);
- [31] C. Mauguin. Sur les cristaux liquides de Lehmann, Bulletin de la Societé française de Minéralogie 34, 71-117 (1911);
- [32] C. Mauguin. Orientation des cristaux liquides par le champ magnétique, Comptes rendus de l'Académie des Sciences 152, 1680-1683 (1911);
- [33] F. Grandjean. Orientation des liquides anisotropes sur les cristaux, Bulletin de la Societé française de Minéralogie 39, 164-213 (1916);
- [34] F. Grandjean. Sur l'application de la théorie du magnétisme aux liquides anisotropes, Comptes rendus de l'Académie des sciences 164, 280-283 (1917);

- [35] G. Friedel. Les états mésomorphes de la matière, Annales de Physique 18, 273-474 (1922);
- [36] M. de Broglie, E. Friedel. La diffraction des Rayons X par les corps smetiques, Comptes rendus de l'Académie des Sciences 176, 738-740 (1923);
- [37] L. S. Ornstein, W. Kast. New arguments for the swarm theory of liquid crystals, *Transactions of the Faraday Society* 29, 930-944 (1933);
- [38] C. W. Ossen. The theory of liquid crystals, *Transactions of the Faraday Society* 29, 883-900 (1933);
- [39] H. Zocher. The effect of a magnetic field on the nematic state, Transactions of the Faraday Society 29, 945-957 (1933);
- [40] http://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito-Kerr;
- [41] B. Levin and N. Levin (Marconi's Wireless Telegraph Company). Improvements in or relating to Light Valves, *British Patent* 441, 274 (1936);
- [42] V. N. Tsvetkov. Über die Molekülanordnung in der anisotrop-flüssigen Phase, Acta Physicochimica U.R.S.S. 15, 132-147 (1942);
- [43] F. C. Frank. On the theory of liquid crystals, *Discussions of the Faraday Society* 25, 19-28 (1958);
- [44] W. Maier, A. Saupe. Eine einfache molekulare Theorie des nematichen kristallinflüssigen Zustandes, Zeitschrift Naturforschung 13a, 564-566 (1958);
- [45] H. Arnold, H. Sackmann. Isomorphiebeziehurgen zwischen kritallin-flüssigen Phasen. 4. Mitteilung: Mischbarkeit in binären Systemen mit mehreren smektischen Phasen, Zeitschrift für Elektrochemie 11, 1171-1177 (1959);
- [46] http://www.gopromosdirect.com 25.03.2009
- [47] R. Willians. Domains in liquid crystals, Journal of Chemical Physics 39, 384-388 (1963);

- [48] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, L. A. Barton. Dynamic scattering: a new electrooptic effect in centrain classes of nematic liquid crystal, *Proc. I.E.E.E.* 56, 1162-1171 (1968);
- [49] F. M. Leslie. Some constitutive equations for liquid crystals, Archives for Rational Mechanics and Analysis 28, 265-283 (1968);
- [50] P. G. de Gennes, J. Prost. The Physics of Liquid Crystals, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford (1993);
- [51] H. Kelker, B. Scheurle. A liquid-crystalline (nematic) phase with a particularly low solidification points, *Angewandte Chemie*, International Edition 8, 884-885 (1969);
- [52] M. Schadt, W. Helfrich. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal, Applied Physics Letters 18, 127-128 (1971);
- [53] http://atom.physics.calpoly.edu/ acesso: 25.03.2009
- [54] F. M. Leslie. Distortion of twisted orientation patterns in liquid crystal, Molecular Crystals and Liquid Crystals 12, 57-72 (1970);
- [55] http://porpax.bio.miami.edu/ acesso: 31.03.2009;
- [56] F. C. Bawden, N. W. Pirie, J. D. Bernal, I. Fankuchen. Liquid crystalline substances from virus-infected, *Nature* 138, 1051-1052 (1936);
- [57] http://pathmicro.med.sc.edu/Spanish-Virology/spanish-chapter1.htm;
- [58] J. Stauff. Die Mizellarten wässeriger Seifenlösurgen, Kolloid-Zeitschrift 89, 224-233 (1939);
- [59] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*, Second Edition, Cambridge University Press (1992);
- [60] C. Caroli and E. Dubois-Violette. Energy of a disinclination line in a anisotropic cholesteric liquid crystal, *Solid State Comm.* 7, 799-802 (1969);

- [61] M. Kleman an J. Friedel. Lignes de dislocations dans les cholésteriques, J. de Physique 30 C4, 43-53 (1969);
- [62] Groupe experimental d'Etudes des cristaux liquids. Lignes doubles de désinclination dans les cristaux liquids à grand pas, J. de Physique 30 C4, 38-42 (1969);
- [63] M. Kleman and O. D. Lavrentovich. Soft Matter Physics An Introduction, 140, Spring-Verlag (2003);
- [64] I. H. Bechtold. Cristais Líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação, Revista Brasileira de Ensino de Física 27, 333, (2005);
- [65] www.uni-stuttgart.de/;
- [66] N. V. Madhusudana. Recent advances in thermotropics liquid crystals, Current Science 80, 1018-1025;
- [67] L. R. Zini. Relatório de PIC/DFI/UEM, (2004);
- [68] A. M. Figueiredo Neto, S. R. A. Salinas. The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase translations and Structural properties, Oxford University Press (2005);
- [69] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng. Introduction to Liquid Crystals, Plennum Press, (1976);
- [70] http://barrett-group.mcgill.ca/teaching/liquid_crystal/LC03.htm;
- [71] G. S. Dias. *Relatório Final*, PIBIC, CNPq/UEM (2005, 2006, 2007);
- [72] I. Dierking. Textures of Liquid Crystals, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003);
- [73] A. I. Silva. Equações Diferenciais Aplicadas a Sistemas Líquido Cristalino. Trabalho de Conclusão de Curso, DFI/UEM (2006);
- [74] I. Roditi. *Dicionário Houais de Física*, Editora Objetiva, Rio de Janeiro (2005);

- [75] G. Barbero and L. R. Evangelista. Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals, Taylor & Francis, London (2006);
- [76] T. Kroin, A. J. Palangana and A. M. Figueiredo Neto, Determination of the bend elastic constant and the anisotropy of diamagnetic susceptibility of lyotropic nematic calamitic liquid crystals, *Phys. Rev. A* 39, 5373 (1989);
- [77] http://www.itp.physik.tu-berlin.de/muschik/liquid_crystal/lc_intro.html;
- [78] J. Silk. O Big Bang A Origem do Universo, Editora Universidade de Brasília, Brasília (1984);
- [79] J. W. Rohlf. Modern Physics from alpha to Z⁰, 1st edition, John Wiley & Sons, Inc., Boston University (1994);
- [80] J. P. Sethna. Statistical Mechanics Entropy, Order Parameters, and Complexity, Clarendon Press, Oxford (2007);
- [81] F. A. Bais, M. de Wild Propitius. Broken symmetry revisited www.science.uva.nl/~bais/broksym.pdf;
- [82] http://www.fma.if.usp.br/~rivelles/Seminars/premio_nobel_99.html
- [83] C. Quigg. Gauge Theories of Strong, Weak, and Electromagnetic Interactions, Frontiers in Physics Lecture Notes series 56, Addison Wesley Publishing Company, Inc., (1983);
- [84] T. W. Kibble. Phase Transitions and Topological Defects in the Early Universe, Aust. J. Phys. 50, 697 (1997);
- [85] site: http://www.damtp.cam.ac.uk/user/gr/public/cs_home.html;
- [86] W. F. Brinkman and P. E. Cladis. Defects in liquid crystals, *Physics Today* 35, May 48 (1982);
- [87] L. Landau and E. Lifshitz. *Física Teórica*, Editora Mir, Volume 1 Mecânica (1978);

- [88] http://pt.wikipedia.org/wiki/Teorema_de_Noether
- [89] A. M. Figueiredo Neto, L. Libert, Y. Galerne. Temperature and concentration range of the biaxial nematic lyomesophase in the mixture potassium laurate/1decanol/deuterium oxide, J. Phys. Chem. 89, 3737 (1985);
- [90] R. Repnik, L. Mathelitsch, M. Svetec and S. Kralj. Physics of defects in nematic liquid crystals, *European Journal Physics* 24, 481-492 (2003).