Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física
Pós-graduação em Física

Renato Ribeiro Guimarães

Investigação da dinâmica de defeitos topológicos em sistema líquido-cristalino

Maringá
2012

Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física
Pós-graduação em Física

Renato Ribeiro Guimarães

Investigação da dinâmica de defeitos topológicos em sistema líquido-cristalino

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física do Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes
Co-orientadora: Profa. Dra. Hatsumi Mukai

Maringá
2012

"[. . .] toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos [. . .]"
(Albert Einstein)

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

G941i

Guimarães, Renato Ribeiro
Investigação da dinâmica de defeitos topológicos em sistema líquido-cristalino / Renato Ribeiro Guimarães. -- Maringá, 2012.
107 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes.
Co-orientadora: Prof.ª Dr.ª Hatsumi Mukai.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Fluidos complexos. 2. Cristais líquidos liotrópicos. 3. Defeitos topológicos - Dinâmica. 4. Ordenamento de fase. 5. Fase nemática calamítica. 6. Microscopia Óptica de Luz Polarizada. 7. Textura Schlieren - Análise. I. Mendes, Renio dos Santos, orient. II. Mukai, Hatsumi, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 530.429
GVS-001312

Sumário

Agradecimentos iii

Resumo iv

Abstract v

Introdução 1

1 Cristais líquidos 4
- 1.1 Histórico . . . 4
- 1.2 Definição . . . 7
- 1.3 Tipos de cristais líquidos . . . 7
  - 1.3.1 Cristais líquidos termotrópicos . . . 8
  - 1.3.2 Cristais líquidos liotrópicos . . . 9
  - 1.3.3 Cristais líquidos poliméricos . . . 11
- 1.4 "Vetor" diretor $\vec{n}$ . . . 11
- 1.5 Principais mesofases . . . 12
  - 1.5.1 Nomenclatura dos cristais líquidos . . . 13
  - 1.5.2 Mesofase nemática . . . 15
  - 1.5.3 Mesofase colestérica . . . 16
  - 1.5.4 Mesofase esmética . . . 17
- 1.6 Algumas aplicações dos cristais líquidos . . . 18

2 Teoria dos cristais líquidos e dos defeitos topológicos 22
- 2.1 Propriedades intrínsecas dos cristais líquidos . . . 23
  - 2.1.1 Birrefringência . . . 23
- 2.2 Parâmetro de ordem em cristais líquidos . . . 25
  - 2.2.1 Parâmetro de ordem escalar . . . 25
  - 2.2.2 Parâmetro de ordem macroscópico . . . 27
- 2.3 Teoria elástica do contínuo e densidade de energia livre elástica . . . 29
- 2.4 Defeitos topológicos . . . 34
  - 2.4.1 Formação dos defeitos . . . 34
  - 2.4.2 Descrição matemática da configuração de $\vec{n}$ ao redor de um defeito 34
  - 2.4.3 Conservação da carga topológica . . . 38
  - 2.4.4 Energia e interação dos defeitos . . . 38
- 2.5 Dinâmica de aniquilação dos defeitos topológicos . . . 41

3 Preparação das amostras e técnica experimental **44**
3.1 Preparação de amostras e diagrama de fases 44
3.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) 46
3.3 Produção dos defeitos e aquisição dos dados 51

4 Resultados e discussão **55**
4.1 Conservação da carga topológica 55
4.2 Dinâmica de aniquilação dos defeitos 56

Conclusões **63**

A Configuração do diretor ao redor de um defeito **64**

B Propagação da luz em meios birrefringentes **66**
B.1 Equação de Fresnel 66
B.1.1 Ondas ordinárias e extraordinárias 68

C Texturas das aniquilações entre os defeitos **71**

Referências Bibliográficas **98**

Agradecimentos

Primeiramente aos meus pais, que sempre me incentivaram em tudo com muito amor e carinho.

Aos meus orientadores, Profa. Dra. Hatsumi Mukai e Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes, pela orientação, motivação, paciência e apoio.

Ao grande amigo Breno Ferraz de Oliveira, pelas discussões e esclarecimentos necessários para o desenvolvimento desta pesquisa.

Também gostaria de deixar meu agradecimento ao Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes, à técnica do laboratório Keila Aparecida da Silva, aos amigos Thiago Petrucci e Lucas Bello Gonçalves, Haroldo Valentin Ribeiro, Fernando José Antonio, Andréia Itami da Silva, e a todo o pessoal do Laboratório de Fluidos Complexos pela colaboração e assistência no trabalho experimental.

A todos os funcionários do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, em especial, Marcos A. Moleiro, Sergio C. da Silva e Akiko Nisida, pelos seus serviços prestados.

Ao Sr. Damião e à Kelly (Ótica Vision) pela colaboração de um dos ítens necessários para a limpeza do microscópio óptico.

À minha irmã Patrícia Dena Guimarães pelo apoio.

À Lígia de Amorim Neves, uma pessoa extremamente especial na minha vida, pelo amor e paciência.

À Capes, CNPq, Fundação Araucária, INCT-FCx e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade que me foi dada.

E a todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O processo de ordenamento de fase em sistemas de matéria condensada, após uma transição de fase com quebra de simetria, tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, por meio de experimentos, teorias ou simulações numéricas. Dentro desse processo, a variação temporal de diversas características do sistema pode ser estudada, por exemplo, a dinâmica de defeitos e antidefeitos topológicos. Neste trabalho, investigamos tal dinâmica em um cristal líquido liotrópico (mistura ternária composta por: laurato de potássio, decanol e água destilada/deionizada) na mesofase nemática utilizando a técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Analisamos texturas *Schlieren* com defeitos topológicos produzidos devido a uma quebra de simetria na transição de fase isotrópico-nemática calamítica depois de uma brusca mudança na temperatura. Como resultado, obtemos para a distância D entre dois defeitos se aniquilando (par defeito-antidefeito), em função do tempo t restante para a aniquilação, a lei de potência $D \propto t^{\alpha}$, na qual $\alpha = 0,390$ com desvio padrão $\sigma = 0,085$ ($\alpha = 0,390 \pm 0,085$). Nossa investigação segue na direção de estender resultados experimentais relacionados à dinâmica de defeitos em cristais líquidos, uma vez que somente termotrópicos e poliméricos têm sido estudados experimentalmente. Além disso, os resultados aqui obtidos estão em bom acordo quantitativo com investigações numéricas e experimentais sobre o assunto.

Palavras-chave: Cristais líquidos liotrópicos. Dinâmica de defeitos topológicos. Ordenamento de fase.

Abstract

The process of phase ordering in condensed matter systems, after a phase transition with symmetry breaking, have been extensively studied recently, either by experiments, theories or numerical analysis. Within this process, the temporal variation of several characteristics of the system can be analyzed, for example, the dynamics of topological defects and antidefects. In this work, we investigated such dynamics in a lyotropic liquid crystal (ternary mixture composed by: potassium laurate, decanol and deionized-destilated water) at nematic phase using the polarized optical light microscopy technique. We analyzed Schlieren textures with topological defects produced due to a symmetry breaking in the phase transition isotropic-nematic calamitic after a temperature quench. As result, we obtained for the distance D between two annihilating defects (defect-antidefect pair), as a function of time t remaining for the annihilation, the power law $D \propto t^{\alpha}$, in which $\alpha = 0.390$ with standard deviation $\sigma = 0.085$ ($\alpha = 0.390 \pm 0.085$). Our findings go in the direction to extend experimental results related to dynamics of defects in liquid crystals since only thermotropic and polymerics ones had been investigated experimentally. In addition, our results are in good quantitative agreement with numerical and experimental investigations on the subject.

Keywords: Lyotropic liquid crystals. Dynamics of topological defects. Phase ordering.

Lista de Figuras

1 Fluxograma mostrando o esquema estrutural do trabalho 3

1.1 Fluxograma mostrando a estrutura do capítulo 1 4
1.2 Benzoato e acetato de colesterila 5
1.3 Processo análogo ao que ocorreu na experiência de Reinitzer 6
1.4 Esquema ilustrativo da mesofase líquido-cristalina 8
1.5 Moléculas calamíticas e discóticas 8
1.6 Exemplo de molécula anfifílica 9
1.7 Cortes transversais dos dois tipos de micelas e a representação com formato de grão de arroz 10
1.8 Representação dos polímeros de cadeia a) principal e b) lateral 11
1.9 Vetor diretor 12
1.10 Ordens orientacional e posicional; Desordem, fase isotrópica 13
1.11 Representação das principais mesofases líquido-cristalinas 13
1.12 Mesofase nemática 15
1.13 Textura nemática 16
1.14 Tipos de possíveis alinhamentos moleculares 16
1.15 Mesofase colestérica 17
1.16 Textura colestérica 17
1.17 Estruturas das mesofases esméticas 18
1.18 Texturas das mesofases esmética A e C 18
1.19 Aplicações dos cristais líquidos termotrópicos 19
1.20 Aplicações dos cristais líquidos liotrópicos I 19
1.21 Aplicações dos cristais líquidos liotrópicos II 20
1.22 Cristal líquido como um laboratório cosmológico 20

2.1 Fluxograma mostrando a estrutura do capítulo 2 22
2.2 Representação da indicatriz de materiais opticamente positivos e negativos. 24
2.3 Fenômeno da birrefringência 24
2.4 Construção para determinar os índices de refração em um meio opticamente positivo 25
2.5 Representação do vetor unitário $\vec{a}$ em relação ao diretor $\vec{n}$ 26
2.6 Função distribuição para as moléculas na mesofase nemática 26
2.7 Diagrama com alguns estados de diferentes valores de ordem orientacional . 28
2.8 Figura esquemática das transições de fase de primeira e segunda ordem . . 29
2.9 Tipos de deformações associadas às constantes elásticas 33
2.10 Esquema da formação de defeitos em cristais líquidos 35
2.11 Coordenadas polares representando a configuração do diretor 36
2.12 Configurações do vetor diretor em torno de um defeito 37

2.13 Representação em 3D dos defeitos tipo ponto e corda 37
2.14 Configuração com dois defeitos, 1 e 2, de sinais opostos $\pm 1/2$ 40
2.15 Definição do co-diretor $\vec{c}$ da mesofase esmética-C 42

3.1 Fluxograma apresentando a estrutura do capítulo 3 44
3.2 Diagrama de Fases do cristal líquido liotrópico 45
3.3 Balança analítica usada na aferição das massas dos componentes da amostra 46
3.4 Equipamentos para a homogeneização das misturas 47
3.5 Exemplos do aspecto visual de um cristal líquido liotrópico 47
3.6 Esquema ilustrativo das partes de um microscópio óptico de luz polarizada 48
3.7 Esquema da montagem experimental 49
3.8 Propagação da luz através da montagem experimental 50
3.9 Simulação da intensidade da luz ao passar pelo microscópio 51
3.10 Capilar de $100\mu m$ de espessura 52
3.11 Texturas de uma transição de fase isotrópico-nemática calamítica 52
3.12 Textura *Schlieren* de um capilar de vidro com $100\mu m$ com uma mistura de KL, DeOH e H_2O 53
3.13 Exemplo do ordenamento do diretor nas proximidades dos defeitos tipo $\pm 1/2$ e ± 1 53

4.1 Fluxograma mostrando a estrutura do capítulo 4 55
4.2 Texturas mostrando a conservação da carga topológica 56
4.3 Exemplo geral de aniquilação 57
4.4 Sequência típica mostrando a aniquilação de um par de defeitos 58
4.5 Gráficos típicos mostrando a distância D entre dois defeitos isolados *versus* o tempo t restante para a aniquilação 59
4.6 Expoentes obtidos para a dinâmica de aniquilação de defeitos tipo corda em nosso cristal líquido liotrópico 62

A.1 Construção da disposição do diretor em torno de um defeito 64

B.1 Frentes de onda ordinária e extraordinária em uma material birrefringente negativo 69

C.1 Análise 1 73
C.2 Análise 2 73
C.3 Análise 3 74
C.4 Análise 4 74
C.5 Análise 5 75
C.6 Análise 6 75
C.7 Análise 7 76
C.8 Análise 8 76
C.9 Análise 9 77
C.10 Análise 10 77
C.11 Análise 11 78
C.12 Análise 12 78
C.13 Análise 13 79
C.14 Análise 14 79
C.15 Análise 15 80
C.16 Análise 16 80

C.17 Análise 17 . . . 81
C.18 Análise 18 . . . 81
C.19 Análise 19 . . . 82
C.20 Análise 20 . . . 82
C.21 Análise 21 . . . 83
C.22 Análise 22 . . . 83
C.23 Análise 23 . . . 84
C.24 Análise 24 . . . 84
C.25 Análise 25 . . . 85
C.26 Análise 26 . . . 85
C.27 Análise 27 . . . 86
C.28 Análise 28 . . . 86
C.29 Análise 29 . . . 87
C.30 Análise 30 . . . 87
C.31 Análise 31 . . . 88
C.32 Análise 32 . . . 88
C.33 Análise 33 . . . 89
C.34 Análise 34 . . . 89
C.35 Análise 35 . . . 90
C.36 Análise 36 . . . 90
C.37 Análise 37 . . . 91
C.38 Análise 38 . . . 91
C.39 Análise 39 . . . 92
C.40 Análise 40 . . . 92
C.41 Análise 41 . . . 93
C.42 Análise 42 . . . 93
C.43 Análise 43 . . . 94
C.44 Análise 44 . . . 94
C.45 Análise 45 . . . 95
C.46 Análise 46 . . . 95
C.47 Análise 47 . . . 96
C.48 Análise 48 . . . 96
C.49 Análise 49 . . . 97

Introdução

Os cristais líquidos [1, 2], descobertos em meados dos anos 1800, representam uma mesofase ou fase intermediária da matéria, compartilhando propriedades de líquidos isotrópicos e de cristais ordenados. Por exemplo, eles têm o aspecto de um fluido isotrópico e propriedades ópticas características de sólidos cristalinos.

Esses materiais possuem várias mesofases e, após uma transição de fase entre elas, especialmente naquelas em que o sistema passa de um estado com alta simetria para outro em que ela é quebrada, o material tende a se reorganizar buscando uma configuração de mínima energia, isto é, uma que seja mais uniforme. Geralmente, quando isso ocorre, surgem os chamados defeitos topológicos. Esses defeitos, de uma maneira universal, aparecem em materiais que possuem algum tipo de ordenamento e são, basicamente, regiões em que a ordem do sistema não está bem definida. Em especial, sua onipresença em diferentes sistemas de matéria condensada também tem sido recentemente assunto de vários estudos [3–7]. O processo relacionado ao ordenamento de fase de sistemas de matéria condensada após uma transição de fase com quebra de simetria, especialmente em cristais líquidos, tem sido largamente estudado [8–15] através de investigações teóricas [16] e experimentais [8, 17]. Um dos principais aspectos desses processos de ordenamento é o comportamento dos defeitos que possam aparecer no sistema, como sua formação e aniquilação no decorrer do tempo. Os principais tipos de defeitos observados são os do tipo corda, ponto e laço (*loop*).

Experimentalmente, o cristal líquido, quando confinado em um filme fino e visto em um microscópio óptico de luz polarizada, exibe características da chamada textura *Schlieren* (palavra alemã que comumente é traduzida para o inglês como *streak*, que significa listra ou risca), onde manchas escuras originam-se de pontos (singularidades) onde a ordem do sistema não pode ser definida[1].

Essas texturas já haviam sido apreciadas por Otto Lehmann e por George Friedel, sendo chamadas de *kerne* (cores) e *konvergenzpunkte* (pontos de convergência) por Lehmann [18], e *noyaux* (núcleo) positivo e negativo por Friedel [19], mas uma descrição matemática da real configuração na vizinhança desses pontos (singularidades ou defeitos) foi dada por Oseen [20] e Frank [21]. No trabalho de Frank, ele propôs o termo *disinclination* para as singularidades, além de introduzir a teoria sobre as distorções em cristais líquidos, na qual aparecem constantes elásticas que levam seu nome. Em 1968, de Gennes e Jacques Friedel (neto de George Friedel) estavam trabalhando em linhas de defeitos que se fechavam em si mesmas formando laços. O artigo (Ref. [22]) foi publicado em francês, e nesse idioma utiliza-se uma analogia equivocada: *disclination*. No entanto, o termo em português mais usado entre os pesquisadores, além de "defeito", é "declinação", já que a palavra "disclinação" não existe na Língua Portuguesa e nem *disclination* na Inglesa [23].

[1] O processo de obtenção das texturas características será detalhadamente mostrado no capítulo 3.

Há muitos estudos, como na referência [24] (e as referências nela citadas), envolvendo as declinações como defeitos em cristais líquidos na mesofase nemática e na colestérica.

Na história um pouco mais recente do estudo de defeitos em cristais líquidos, podemos encontrar trabalhos publicados sobre uma aplicação, a princípio inusitada, da formação de defeitos em um material líquido-cristalino na qual ele é usado como um laboratório cosmológico. Por exemplo, em 1991, Chuang e co-autores [8] utilizaram o meio líquido-cristalino (no caso, um termotrópico) com um enfoque cosmológico, tendo como base um outro trabalho publicado por Zurek [25], no qual é mostrado que a formação de linhas de vórtices no He^4 era análoga às cordas cósmicas no Universo primordial [26]. No caso de Chuang e co-autores, eles observaram a formação e evolução de defeitos durante a transição da fase isotrópica para a nemática, e esses defeitos se mostraram similares àqueles previstos para o Universo primordial por meio do mecanismo de Kibble[2] [27]. Em 1999, Digal e co-autores [28] propuseram uma lei de distribuição que fornece a correlação entre defeitos e antidefeitos em uma textura líquido-cristalina no âmbito experimental. O resultado para o expoente que caracteriza essa correlação se encontra em boa concordância com o valor $1/4$ previsto pelo mecanismo de Kibble. Em 2007, Mukai e co-autores propuseram o estudo via equação de Digal em cristais líquidos liotrópicos [29], e os resultados também mostraram-se de acordo com o previsto pelo mecanismo de Kibble.

Também em 2007 iniciou-se um estudo usando capilares de diferentes caminhos ópticos onde foi proposto uma análise da evolução temporal para a dinâmica de aniquilação dos defeitos [23, 30]. Agora, nesse cenário, podemos citar alguns principais trabalhos experimentais com o enfoque nessa dinâmica. Por exemplo, Shiwaku e co-autores [31] encontraram uma lei do tipo $D \propto t^{\alpha}$ para a aniquilação de defeitos tipo corda em um cristal líquido termotrópico polimérico, onde t é o tempo restante para a aniquilação e $\alpha = 0,35$. Em um outro trabalho, Pargellis e co-autores [12] analisaram a aniquilação de defeitos em um cristal líquido nemático termotrópico e encontraram $\alpha = 0,5$. Temos, também, o trabalho de Dierking [11], no qual ele investigou a dinâmica de defeitos umbilicais formados devido à aplicação de um campo elétrico, sendo que os resultados conduziram a $D \propto t^{1/2}$ para a separação D entre eles.

Tal dinâmica também tem sido estudada através de simulações numéricas. Um desses trabalhos é o de Yurke e co-autores [14], no qual eles evidenciaram que a aniquilação de defeitos tem sua evolução ditada por $D^2 \ln D \sim t$ e, quando D *vs* t é ajustado com um único expoente α, esse expoente tende a $1/2$ conforme a distância entre os defeitos aumenta, devido a um termo logarítmico que aparece na equação de movimento. Outro trabalho interessante é o de Zapotocky e co-autores [15], onde foi feito um estudo do processo de ordenamento de fase, em duas dimensões, considerando dois casos: após uma transição para as mesofase nemática uniaxial; e para a nemática biaxial. Eles encontraram uma lei de potência do tipo $D \propto t^{0,375}$ para o caso uniaxial.

Entretanto, uma investigação experimental dessa interação entre defeitos em cristais líquidos liotrópicos ainda é uma questão em aberto. De modo a preencher essa lacuna, no presente trabalho, os objetivos são:

Objetivo geral: desenvolver um estudo sobre a dinâmica de defeitos topológicos em sistemas líquido-cristalinos por meio de texturas da mesofase nemática calamítica do cristal líquido liotrópico formado pela mistura ternária de laurato de potássio, decanol e água destilada/deionizada.

[2] O mecanismo de Kibble fornece o valor teórico da correlação entre defeitos e antidefeitos formados no Universo primordial devido a uma quebra espontânea de simetria. Kibble mostrou que a formação dos defeitos depende somente da simetria do parâmetro de ordem e da dimensão espacial do sistema.

E como **objetivo específico**, investigar:

- o processo de aniquilação entre defeitos e antidefeitos via lei de potência do tipo $D \propto t^{\alpha}$;
- e a conservação de carga topológica.

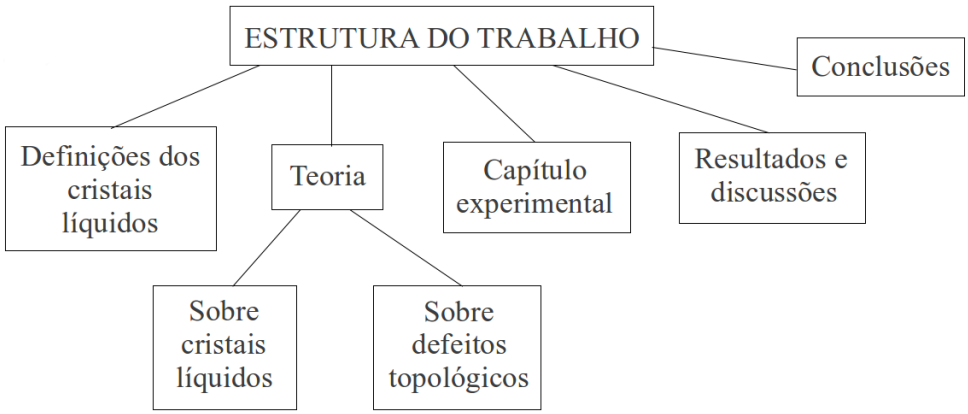

Figura 1: Fluxograma mostrando o esquema estrutural do trabalho. Leitura da esquerda para a direita a partir do quadro "Definições dos cristais líquidos". Adaptado da Ref. [32].

Com o intuito de atingir nosso objetivo, este trabalho segue dividido da seguinte forma, como mostra o esquema na Fig. 1: o Capítulo 1 foi dedicado aos cristais líquidos, onde apresentamos uma breve revisão histórica, definições e classificações, principais mesofases e algumas aplicações dos cristais líquidos, tanto em pesquisa básica quanto aplicada; no Capítulo 2, expomos a teoria acerca dos sistemas líquido-cristalinos, destacando suas principais propriedades, a teoria elástica do contínuo e sua aplicação na teoria de formação dos defeitos, bem como a teoria relacionada à dinâmica e à aniquilação dos defeitos topológicos; o Capítulo 3, por sua vez, contém a descrição da técnica experimental, da preparação da amostra, da produção de defeitos e da identificação dos tipos dos defeitos no cristal líquido liotrópico; já o Capítulo 4 é dedicado tanto à análise dos resultados, no qual discutimos a dependência da distância relativa entre dois defeitos (defeito e antidefeito) em função do tempo, quanto à apresentação de alguns estudos numéricos e experimentais realizados sobre o assunto de modo a contextualizar nossos resultados; por fim, seguem as conclusões.

No Apêndice A, mostraremos como construir a configuração do diretor ao redor de um defeito, utilizando a solução conhecida como defeito axial encontrada no capítulo 2. No Apêndice B, temos a teoria relacionada à propagação da luz em meios anisotrópicos, necessária para a utilização da técnica experimental. E, finalmente, no Apêndice C, são apresentadas as texturas utilizadas para o desenvolvimento do presente trabalho.

Com relação à notação, adotamos que: índices latinos i, j, k, ..., variam de 1 - 3 e representam as três coordenadas espaciais; e adotamos o sistema de unidades Heaviside, no qual ($c = \hbar = k_B = 1$).

Capítulo 1

Cristais líquidos

Neste capítulo, vamos introduzir os conceitos fundamentais que caracterizam os cristais líquidos, seguindo o esquema mostrado no fluxograma da Fig. 1.1. Inicialmente, faremos uma abordagem acerca de seu histórico, definição, seguida de suas classificações, "vetor" diretor, mesofases, bem como de suas principais aplicações, sejam elas de cristais líquidos termotrópicos ou de liotrópicos.

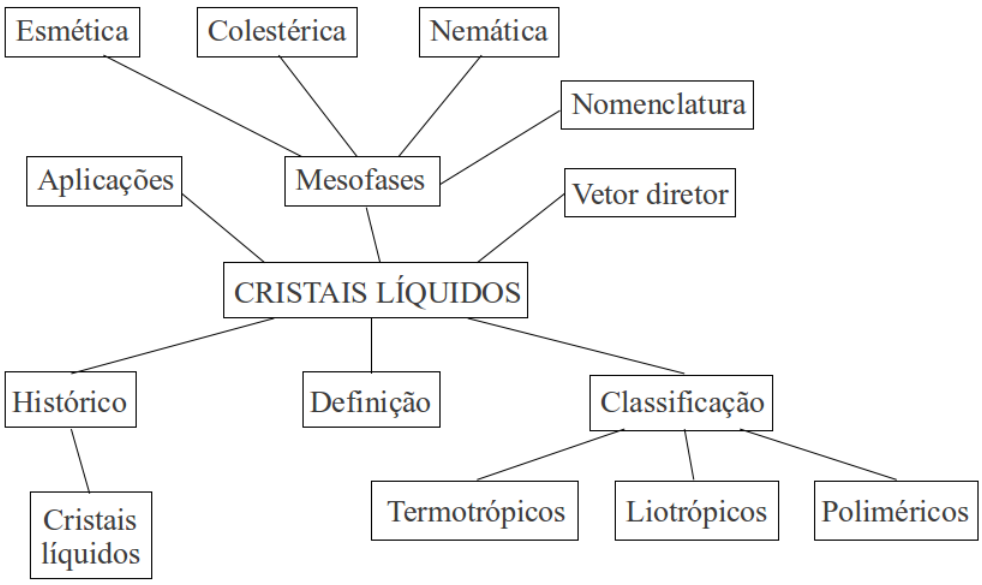

Figura 1.1: Fluxograma da estrutura do capítulo 1, leitura no sentido anti-horário a partir do quadro "Histórico". Adaptado da Ref. [32].

1.1 Histórico

Historicamente, o mérito da descoberta dos cristais líquidos é atribuído ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer que, em 1888, trabalhando no Instituto de Fisiologia de Plantas da Universidade de Praga, observou que dois materiais conhecidos como benzoato e acetato de colesterila - substâncias do tipo termotrópicas (Fig. 1.2) -, presente nas plantas, possuíam dois pontos de fusão distintos [33]. Em sua publicação, originalmente escrita em alemão, o botânico redigiu [34]:

> Eu notei, entretanto, que o composto não fundiu para um líquido claro, transparente, mas sempre para um turvo, somente translúcido (como apresentado

> na Fig. 1.3[1]), [...] aumentando ainda mais sua temperatura, rapidamente o aspecto turvo desaparece [...] Esse estranho fenômeno da existência de dois pontos de fusão, caso possa-se afirmar isso, e a ocorrência do coloramento, foram as principais razões para concluir que aqui, e para o acetato, o isomerismo físico[2] deve estar presente [...]"[3].

Sem realmente ser capaz de explicar o impacto de sua descoberta, Reinitzer, mesmo assim, percebeu que, para as substâncias que ele tinha investigado, o comportamento observado era diferente daquilo que geralmente era aceito sobre os estados da matéria naquela época. Isso não deprecia, entretanto, o fato de que mesofases líquido-cristalinas tinham sido, possivelmente, observadas antes [36–39], a questão é que uma fundamental percepção de um novo comportamento da matéria faltou nessas publicações. Portanto, em virtude de suas observações, Reinitzer é considerado o descobridor dessa nova mesofase da matéria, a líquido-cristalina.

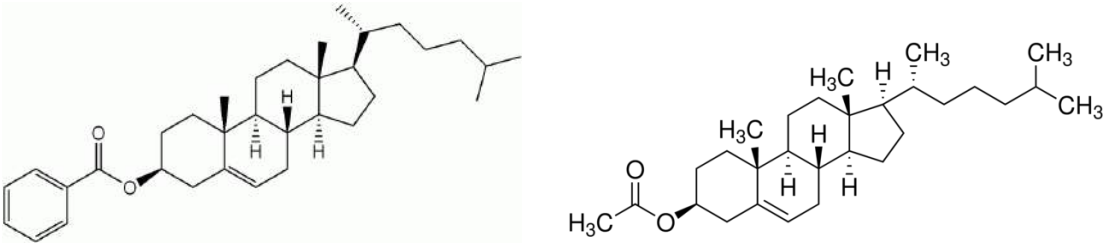

Figura 1.2: À esquerda, o benzoato de colesterila [40], fórmula molecular: $C_{34}H_{50}O_2$. À direita, o acetato de colesterila [41], fórmula molecular: $C_{29}H_{48}O_2$.

Reinitzer, fascinado com a descoberta, comunicou o ocorrido ao físico alemão Otto Lehmann, o sucessor de Heinrich Hertz em Karlsruhe, especialista em óptica de cristais. Primeiramente, após uma análise de amostras enviadas por Friedrich, Lehmann nomeou algumas de *Fliessendre Krystalle* (cristais que fluem) ou *Schlening flüssige Krystalle* (cristais líquidos viscosos) e outras de *krystalline flüssigkeit* ou *tropfbar flüssige krystalline* (cristais líquidos que formam gotas) [42], mas não sem receber massiva resistência de seus colegas. No entanto, em 1900, ele denominou de cristal líquido esse novo estado da matéria [43], ao ilustrar que era uma fase intermediária entre as fases sólido-cristalina e líquido-isotrópica, possuindo importantes propriedades de ambas.

Como dito, um dos primeiros relatos sobre cristais líquidos aconteceu antes de 1888, precisamente em 1854, quando o médico naturalista alemão Rudolf Ludwig Carl Virchow publicou um artigo[4] falando sobre a mielina[5] - uma camada protetora dos neurônios -

[1] Acrescentado pelo autor dessa dissertação.

[2] Isomerismo ou Isomeria é o fenômeno caracterizado pela existência de duas ou mais substâncias que apresentam fórmulas moleculares idênticas, mas que diferem em suas fórmulas estruturais [35].

[3] "Es fiel mir jedoch auf, dass die Substanz dabei nicht zu einer klaren, durchsichtigen, sondern stets zu einer trüben, nur durchscheinenden Flüssigkeit schmolz [...] beim Erwärmen auf höhere Temperaturen plötzlich die Trübung verschwindet [...] Diese merkwürdige Erscheinung des Vorhandenseins von zwei Schmelzpunkten, wenn man sich so ausdrücken darf, und das Auftreten der Farberscheinungen war es hauptsächlich, welche mich auf den Gedanken brachte, dass hier und beim Acetat physikalische Isomerie vorliegen müsse [...].

[4] "Sobre a ampla ocorrência de marcas de uma substância desse nervo similar no tecido animal", do alemão "Über das ausgebreitete Vorkommen einer dem Nervenmark analogen Substanz in den thierischen Geweben" [36].

[5] A mielina é formada por uma substância lipídica de coloração verde reluzente, birrefringente, proveniente de algumas células do hipotálamo, região do cérebro dos mamíferos [44].

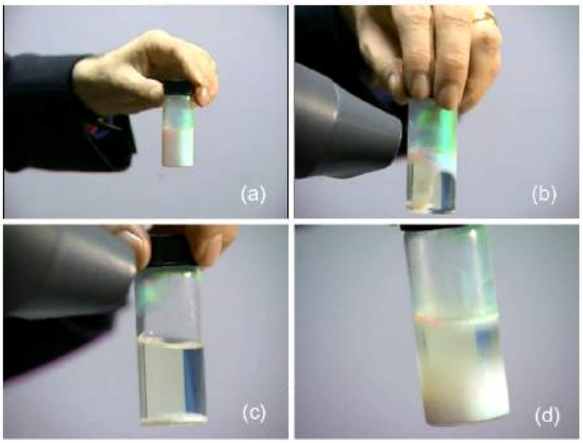

Figura 1.3: Processo análogo ao que ocorreu na experiência de Reinitzer [34]: a) Cristal líquido à temperatura ambiente, com seu aspecto turvo característico. b) Depois de aquecida com um secador de cabelo, a maior parte da amostra torna-se transparente. c) Continuando a aquecer a amostra, todo o líquido fica transparente, com a exceção de um pequeno resíduo no fundo do tubo. d) Deixando a amostra à temperatura ambiente, parte dela voltou a ser turva, enquanto outra parte ainda permanece transparente.

que, em contato com a água, apresenta características semelhantes as de um cristal líquido, atualmente conhecido como cristal líquido liotrópico, uma mistura de moléculas anfifílicas[6] em um solvente. Esse tipo de substância só foi melhor entendida bem posteriormente, no início do século XX com contribuições de vários autores, como McBain [45], que propôs a ideia de uma micela como um agregado de moléculas surfactantes[7]. Em 1949, Debye reconheceu a existência de uma concentração micelar crítica [46], e os grupos de Ekwall, Luzzati e Winsor não só realizaram incríveis investigações de vários diagramas de fases básicos, como também estabeleceram as principais características da estrutura das mesofases liotrópicas [47–49].

Outro ponto interessante que podemos citar é que até 1890, todas as substâncias líquido-cristalinas investigadas eram encontradas na natureza. A partir de então é que os químicos alemães Gatterman e Ritschke sintetizaram o primeiro cristal líquido termotrópico, o *para-azoxi-anisol* (PAA). Atualmente, é sintetizada uma variedade enorme de cristais líquidos que possuem propriedades bem específicas, por exemplo, o E7 (uma mistura eutética[8]) e o 5CB, ambos da empresa Merck[9]. Sabemos, ainda, que uma série de nCBs foram descobertos pelo professor George W. Gray, da Universidade de Hull na Inglaterra. Gray também foi um dos primeiros a estudar os cristais líquidos poliméricos [50].

No início do século passado, o cristalógrafo francês George Friedel, que conduziu vários experimentos em substâncias líquido-cristalinas, foi o primeiro a explicar tanto os efeitos de orientação, devido à presença de um campo elétrico em uma amostra líquido-cristalina, quanto a presença de defeitos em cristais líquidos. Em 1922, Friedel propôs uma classificação para tais materiais com base nas diferentes formas de ordenamento das

[6]Uma molécula anfifílica possui uma cabeça polar e uma cauda apolar.

[7]Surfactante é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Surfactante>. Acesso em: 05 out. 2012.

[8]Mistura eutética, do grego *eutektos*, "facilmente fundida", é uma mistura de 2 ou mais componentes, (como uma liga metálica), na qual o ponto de fusão é o mais baixo possível.

[9]Disponível em: <http://www.merck.com.br/pt/index.html>. Acesso em: 10 ago. 2012.

moléculas [19].

Entre 1922 e o início da II Guerra Mundial, o físico sueco Carl Oseen [20] e o tcheco Zöcher [51] desenvolveram as bases matemáticas para o estudo das mesofases líquido-cristalinas. Depois do início da II guerra, muitos cientistas acreditavam que todas as principais características e propriedades dos cristais líquidos haviam sido descobertas. Foi somente por volta de 1950, com os trabalhos de Brown nos Estados Unidos, de Christakoff na Rússia, e de Gray e Frank na Inglaterra, que os cristais líquidos voltaram a despertar o interesse dos pesquisadores. Frank, e mais tarde Leslie e Ericksen, desenvolveram teorias do contínuo para sistemas estáticos e dinâmicos e, em 1968, cientistas da *Radio Corporation of America* (RCA) construíram o primeiro mostrador digital (*display*) de cristal líquido.

Lawson e Flautt, em 1967 [52], abriram a oportunidade de usar conceitos similares tanto em cristais líquidos liotrópicos quanto em cristais líquidos termotrópicos, para analisar diferentes tipos de sistemas líquido-cristalinos. Ainda na década de 1960, o físico teórico francês Pierre-Gilles de Gennes, que, na época, trabalhava com magnetismo e supercondutividade, mudou sua linha de pesquisa para os cristais líquidos, onde encontrou fascinantes analogias com os supercondutores e com os materiais magnéticos. Esses trabalhos renderam-lhe o prêmio Nobel de Física em 1991[10], no mesmo ano em que Ericksen formulou uma Teoria do Contínuo modificada para nemáticos, que é capaz de descrever os defeitos de um modo mais geral.

Após essas informações históricas, podemos prosseguir para a definição mais detalhada dos cristais líquidos.

1.2 Definição

Vamos introduzir, agora, os conceitos fundamentais acerca dos cristais líquidos.

Como visto, os materiais ditos líquido-cristalinos são fluidos parcialmente ordenados, anisotrópicos, termodinamicamente localizados entre os sólidos cristalinos e os líquidos isotrópicos (Fig. 1.4). Os constituintes fundamentais dessas mesofases possuem ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance, ou seja, por um lado fluem como um líquido, por outro, possuem uma certa ordem que usualmente caracteriza os sólidos cristalinos. Tais materiais são, também, exemplos típicos de sistemas de "matéria-mole" (do inglês *soft-matter*), nos quais uma quantidade pequena de energia fornecida pode causar uma resposta em escalas macroscópicas.

1.3 Tipos de cristais líquidos

Os cristais líquidos são classificados, principalmente, de acordo com a sua composição básica. Essa classificação separa os cristais líquidos em 3 tipos: Termotrópicos, Liotrópicos e Poliméricos[11]. Vejamos, a seguir, cada um deles:

[10] Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/>. Acesso em 3 ago. 2012

[11] Pode-se ter, também, cristais líquidos do tipo termotrópico-polimérico.

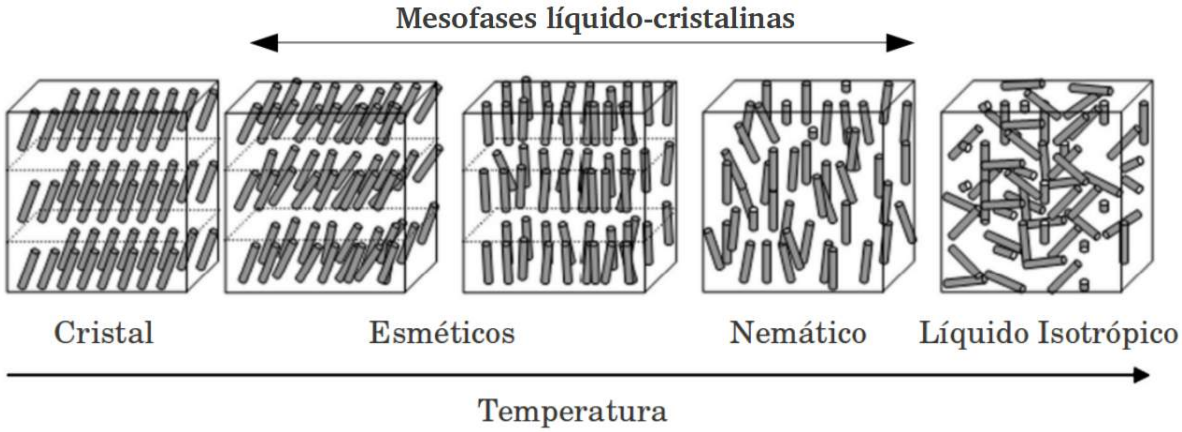

Figura 1.4: Esquema ilustrativo da mesofase líquido-cristalina. A variação da temperatura aumenta o grau de desordem [53].

1.3.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por moléculas orgânicas anisométricas que têm um comprimento em torno de 1,8 - 2,5 nm [2]. Esse tipo de cristal líquido é, geralmente, classificado com respeito ao formato de seus constituintes básicos, sendo chamados de calamíticos para moléculas tipo-bastão, discótico para moléculas tipo-disco, e sanídicos para moléculas tipo-tijolo [54]. No entanto, os tipos mais comuns são os dois primeiros, como mostra a Fig. 1.5. Uma característica estrutural comum das moléculas calamíticas é que elas possuem um núcleo relativamente rígido, frequentemente incorporando grupos fenis e bi-fenis e dois grupos terminais flexíveis. Nas moléculas discóticas, seis grupos terminais flexíveis são comumente anexados a um núcleo rígido, tipo-disco. Obviamente, numerosas variações dessas estruturas moleculares gerais podem ser preparadas, levando a uma vasta variedade de compostos [54].

Um cristal líquido termotrópico tem como principal característica o fato de que suas transições de fase ocorrem principalmente devido à variação de temperatura, mas também podem ocorrer por variação de pressão. Já a importância dos termotrópicos não está apenas nos aspectos de pesquisa básica em Física e Química, mas também nas suas aplicações tecnológicas, como na fabricação de mostradores digitais (*displays*) [34].

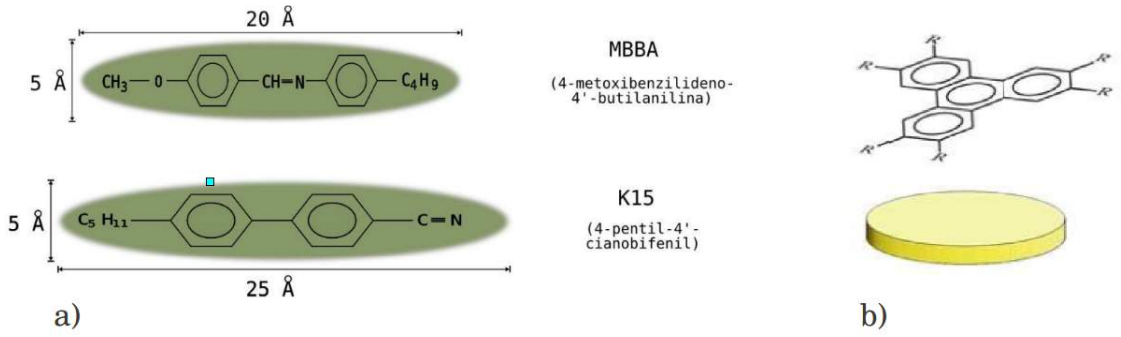

Figura 1.5: Representação das moléculas: a) calamíticas [55], b) discóticas [56].

1.3.2 Cristais líquidos liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são sistemas químicos compostos pela mistura de dois ou mais constituintes, e possuem analogias práticas em nosso dia-a-dia. Por exemplo, o uso de sabão em limpezas está diretamente relacionado a alguns conceitos fundamentais como auto-agregação e ordenamento molecular. Os sabões pertencem a uma classe de moléculas anfifílicas, que são partes constituintes dos cristais líquidos liotrópicos. O uso dessas moléculas em nosso dia-dia se deu, originalmente, devido a propriedades empíricas das misturas dessas moléculas com solventes polares e não-polares, e elas estão sempre presentes na composição dos cristais líquidos liotrópicos.

O nome anfifílico, traduzido do inglês *amphiphilic*, vem do prefixo grego *amphi*, que significa "ambos" ou "duplo", e da palavra *phile*, "gostar" ou "amar". As moléculas anfifílicas (também chamadas de surfactantes) são formadas por uma parte hidrofílica, solúvel em água, e uma parte hidrofóbica, solúvel em óleo e quimicamente ligada à parte hidrofílica. Os conceitos hidrofóbico e hidrofílico se referem a aversão e afinidade, respectivamente, de uma molécula particular com respeito a moléculas de água. Dizemos que a molécula anfifílica é formada por uma cabeça polar e uma cauda carbônica apolar (Fig. 1.6).

Existem diferentes tipos de moléculas anfifílicas naturais ou sintetizadas quimicamente: anfifilas aniônicas, como os sabonetes de ácidos graxos, laurato de potássio, detergentes e decil sulfato de sódio; anfifilas catiônicas, como o hexadecil brometo de trimetilamônia; e anfifilas não-iônicas, como o éter dodecil pentaetilenoglicol. Misturas de moléculas anfifílicas e solventes, sob adequadas condições de temperatura, pressão e concentrações relativas dos diferentes componentes, são conhecidas como mesofases liotrópicas. O principal solvente utilizado nas misturas liotrópicas é a água, que tem um papel significante na estabilidade das diferentes mesofases, pois ela participa das interações íon-dipólo e dipólo-dipólo e das ligações de hidrogênio, envolvendo os grupos hidrofílicos das moléculas anfifílicas [46].

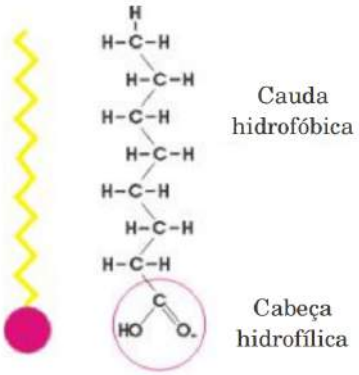

Figura 1.6: Exemplo de molécula anfifílica (ácido octanóico $C_8H_{16}O_2$) [57].

As unidades básicas dessas mesofases são agregados moleculares, chamados de micelas, espontaneamente formados principalmente devido aos efeitos hidrofóbicos e hidrofílicos. No caso das misturas de moléculas anfifílicas com um solvente, uma interessante definição é a de concentração micelar crítica (CMC) [58–60], que representa a concentração mínima de moléculas anfifílicas necessária para a formação das micelas [43]. Por exemplo, uma mistura de sabão e água: logo após misturarmos, as moléculas de sabão são empurradas na direção da superfície livre, com as cabeças polares em contato com o solvente (água) e com as cadeias alifáticas, não-polares, apontadas para cima na atmosfera, de

acordo com uma topologia que reduz a tensão superficial; se aumentarmos a quantidade de moléculas anfifílicas, a necessidade de manter uma tensão superficial reduzida conduz a uma transição de um sistema de moléculas anfifílicas isoladas para um sistema micelar auto-organizado.

Em misturas que possuem a água como solvente, a formação de micelas pode também ser entendida em termos da entropia[12] [46], pois, para concentrações maiores do que a CMC, a agregação das moléculas anfifílicas aumenta a entropia da água [58, 61]. Assim, em uma solução micelar, há o surgimento de mesofases líquido-cristalinas anisotrópicas se aumentarmos a concentração de moléculas anfifílicas para valores maiores do que a CMC. A concentração típica das moléculas anfifílicas em uma mesofase líquido-cristalina é maior do que 102 × CMC. As mesofases líquido-cristalinas estão presentes para concentrações até cerca de 2 moles/L [62], em uma faixa de temperatura que vai de aproximadamente 20 a 35 °C. Por exemplo, no caso da mistura de laurato de potássio com água, a CMC é 0,008 moles/L [63].

Podem existir agregados moleculares reversos ou diretos nas mesofases liotrópicas e esse polimorfismo depende de diferentes parâmetros, como temperatura, tipo e concentração do solvente. Em alguns casos, esses parâmetros são difíceis de serem controlados experimentalmente, o que explica que a reprodutibilidade em alguns experimentos em liotrópicos não é fácil de ser atingida, especialmente se só a temperatura e as concentrações dos diferentes componentes da mistura são levados em conta [46].

Na Figura 1.7 mostramos o corte transversal de uma micela em um solvente apolar (reversa) (Fig. 1.7-a)) e o corte transversal de uma micela em um solvente polar (direta) (Fig. 1.7-b)). Essas micelas podem, também, possuir forma semelhante a bastões, discos ou um grão de arroz (Fig. 1.7-c)), e possuem um tamanho típico de 50 à 90Å [43, 64, 65].

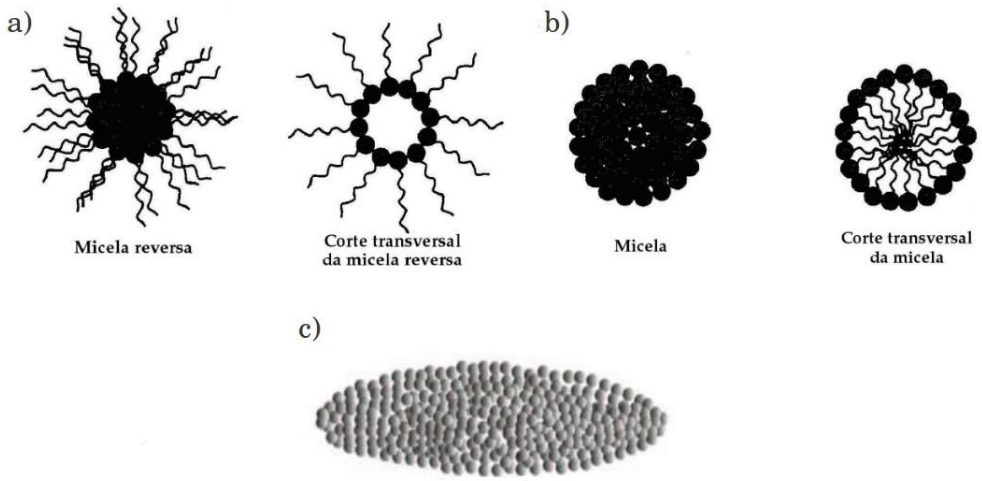

Figura 1.7: Corte transversal de uma estrutura formada por moléculas anfifílicas (micelas) nos seguintes solventes: a) apolar e b) polar. c) Representação de uma micela com formato de grão de arroz, formada por moléculas anfifílicas em um solvente polar [66].

As transições de fase nos cristais líquidos liotrópicos ocorrem pela variação da concentração relativa de seus componentes e, em menor grau, pela variação de pressão e pela variação de temperatura. As mesofases liotrópicas líquido-cristalinas apresentam ordem orientacional de longo alcance tal como os outros tipos de cristais líquidos, e, ainda, em

[12] O conceito de entropia associa-se ao grau de desordem de um sistema: quanto maior a desordem do sistema, maior é a entropia.

alguns casos, ordem posicional de longo ou médio alcance em uma ou duas dimensões [46].

1.3.3 Cristais líquidos poliméricos

Como o próprio nome indica, esse tipo de cristal líquido é constituído de cadeias poliméricas, cuja flexibilidade[13] depende dos vínculos em sua estrutura, determinados pela constituição química dos monômeros. A partir disso, é possível encontrar cadeias poliméricas bastante flexíveis e outras com estrutura rígida, semelhantes a de uma barra [67]. Diferentemente dos materiais termotrópicos, em que a forma e a rigidez das moléculas favorecem interações intermoleculares anisotrópicas, polímeros de cadeia rígida não originam mesofases líquido-cristalinas. Devido a sua rigidez, a estrutura polimérica tende a sofrer rupturas à medida que a temperatura aumenta, dificultando, assim, a formação de fases com características de cristais líquidos. Entretanto, é possível reduzir a sensibilidade térmica desses materiais por meio da inserção de partes flexíveis nas macromoléculas, conferindo-lhes, desse modo, o perfil de materiais termotrópicos [1].

Existem dois tipos principais de cristais líquidos poliméricos. O primeiro, chamado de polímero de cadeia principal, consiste em moléculas mesogênicas com baixa densidade molar, utilizadas como monômeros - o que torna a cadeia mais flexível; já o segundo, chamado de polímero de cadeia lateral, consiste em radicais mesogênicos inseridos lateralmente na cadeia principal polimérica (Fig. 1.8). Enquanto que o fator determinante para o primeiro, na formação de mesofases, é a rigidez da estrutura polimérica como um todo, para o segundo, é a estrutura individual dos radicais, de forma a tornar a cadeia mais flexível [67, 68].

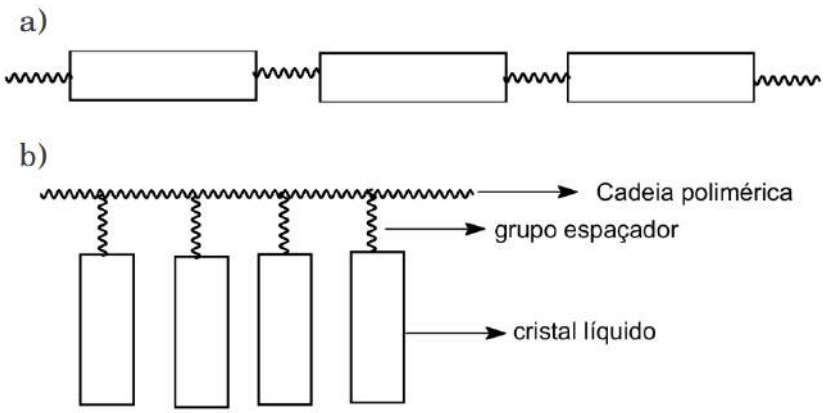

Figura 1.8: Esquema geral de um polímero líquido-cristalino de a) cadeia principal e b) cadeia lateral [69].

1.4 "Vetor" diretor $\vec{n}$

Na caracterização de uma mesofase líquido-cristalina, um importante conceito, intimamente relacionado com a ordem orientacional de longo alcance dos cristais líquidos, é

[13] Os polímeros são formados a partir de unidades orgânicas chamadas "meros" que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia (monômero = 1 mero, polímero = muitos meros). A cadeia polimérica se forma a partir de um espécime iniciador ou catalisador pela adição (quebra da ligação dupla gerando valências para agregar novos meros) sequencial de unidades monoméricas de polietileno (o mais simples dos polímeros) a esse centro iniciador.

o do "vetor diretor"[14] $\vec{n}$. Esse diretor é um "versor" que aponta para uma determinada direção preferencial de alinhamento dos constituintes do cristal líquido. Quando temos um aglomerado molecular, o diretor é representado no centro de massa do conjunto de moléculas (Fig. 1.9). Assim, na mesofase nemática, por exemplo, a disposição das moléculas mostram uma invariância: uma rotação de um ângulo de 180 ° em torno do eixo perpendicular a $\vec{n}$, isto é, a transformação $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$ não influencia a física do sistema. Em outras palavras, não é possível determinar, experimentalmente, se o estado é representado por $\vec{n}$ ou $-\vec{n}$.

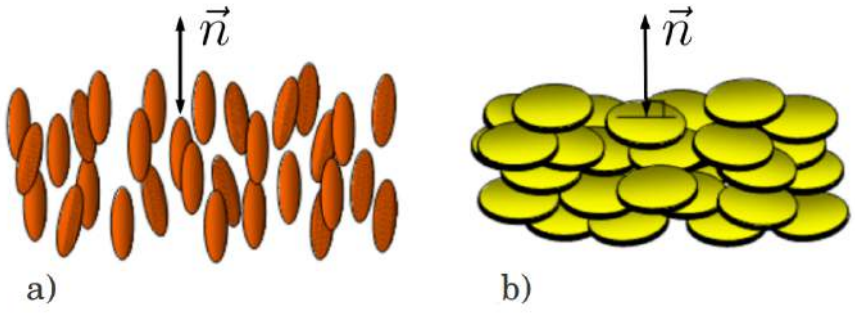

Figura 1.9: Direção do diretor em relação ao centro de massa das moléculas: a) calamíticas e b) discóticas [70].

1.5 Principais mesofases

Como visto, os estados líquido-cristalinos se referem a um número de mesofases distintas que compartilham certas propriedades dos sólidos e dos líquidos, dependendo da mesofase. Um típico material líquido-cristalino pode formar um estado sólido, no qual o centro de massa das moléculas fica em uma "rede" e os eixos moleculares apontam em determinadas direções, ou seja, o sistema tem ordem posicional e orientacional de longo alcance (Fig. 1.10-a)). Pode acontecer, também, que o material entre na fase líquida, também chamada de isotrópica (I), devido à simetria, que não tem nenhum desses tipos de ordem (Fig. 1.10-b)). Ainda, é possível que esse material tenha algum agrupamento de curto alcance, mas o centro de massa molecular se propaga livremente e os eixos moleculares apontam em direções aleatórias.

Dependendo da temperatura, várias mesofases diferentes de cristais líquidos podem se tornar estáveis, sendo caracterizadas pela ordem orientacional e, possivelmente, por algum grau parcial de ordem posicional de longo alcance. Essas mesofases líquido-cristalinas podem, geralmente, ser classificadas como nemáticas (N), colestéricas (Ch - do inglês *cholesteric*) e esméticas (Sm - do inglês *smectic*) (Fig. 1.11). Antes de descreveremos cada uma dessas mesofases, vamos apresentar um breve histórico sobre a nomenclatura de mesofases utilizada nos cristais líquidos.

[14] O uso de aspas no termo *vetor diretor* representa o fato de que, apesar desse termo estar presente na literatura de cristais líquidos, seu uso não está completamente correto, principalmente em relação à palavra *vetor*, devido à invariância existente em sistemas líquido-cristalinos, em que o estado representado por $\vec{n}$ é equivalente ao representado por $-\vec{n}$.

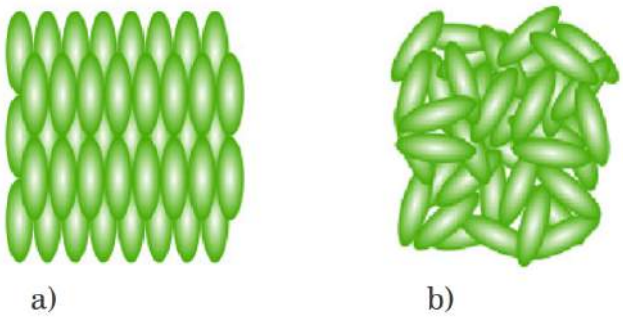

Figura 1.10: a) Representação esquemática das ordens orientacional e posicional; b) Fase isotrópica [71].

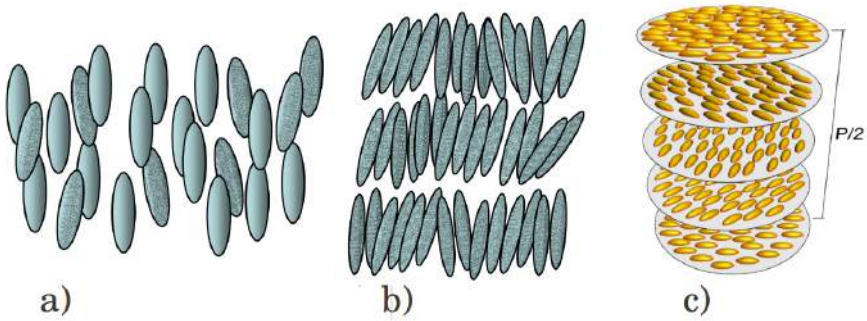

Figura 1.11: Representação esquemática das mesofases líquido cristalinas: a) Nemática; b) Esmética [70] e c) Colestérica. Na mesofase colestérica, P é o passo de hélice da estrutura helicoidal [72].

1.5.1 Nomenclatura dos cristais líquidos

Segundo Dierking [54], a nomenclatura dos cristais líquidos pode ser considerada, por si só, uma área de pesquisa, ou seja, a terminologia das mesofases líquido-cristalinas está sujeita a mudanças. Inicialmente, a classificação das mesofases, distinguidas pelas suas texturas típicas obtidas por meio da microscopia óptica de luz polarizada, restringia-se aos seguintes nomes: a nemática, a colestérica e a esmética, conforme introduzido por Friedel [19] em 1922. Vale ressaltar, aqui, que as mesofases nemática e colestérica são essencialmente equivalentes do ponto de vista termodinâmico, e a última é simplesmente uma mesofase nemática composta de moléculas quirais[15], que exibe estrutura helicoidal.

Durante as décadas seguintes à classificação de Friedel, especialmente nos anos 50 e 60, uma variedade de diferentes mesofases esméticas foram descobertas, muitas delas pelo grupo alemão de cristais líquidos da Universidade de Halle, que tem uma longa tradição em pesquisa com cristais líquidos, desde Vorländer[16]. Foi nessa época que a nomenclatura que atribuía letras a diferentes mesofases foi primeiramente introduzida [74], no entanto, seu esquema não segue uma classificação sistemática, como ocorre com as estruturas de estado sólido, as mesofases eram nomeadas alfabeticamente conforme a ordem de sua descoberta. Esse procedimento, não obstante, trouxe confusão em um primeiro momento, pois cada grupo nomeava diferentes mesofases com a mesma letra ou as mesmas mesofases com outras letras. Muitos desses problemas foram resolvidos quando Sackmann e Demus propuseram sua regra de miscibilidade [75] para a identificação das mesofases líquido-

[15]Quiral é um termo usado em Química para definir objetos não sobreponíveis à sua própria imagem no espelho.

[16]Daniel Vorländer (11 de junho de 1867 - 8 de junho de 1941) foi um químico alemão que sintetizou a maioria dos cristais líquidos conhecidos até a sua aposentadoria, em 1935 [73].

cristalinas: se uma mesofase desconhecida é continuamente miscível com uma de referência sobre toda a faixa de concentração, então, elas são equivalentes; por outro lado, se elas não são miscíveis, nenhuma conclusão pode ser tirada. Isso implica que o diagrama de fases completo entre o componente desconhecido e o de referência seja determinado, o que demanda tempo, devido à preparação de um elevado número de misturas [54].

Uma confusão adicional sobre a nomenclatura das mesofases apareceu com a descoberta de várias classes de novos cristais líquidos quirais, a saber, as mesofases TGB (do inglês *twist grain boundary*, uma mesofase que possui uma torção no diretor) e as subfases esméticas C^*. Em vários artigos, a mesofase $TGBA^*$ foi chamada de SmA^*, com o asterisco (*) denotando uma estrutura helicoidal. Isso foi, de certo modo, equivocado, pois a distinção entre as mesofases SmA, composta de moléculas não-quirais, e SmA^*, composta de moléculas quirais, já era conhecida. Posteriormente, a partir da recomendação de Lagerwall [76], o uso do asterisco ficou reservado para uma mesofase composta de moléculas quirais, sem importar se a estrutura era helicoidal ou não. Apesar disso, por razões históricas, ainda nos referimos à mesofase "nemática quiral" com o nome de "colestérica". De novo, a notação N^* é usada sem considerar a helicidade da estrutura. Para se ter consistência, é necessário também que as mesofases que só aparecem em materiais quirais, como as mesofases azuis (ou *Blue Phases*), sejam referidas com asterisco, por exemplo, BP^*. Mesmo a fase isotrópica de moléculas quirais deve ser abreviada como Iso^* para distingui-la da isotrópica de moléculas não-quirais, pois a primeira mostra atividade óptica, enquanto que a última não [54].

Resumindo, hoje em dia, seguem-se as recomendações de nomenclatura para cristais líquidos da Sociedade Internacional de Cristais Líquidos (ILCS, em inglês) e da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, em inglês) [77], aqui resumida somente com as mesofases mais frequentemente observadas experimentalmente [54]:

- Mesofases cristalinas:
  - Cr para a mesofase cristalina (Cr_1, Cr_2, ... se várias modificações no cristal são observadas);
  - Cr^* para mesofases cristalinas compostas de moléculas quirais;

- Cristais 'macios' (com ordem posicional de longo alcance):
  - B, E, G, H, J, K, em vez da notação utilizada anteriormente SmB^{cryst}, SmE, SmG, ...;
  - B^*, E^*, G^*, H^*, J^*, K^* para as mesofases 'macias' cristalinas compostas de moléculas quirais;

- Cristais líquidos esméticos:
  - SmA, SmB, SmC, SmI, SmF para as mesofases esméticas não-quirais;
  - SmA^*, SmB^*, SmC^*, SmI^*, SmF^* para as mesofases esméticas quirais;

- Mesofase nemática:
  - A mesofase nemática será denotada como N e sua versão quiral como N^*, assim como para a mesofase colestérica;

- Fase isotrópica:
  - A fase isotrópica será denotada como Iso para a não-quiral e Iso^* para a constituída por moléculas quirais.

A seguir, veremos mais detalhes sobre as mesofases mais comuns em cristais líquidos: nemática, colestérica e esmética.

1.5.2 Mesofase nemática

A mesofase nemática representa a mesofase líquido-cristalina mais simples, possuindo menos ordem e maior simetria. Ela é obtida, geralmente, a partir das fases isotrópicas, ao diminuirmos a temperatura do material, causando uma transição de fase 'fracamente' de primeira ordem. Além do comportamento semelhante ao de um líquido (fluidez), a substância também exibe ordem orientacional de longo alcance em relação ao longo eixo molecular: as moléculas tendem a ficar parelelas, pelo menos localmente, em uma direção representada pelo vetor diretor $\vec{n}$, enquanto que os centros de massa das moléculas são isotropicamente distribuídos em todas as três dimensões. Em amostras volumosas, nas quais a influência dos limites de confinamento é desprezível, as moléculas estão, em média, alinhadas homogeneamente ao longo do que chamamos direção de "quebra de simetria" ou, também, eixo óptico do sistema (Fig. 1.12-a)). A mesofase nemática, podendo ser uniaxial ou biaxial opticamente (Fig. 1.12-b) e c)), pode, ainda, apresentar mesofases diferentes no caso uniaxial, como a calamítica ou discótica, já citadas anteriormente (Fig. 1.9). A Fig. 1.13 mostra uma típica textura *Schlieren* de uma mesofase nemática [54].

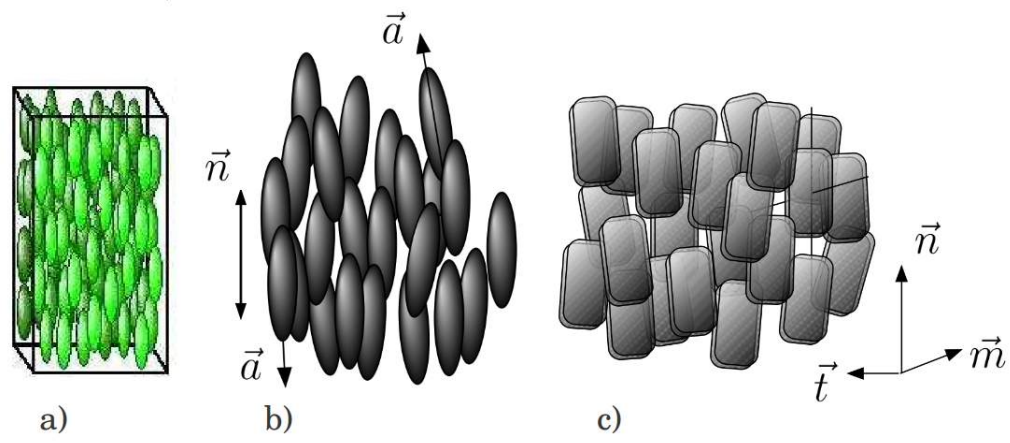

Figura 1.12: a) Mesofase nemática: esquema de uma amostra no volume [78]; b) Nemática uniaxial: Somente um diretor representado por $\vec{n}$, onde $\vec{a}$ representa o eixo molecular; c) Nemática biaxial: representada pelo diretor $\vec{n}$ e co-diretores $\vec{t}$ e $\vec{m}$ [24].

Convém ressaltar, aqui, que a primeira classificação de nemáticos uniaxiais liotrópicos foi proposta há cerca de quarenta anos [79]. Com base em experimentos de ressonância magnética nuclear e medidas de birrefringência óptica, dependendo, ainda, do sinal da anisotropia da susceptibilidade diamagnética ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ são as susceptibilidades paralela e perpendicular ao diretor das mesofases), os nemáticos liotrópicos foram classificados como tipo I e tipo II (a mesofase nemática biaxial (N_{Bx}) só foi observada em 1980 [64, 80]). Com relação ao tipo I, esses materiais tem $\Delta\chi > 0$, anisotropia óptica negativa ($n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$, onde $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ são os índices de refração paralelo e perpendicular ao diretor respectivamente) e, na presença de um campo magnético $\vec{B}$ intenso o suficiente, o diretor $\vec{n}$ se alinha paralelo ao campo. As mesofases tipo II, por sua vez, têm $\Delta\chi < 0$, anisotropia óptica positiva e, na presença de um campo magnético intenso, $\vec{n}$ se alinha perpendicularmente a $\vec{B}$. Tendo em vista que os longos eixos das caudas das moléculas anfifílicas tendem a se alinhar perpendicularmente ao campo magnético $\vec{B}$ aplicado e considerando a simetria macroscópica das fases, foi estabelecido [81], então, que as micelas têm a forma de cilindros e discos nas mesofases tipo I e tipo II respectivamente. Os padrões de raios-X dessas mesofases [82] conduziram à determinação das estruturas

espaciais recíprocas dos nemáticos uniaxiais. Os nomes nemática calamítica (N_C) e nemática discótica (N_D) foram propostos por Hendrikx e Charvolin, em 1981 [83], para as mesofases tipo I e tipo II respectivamente.

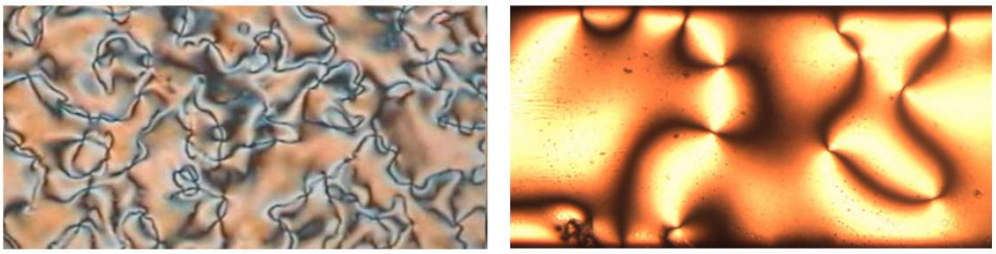

Figura 1.13: Texturas *Schlieren* da mesofase nemática sob condições de contornos planares: à esquerda, textura de um cristal líquido termotrópico [54], à direita, cristal líquido liotrópico (ampliada 50×, obtida pelo próprio autor deste trabalho).

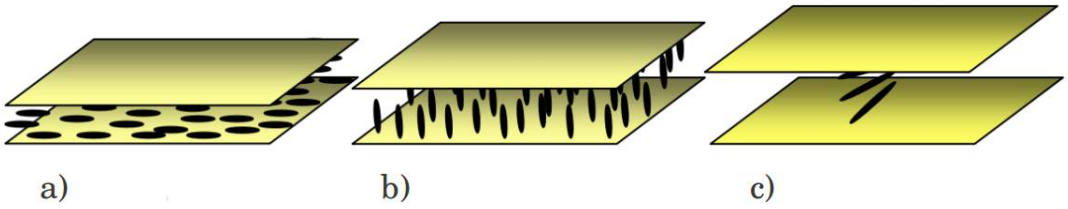

Figura 1.14: a) Tipos de alinhamento fundamentais que as moléculas assumem quando confinadas entre duas placas paralelas: a) planar uniforme; b) homeotrópica; c) planar helicoidal [70].

Como o cristal líquido é considerado uma matéria 'mole', a estrutura de uma fase pode ser influenciada fortemente por condições nas superfícies de confinamento (Fig. 1.14) ou por campos magnéticos/elétricos externos.

1.5.3 Mesofase colestérica

Na mesofase colestérica (Fig. 1.15), as moléculas/micelas ficam dispostas em planos torcidos em relação ao outro. No equilíbrio, elas espontaneamente se organizam em uma estrutura helicoidal com um comprimento P de "pitch" (passo)[17] que depende de diferentes parâmetros, como temperatura, pressão, concentração de moléculas quirais [84] e a anisotropia de forma das micelas no caso dos liotrópicos [85]. Cada um dos planos, que se sustentam perpendicularmente ao eixo da 'hélice', tem uma estrutura do tipo nemática, assim, a mesofase colestérica é termodinamicamente equivalente à nemática. Podemos obter a mesma estrutura colestérica confinando um material na mesofase nemática em uma célula com placas paralelas, que irá forçar diferentes orientações das moléculas vizinhas (Fig. 1.14-c)), ou, também, se doparmos um material na mesofase nemática com moléculas quirais [46].

A diferença básica entre as mesofases nemáticas torcidas e as colestéricas é que a deformação da torção gerada é formada espontaneamente na segunda, sendo que, na primeira, ela é forçada por superfícies de confinamento. A Fig. 1.16 mostra uma típica textura da mesofase colestérica com domínios que, posteriormente, coalescem e, eventualmente, a textura preenche completamente o campo de visão do microscópio.

[17] Geralmente, o comprimento P tem a mesma dimensão do comprimento de onda da luz visível.

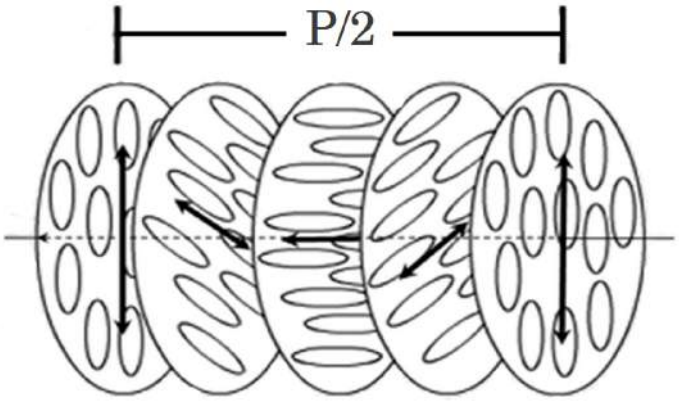

Figura 1.15: Estrutura esquemática da mesofase colestérica. As flechas pretas representam o diretor, que rotaciona perpendicularmente a um eixo de uma maneira helicoidal. As moléculas/micelas (representadas por elipsóides) podem assumir qualquer orientação, mas estão preferencialmente alinhadas com o diretor [86].

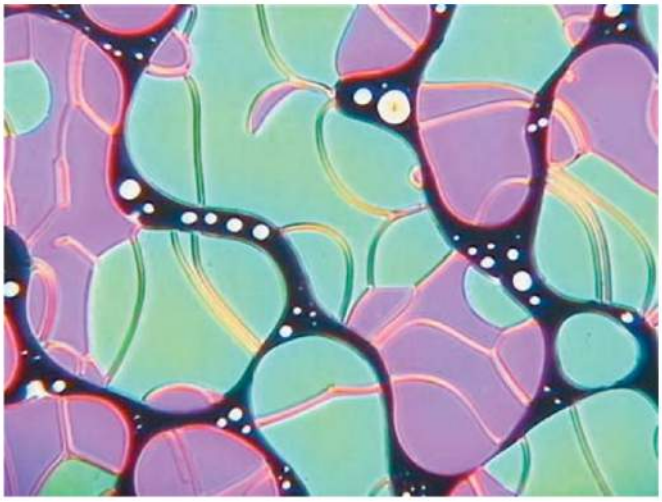

Figura 1.16: Textura de domínios colestéricos de uma mesofase com um longo passo ($P > 1\mu$m) separados por regiões isotrópicas (partes escuras). As diferentes cores correspondem a diferentes estados torcidos [54].

1.5.4 Mesofase esmética

As mesofases esméticas são caracterizadas por estruturas em camadas bem separadas (Fig. 1.17), devido, em parte, à ordem posicional de longo alcance que os esméticos possuem. Na maioria dos casos, os materiais que apresentam essa mesofase comportam-se tanto como sólidos na direção perpendicular às camadas, quanto fluidos na direção paralela a elas, assim, os esméticos podem ser vistos como fluidos empilhados bidimensionalmente,. Há vários tipos de mesofases esméticas, distinguidas principalmente pela ordem orientacional molecular/micelar nas camadas. Elas recebem a classificação A, B, C, ..., segundo a ordem cronológica de sua descoberta, conforme já visto.

Por exemplo, nas mesofases esméticas A (SmA), que são opticamente positivas e uniaxiais com o eixo óptico paralelo ao longo eixo molecular/micelar, as moléculas/micelas, em média, ficam paralelas umas em relação às outras e perpendiculares ao plano da camada (Fig. 1.17-a)). Nas camadas, cuja espessura é igual ao comprimento da molécula, o centro de massa das moléculas/micelas são ordenados aleatoriamente. Assim, os esméti-

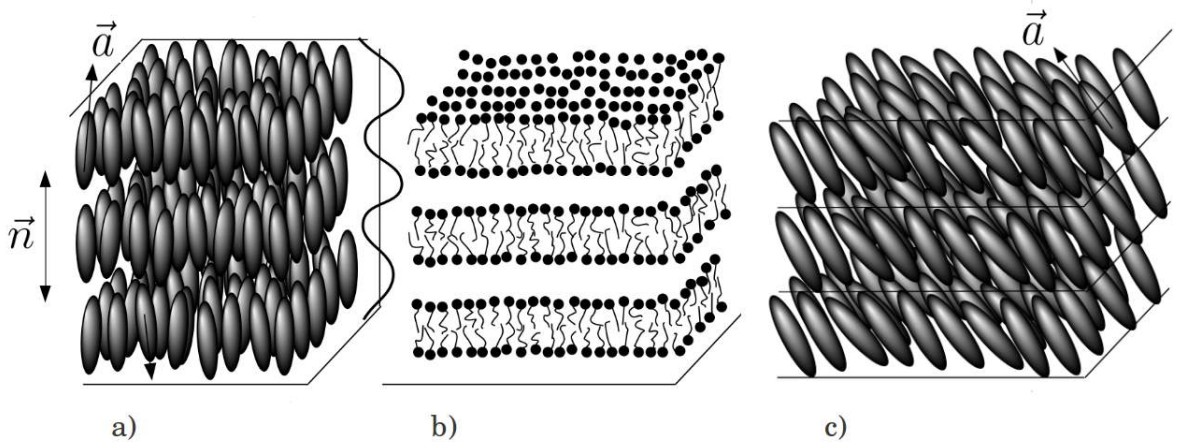

Figura 1.17: a) Mesofase esmética A termotrópica (as moléculas se organizam em camadas); b) Mesofase esmética liotrópica (também chamada de mesofase lamelar L_α) com bicamadas de moléculas anfifílicas separadas por água - a camada de água pode ser mais fina que as bicamadas; c) Mesofase esmética C (o eixo das moléculas em cada camada tem uma inclinação em relação à normal às camadas) [24].

cos A possuem ordem posicional unidimensional de 'quase' longo alcance e, nas camadas, as moléculas mostram uma mobilidade relativamente alta.

Já no esmético C (SmC), sua estrutura é muito parecida com a do esmético A, uma vez que as moléculas/micelas também se arranjam em camadas, embora seus longos eixos fiquem inclinados em relação aos planos das camadas (Fig. 1.17-c)). Para alguns desses materiais, o ângulo de inclinação é constante e, para outros, ele depende da temperatura; os centros de massa de suas moléculas são aleatoriamente ordenados e elas ficam livres para rotacionar em torno dos seus longos eixos. As mesofases SmC são opticamente biaxiais [24]. A Fig. 1.18 mostra típicas texturas das mesofases esmética A e C.

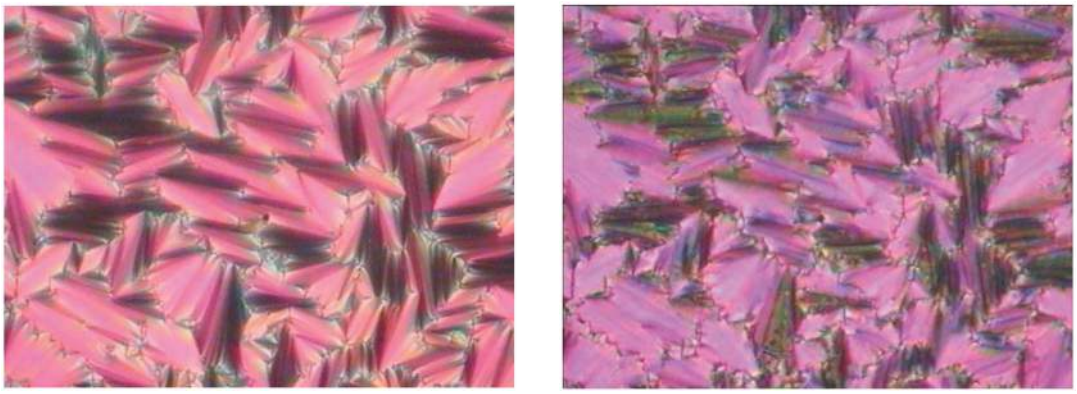

Figura 1.18: Texturas da mesofase esmética: à esquerda SmA e à direita SmC [54].

Tendo visto as principais características das mesofases líquido-cristalinas mais comuns, mostraremos, a seguir, algumas aplicações dos cristais líquidos.

1.6 Algumas aplicações dos cristais líquidos

Entre as várias aplicações que os cristais líquidos permitem realizar, a maioria delas faz parte do nosso cotidiano. No âmbito dos termotrópicos, suas aplicações se destacam na

alta tecnologia, que progride a cada dia, por exemplo: em mostradores digitais (*displays*), em janelas ópticas, em telas de computadores portáteis (*notebooks* e *netbooks*), em relógios, em televisores e em termômetros (Fig. 1.19) - nestes os cristais líquidos normalmente utilizados são os que apresentam a mesofase colestérica (Fig. 1.19-d)).

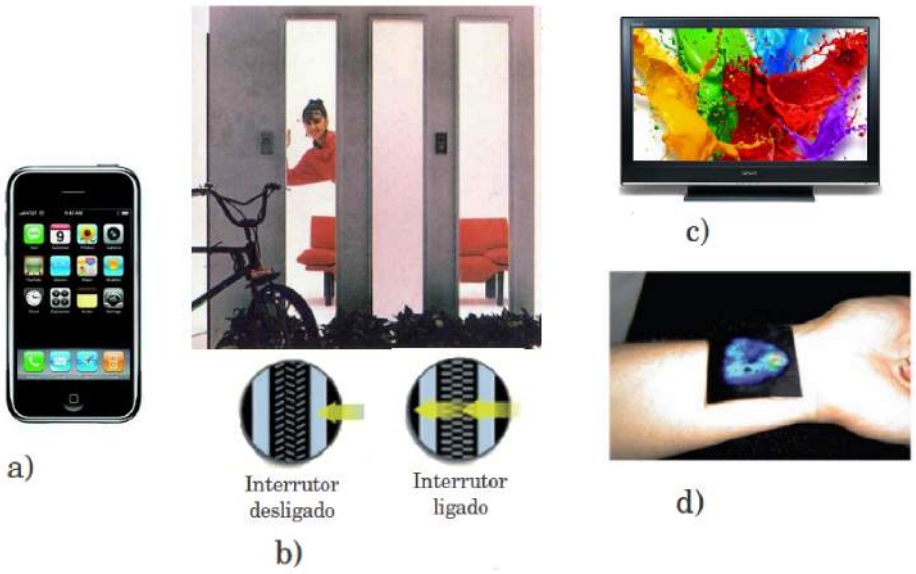

Figura 1.19: a) Telefone celular com *display* de cristal líquido [87]; b) Janelas ópticas [88]; c) Televisor com tela de cristal líquido [87]; d) Termômetro confeccionado com cristal líquido colestérico [89].

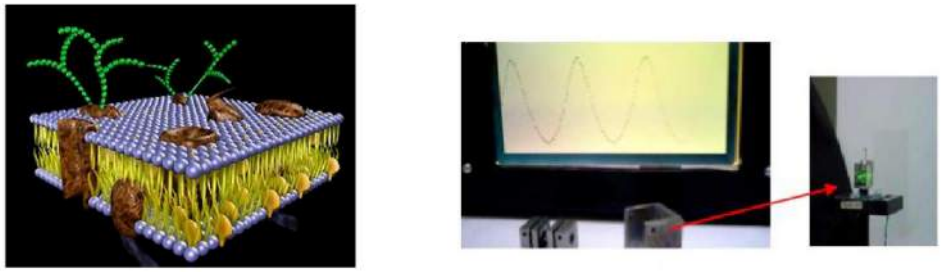

Figura 1.20: a) Membrana celular: analogia com a mesofase lamelar [72]; b) Foto do sensor de vibrações mecânicas [90].

No âmbito dos cristais líquidos liotrópicos, as aplicações são observadas em sistemas biológicos, como as membranas (Fig. 1.20-a)), e, também, em sensores de vibração [90] (Fig. 1.20-b)), como um dispositivo para monitorar o bombeamento de sangue em hemodiálises [91] e como um estetoscópio liotrópico [92]. Tais dispositivos se aproveitam do efeito de algumas mesofases liotrópicas apresentarem birrefringência sob a ação externa de um gradiente de velocidade [93–101].

Ainda, os liotrópicos são usados como administradores de fármacos [102] e em cosméticos (Fig. 1.21), sendo as moléculas anfifílicas os agentes modificadores utilizados, pois elas mudam a sensibilidade da pele humana em contato com os produtos. A estabilidade termodinâmica de um agregado molecular é um problema crucial para a preparação de novos produtos cosméticos [46]. Embora não exista muitos dispositivos comerciais que

tenham base em liotrópicos, suas propriedades físico-químicas têm uma interessante interface com a biologia, e o entendimento dessas propriedades tem sido relevante para a melhora em suas aplicações. A indústria de alimentos também se beneficia da pesquisa sobre misturas liotrópicas, o que é particularmente relevante no caso dos lipídios [103], que incluíram um novo campo de gastronomia molecular.

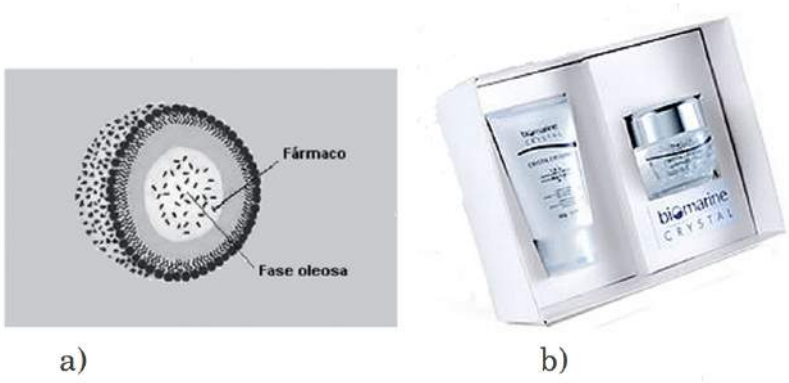

Figura 1.21: a) Administradores de fármacos como uma microemulsão [104]; b) Aplicação em cosméticos [105].

As estruturas formadas por moléculas anfifílicas no corpo humano, e os processos envolvendo as conexões com a água e outras moléculas polares e não-polares, são ingredientes essenciais para a existência da vida. Como alguns desses processos são fundamentais para a estabilidade das misturas liotrópicas, existe uma ampla interface entre pesquisa em liotrópicos e em ciências biológicas [46].

Outra aplicação muito interessante, agora sob o ponto de vista de pesquisa em ciência, é a utilização de um cristal líquido como um laboratório cosmológico [23, 28–30, 106]. Esse tipo de estudo foi motivado devido à grande semelhança, ainda que apenas visualmente, entre um sistema líquido-cristalino (Fig. 1.22-a)) e uma foto do telescópio espacial Hubble (Fig. 1.22-b)).

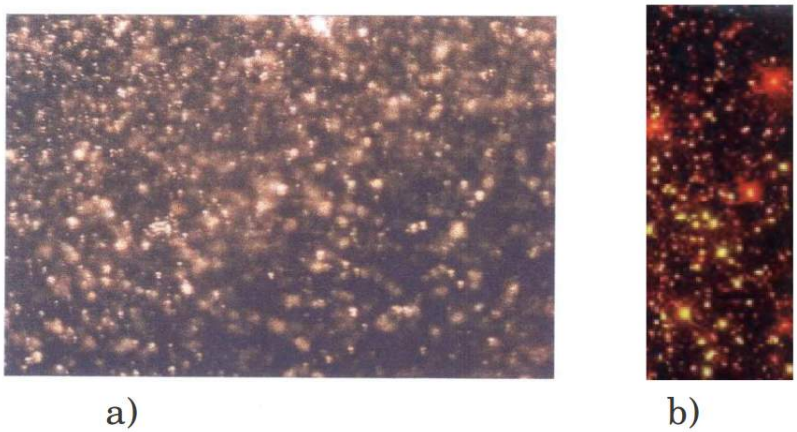

Figura 1.22: a) Foto de uma textura do cristal líquido liotrópico na mesofase lamelar, aumentada 100 vezes [99]; b) Foto obtida do telescópio espacial Hubble [107].

Vimos, portanto, que os materiais líquido-cristalinos são muito ricos em características que favorecem seu uso em muitas aplicações hoje em dia, assim, um entendimento mais abrangente do comportamento desse tipo de material torna-se muito importante. É

nesse sentido que se direciona este trabalho, que tem como principal objetivo investigar o comportamento de defeitos em meios líquido-cristalinos especificamente, restringindo-se ao estudo da dinâmica desses elementos, como a sua formação, após uma transição da fase isotrópica para a nemática calamítica, e a sua consequente evolução até uma eventual aniquilação, contribuindo para o processo de ordenamento do material.

Capítulo 2

Teoria dos cristais líquidos e dos defeitos topológicos

Apesar das diferenças quanto à natureza e ao processo de síntese dos liotrópicos em relação aos termotrópicos, que são os que mais aparecem na literatura relacionada a defeitos topológicos, as teorias que caracterizam os cristais líquidos vem sendo aplicadas a ambos, considerando apenas as propriedades de simetria macroscópicas que caracterizam as mesofases [30].

Para estudar defeitos em cristais líquidos na mesofase nemática, é preciso nos familiarizar com os campos contínuos que descrevem as estruturas nemáticas e os defeitos. Neste capítulo, cujo foco principal é a mesofase nemática calamítica, apresentaremos as propriedades intrínsecas dos cristais líquidos, como birrefringência e os parâmetros de ordem, bem como trataremos da teoria elástica do contínuo e sua aplicação na teoria de formação dos defeitos. Também apresentaremos o conceito de carga topológica e a teoria relacionada à dinâmica de aniquilação entre defeitos e antidefeitos, com estudos numéricos e experimentais realizados sobre este assunto. O fluxograma da Fig. 2.1 resume a estrutura deste capítulo.

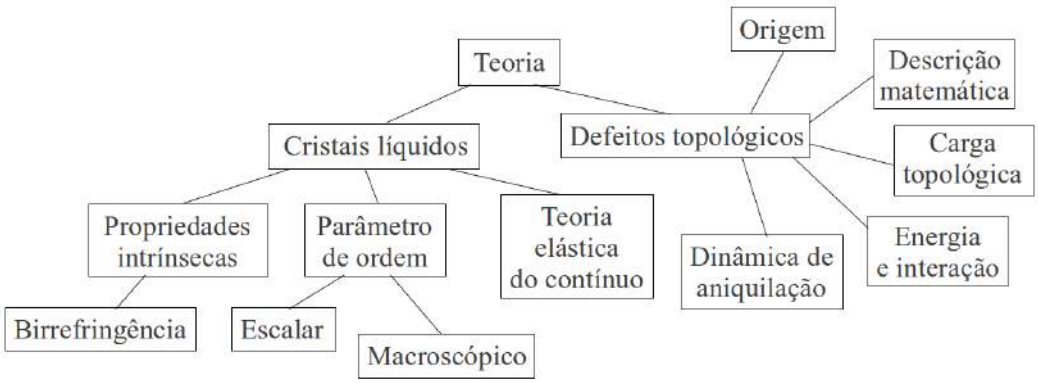

Figura 2.1: Fluxograma mostrando a estrutura do capítulo 2. Leitura da esquerda para a direita iniciando no quadro "Propriedades intrínsecas". Adaptado da Ref. [32].

2.1 Propriedades intrínsecas dos cristais líquidos

As substâncias com características líquido-cristalinas apresentam várias propriedades extraordinárias (mecânicas, elétricas e ópticas) que as tornam indispensáveis na vida diária de muitas pessoas, em razão da variedade de aplicações já citadas no capítulo 1.

Há uma variedade de mesofases com tais propriedades que podem exibir estruturas diferentes. Essa variabilidade de mesofases implica uma alta diversidade de fenômenos físicos que podem surgir. As propriedades básicas dos cristais líquidos são [66]: anisotropia de forma (anisometria) de seus constituintes (moléculas/micelas); e, pelo fato de suas moléculas/micelas serem polares (carregadas eletricamente), elas formam um dipolo elétrico na amostra. A anisometria conduz a uma importante propriedade que é a birrefringência óptica. Vejamos essa propriedade com um pouco mais de detalhe na subseção a seguir.

2.1.1 Birrefringência

Um líquido comum é isotrópico e seu índice de refração independe da direção de um feixe de luz incidente. O feixe é refratado de acordo com a lei de Snell da refração[1]. Em contraste, a vasta quantidade de materiais cristalinos são anisotrópicos, o que significa que os índices de refração deles depende da direção de propagação da luz. Essa é uma propriedade que é compartilhada pelos cristais líquidos.

A maioria das mesofases líquido-cristalinas são opticamente positivas, o que significa dizer que o índice de refração paralelo ao eixo óptico[2], $n_{\parallel}$, é maior do que o perpendicular a ele, $n_{\perp}$. O contrário define os materiais opticamente negativos. A situação é geralmente ilustrada pela indicatriz, um elipsóide com seus eixos longo e curto iguais a $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ para um meio positivo ou iguais a $n_{\perp}$ e $n_{\parallel}$ para um meio negativo, como mostra a Fig. 2.2 no caso de uma mesofase uniaxial.

Um feixe de luz incidente é dividido em dois componentes, um que segue a lei de Snell da refração, chamado de raio ordinário, e um que não segue a lei de Snell[3], raio extraordinário. Os dois feixes se propagam em diferentes direções, o que conduz às conhecidas imagens duplas, como é geralmente demonstrado com cristais de calcita (Fig. 2.3). Além disso, suas polarizações são perpendiculares entre si.

No caso dos cristais líquidos, os raios ordinário e extraordinário se propagam através do meio birrefringente com diferentes velocidades, pois eles experimentam diferentes índices de refração, n_o e n_e respectivamente. Isso gera uma diferença de fase δ, que é dada por [54]

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d, \tag{2.1}$$

em que λ é o comprimento de onda da luz no vácuo e d é a distância percorrida por ela no meio. Os índices de refração n_o e n_e são relacionados aos índices principais de refração

[1] A lei de Snell descreve a relação entre os ângulos de incidência e de refração, quando referindo-se à luz ou a outras ondas passando através de uma fronteira (interface) entre dois diferentes meios isotrópicos, tais como água e vidro:

$$n_1 \operatorname{sen}\theta_i = n_2 \operatorname{sen}\theta_r,$$

em que θ_i e θ_r são os ângulos de incidência e refração, respectivamente, e n_1 e n_2 os índices de refração dos dois meios.

[2] Nos cristais líquidos chamados uniaxiais, o seu único eixo óptico coincide com a direção do vetor diretor $\vec{n}$. Existem, também, substâncias líquido-cristalinas biaxiais, com dois eixos ópticos.

[3] Convém ressaltar que a lei de Snell é válida para meios isotrópicos.

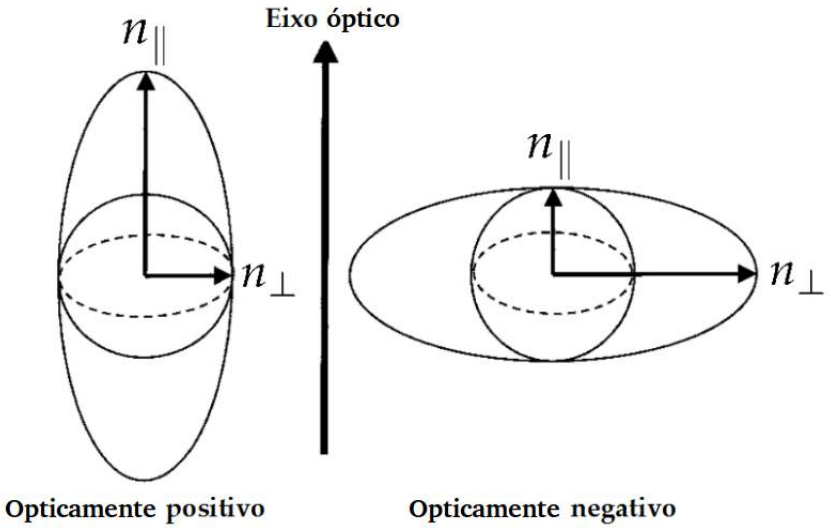

Figura 2.2: Ilustração da indicatriz de um material uniaxial opticamente positivo (esquerda) e um opticamente negativo (direita). Note que, mesmo que seja tentador, a forma da indicatriz não deve ser confundida com a forma alongada de uma molécula/micela de um cristal líquido [54].

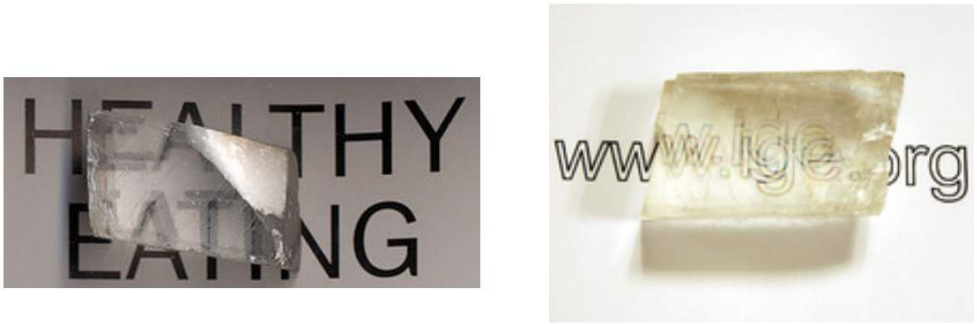

Figura 2.3: Exemplos da pedra de calcita apresentando o efeito da birrefringência ou dupla refração [108, 109].

$n_{\|}$ e $n_{\perp}$ através de (Apêndice B)

$$n_o = n_{\perp} \tag{2.2}$$

e

$$n_e = N(\phi) = \frac{n_{\|} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\|}^2 \cos^2\phi + n_{\perp}^2 \operatorname{sen}^2\phi}} \tag{2.3}$$

com ϕ sendo o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da luz. A construção para determinar os índices de refração está esquematicamente mostrada na Fig. 2.4 para um meio opticamente positivo. A indicatriz é cortada por um plano perpendicular à direção de propagação da luz exatamente no centro do elipsóide. Isso resulta em uma elipse com o eixo longo igual a n_e e com o eixo curto igual a n_o. As direções dos eixos longo e curto correspondem à polarização dos feixes extraordinário e ordinário respectivamente.

A birrefringência é quantificada através do $\Delta n = n_{\|} - n_{\perp}$. Note que $\Delta n = n_{\|} - n_{\perp} = n_e - n_o$ quando $\phi = \frac{\pi}{2}$. Para os cristais líquidos termotrópicos, ela é relativamente alta, da ordem de 10^{-1} [110], enquanto que, nos liotrópicos, é baixa, da ordem de 10^{-3} [110].

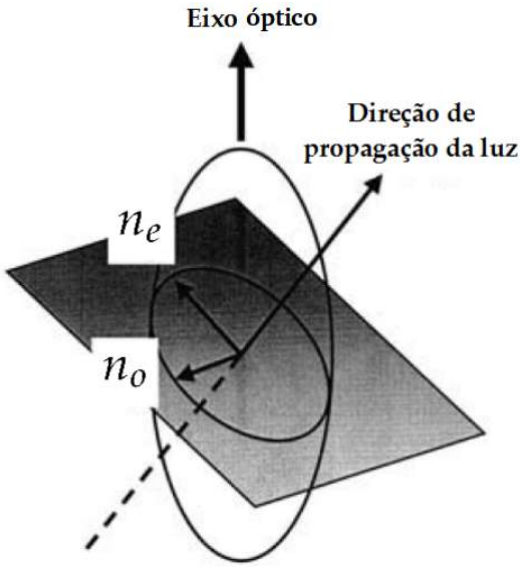

Figura 2.4: Ilustração esquemática para a determinação do índice de refração do feixe ordinário, n_o, e do feixe extraordinário, n_e, para uma direção arbitrária de propagação da luz em um meio opticamente uniaxial [54].

Na fase isotrópica, temos que Δn é nulo, pois essa fase não apresenta ordem posicional de longo alcance.

As mesofases líquido-cristalinas são bem adaptáveis para a observação experimental, por possuirem o aspecto de um líquido, e por ser possível limitá-las usando superfícies, como em um capilar de vidro. Ainda, sua estrutura pode ser influenciada fortemente por campos magnéticos ou elétricos externos. As escalas características e os tempos de resposta para perturbações induzidas localmente são acessíveis em experimentos convencionais, utilizando, por exemplo, somente um microscópio óptico e um controlador de temperatura. Em particular, várias medidas ópticas podem ser usadas, pois os cristais líquidos são transparentes e mostram uma anisotropia óptica fortemente ligada à anisotropia elétrica e/ou magnética.

A seguir, veremos um dos parâmetros físicos que permitem caracterizar a ordem molecular em uma amostra.

2.2 Parâmetro de ordem em cristais líquidos

Na seção 1.4, definimos o vetor diretor $\vec{n}$, que representa a direção média de orientação das moléculas que constituem uma amostra de cristal líquido. Esta definição nos conduz a novos parâmetros físicos que permitem caracterizar a amostra. Um deles é denominado parâmetro de ordem, sendo classificado em escalar (ou microscópico) e macroscópico. Vejamos cada um deles.

2.2.1 Parâmetro de ordem escalar

No caso da mesofase nemática, o parâmetro de ordem escalar, representado pela letra S, indica o grau de ordenamento molecular total. Para defini-lo, vamos utilizar uma representação em coordenadas polares e considerar que o eixo longo de uma molécula (em formato de bastão), designado por um vetor unitário $\vec{a}$, faz um ângulo θ com o diretor $\vec{n}$,

assumindo que este esteja apontando na direção espacial z (Fig. 2.5).

O estado de alinhamento das moléculas/micelas pode ser descrito por uma função distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$ dando a probabilidade de encontrar moléculas em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi$ que apontam em uma certa direção caracterizada por θ e ϕ. Agora, temos duas condições:

- a mesofase nemática tem simetria cilíndrica completa em torno de $\vec{n}$, logo $f(\theta, \phi)$ é independente de ϕ;
- os estados caracterizados pelas direções $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são equivalentes, ou seja, $f(\theta) = f(\pi - \theta)$.

A aparência geral da função distribuição é mostrada na Fig. 2.6. A função tem um alto valor em torno dos ângulos 0 ou π, isto é, para moléculas paralelas ao diretor $\vec{n}$, e baixos valores para ângulos de aproximadamente $\pi/2$.

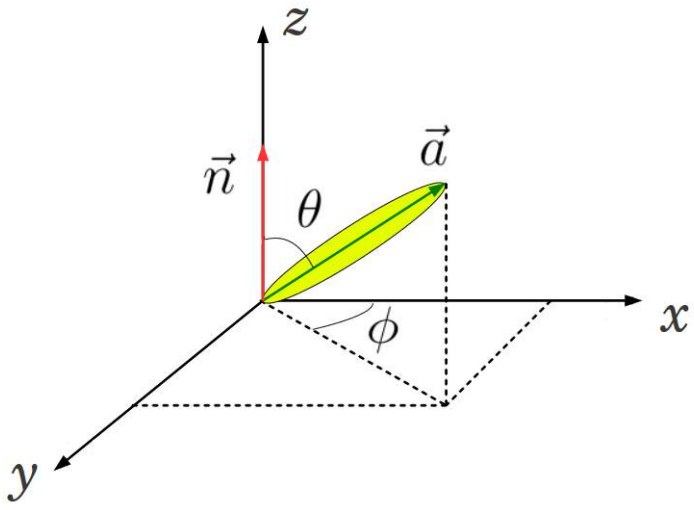

Figura 2.5: Representação do vetor unitário $\vec{a}$ em relação ao diretor $\vec{n}$ em coordenadas polares.

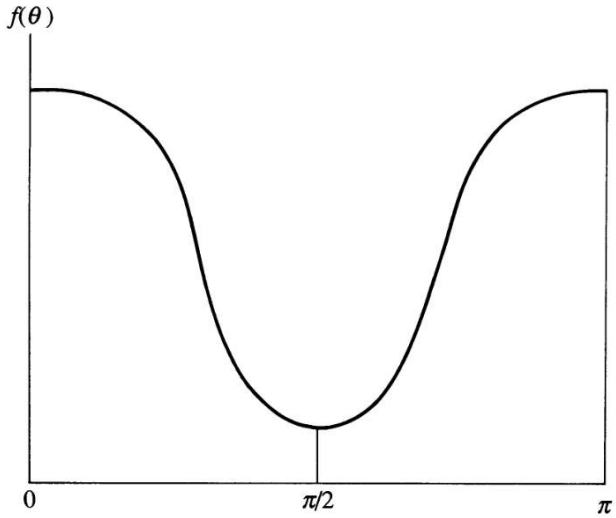

Figura 2.6: Perfil da função distribuição para um sistema de bastões na mesofase nemática [1].

Agora, queremos caracterizar o alinhamento das moléculas não através da função inteira, mas, preferivelmente por meio de um parâmetro numérico. A primeira ideia seria usar a média

$$\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \langle \cos\theta \rangle = \frac{\int f(\theta) \cos\theta d\Omega}{\int f(\theta) d\Omega}. \tag{2.4}$$

É interessante que o parâmetro de ordem escalar seja 0 na fase isotrópica e 1 na mesofase perfeitamente ordenada. Dessa forma, para a fase isotrópica, como mostrada na Fig. 2.7-b), temos que $f(\theta)$ é uma constante c e, assim,

$$\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} c \cos\theta \,\mathrm{sen}\,\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} c \,\mathrm{sen}\,\theta d\theta} = 0. \tag{2.5}$$

Na mesofase perfeitamente ordenada, como mostrada na Fig. 2.7-d), temos que $\theta = 0$ ou π, e os resultados de $\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle$ para esses dois valores devem ser equivalentes. No entanto, temos que $\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \langle \cos 0 \rangle = 1$, enquanto que $\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \langle \cos\pi \rangle = -1$. Então, devemos procurar outra alternativa. Por exemplo, podemos usar a quantidade $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle$, que é uma medida da dispersão de $\vec{a}$ em torno de $\vec{n}$. Para a mesofase completamente ordenada, $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = 1$, tanto para $\theta = 0$ ou π. Por outro lado, na fase isotrópica, temos

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = \langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \mathrm{sen}\,\theta \cos^2\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \mathrm{sen}\,\theta d\theta} = \frac{1}{3}. \tag{2.6}$$

Embora o resultado para a fase isotrópica não seja nulo, esses resultados permitem introduzir um parâmetro de ordem escalar na forma

$$S = \frac{3}{2}\left[\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3}\right] = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos\theta) \rangle, \tag{2.7}$$

que se anula na fase isotrópica[4]. Esse parâmetro de ordem escalar (Eq. (2.7)) foi primeiro introduzido em 1942, por Tsvetkov [111].

É interessante observar que o parâmetro de ordem pode ser positivo ou negativo [53] e, de fato, dois parâmetros de ordem com o mesmo valor absoluto, mas diferentes sinais, correspondem a diferentes estados. Quando as moléculas ficam em um plano, mas estão aleatoriamente orientadas nele, como mostrado na Fig. 2.7-a), a função distribuição é $f(\theta) = \delta(\theta - \pi/2)$, em que $\delta(\theta - \pi/2) = \infty$ quando $\theta = \pi/2$, e $\delta(\theta - \pi/2) = 0$ quando $\theta \neq \pi/2$, portanto, o parâmetro de ordem é $S = \frac{1}{2}(3\cos^2(\pi/2) - 1) = -1/2$. Nesse caso, a direção média das moléculas não é bem definida. A Fig. 2.7-c) mostra o estado com a função de distribuição $f(\theta) = (35/16)[\cos^4\theta + (1/35)]$, onde o parâmetro de ordem é $S = 1/2$.

2.2.2 Parâmetro de ordem macroscópico

Podemos definir, também, um parâmetro de ordem macroscópico. Essa quantidade é um tensor de ordem dois, com simetria quadrupolar, contendo todos os elementos de simetria da mesofase nemática. O uso de um tensor desse tipo é justificado porque os

[4] O parâmetro de ordem escalar é definido pela média estatística do segundo polinômio de Legendre, porque $P_2(\cos\theta) = \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}$.

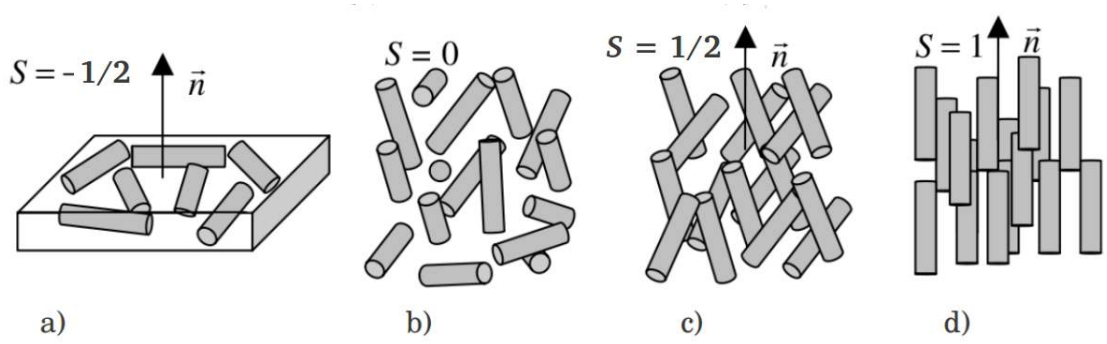

Figura 2.7: Diagrama esquemático mostrando os estados com diferentes parâmetros de ordem orientacional [53].

parâmetros físicos (mensuráveis) dos materiais nemáticos são descritos por meio desses tensores. Dessa maneira, as quantidades físicas da mesofase nemática, que podem ser medidas no laboratório, são proporcionais a esse parâmetro de ordem macroscópico. Alguns exemplos de um tensor de ordem dois são a anisotropia dielétrica, o coeficiente de difusão e a mobilidade iônica. Assim, o parâmetro de ordem macroscópico é assumido como sendo uma grandeza anisotrópica Q, de elementos Q_{ij}, caracterizando o ordenamento macroscópico do material, tal que $Q = 0$ para a mesofase simétrica (isotrópica) e $Q \neq 0$ para as mesofases menos simétricas (a nemática, por exemplo), como foi feito para o parâmetro de ordem escalar. Essa grandeza é um objeto que pode ser representado por uma matriz quadrada (no nosso caso, uma matriz 3×3). De fato, ela é um tensor cartesiano de ordem dois, com traço zero, simétrico, tal como um tensor de quadrupolo em eletrodinâmica clássica [112].

Não sabemos a forma matemática dos Q_{ij}. No entanto, como visto, o tensor Q deve conter os elementos de simetria da mesofase nemática, podendo ser decomposto em termos dos elementos dessa simetria. Na prática, isso pode ser feito através de combinações de produtos apropriados das componentes do diretor $\vec{n}$, do delta de Kronecker, δ_{ij}, e do tensor antissimétrico de Levi-Civita, ϵ_{ijk}, ou seja[5],

$$Q_{ij} = q_1 n_i n_j + q_2 \delta_{ij} + q_3 n_k \epsilon_{ijk}, \tag{2.8}$$

em que q_1, q_2 e q_3 são escalares desconhecidos.

Entretanto, a mesofase nemática exige que $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ descrevam situações fisicamente idênticas e essa propriedade é responsável pela simetria de Q_{ij}, ou seja, $Q_{ij} = Q_{ji}$. Essa igualdade não é satisfeita por ϵ_{ijk}, que é antissimétrico por construção. Dessa forma, fixa-se $q_3 = 0$. Outra exigência é que o traço de Q_{ij} deve ser nulo ($Q_{ii} = 0$), assim, temos

$$Q_{ii} = q_1 + 3q_2 = 0 \quad \rightarrow \quad q_2 = -\frac{1}{3} q_1, \tag{2.9}$$

logo o parâmetro de ordem macroscópico pode ser escrito como

$$Q_{ij} = q_1 \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \tag{2.10}$$

[5]Aqui, utilizaremos a convenção da soma sobre índices repetidos de Einstein. Na época de Einstein, quando seus artigos eram encaminhados para publicação nas revistas, os cálculos tomavam muito espaço nas páginas. Então, ele e os editores entraram em um acordo em relação à notação utilizada para reduzir a extensão das contas.

Note que Q_{ij} tem valores entre 0 (fase isotrópica) e 1 (mesofase nemática perfeitamente ordenada), e que ele foi derivado sem qualquer suposição sobre a rigidez molecular. Q_{ij} é a quantidade válida do parâmetro de ordem para qualquer cristal líquido nemático.

Podemos questionar se há alguma relação entre os parâmetros Q_{ij} e S. De fato, nas mesofases nemáticas, essas duas medidas da ordem de longo alcance são relacionadas através da anisotropia diamagnética [113], sendo que a relação entre elas pode ser obtida por meio de ressonância magnética nuclear e, então, a forma usual do parâmetro de ordem macroscópico pode ser dada por

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \tag{2.11}$$

O parâmetro de ordem Q está diretamente relacionado aos tipos de transições de fase. Quando Q variar de acordo com a temperatura e ocorrer uma descontinuidade, a transição é dita de primeira ordem (Fig. 2.8-a)), quando não houver descontinuidade, a transição é de segunda ordem (Fig. 2.8-b)) [114].

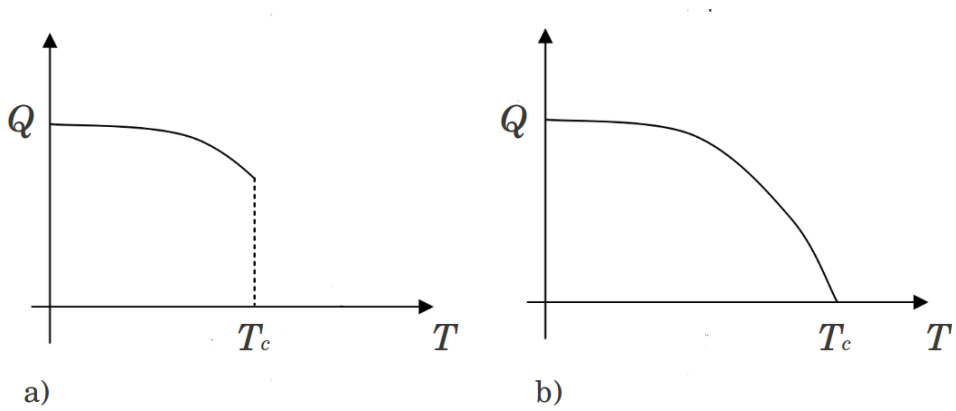

Figura 2.8: Figura esquemática de transições de fase de: a) primeira ordem e b) segunda ordem [100, 114].

Mesmo que os cristais líquidos mantenham determinado ordenamento molecular, o alinhamento das moléculas (representado pelo diretor $\vec{n}$) como um todo, em uma mesofase anisométrica, não é uniforme. Se essa não-uniformidade do diretor for pequena podemos introduzir uma teoria contínua, que será apresentada na seção seguinte, desprezando a escala microscópica, em que o cristal líquido é tratado como um meio contínuo. Isso é possível porque as escalas de comprimento relacionadas às distorções no meio nemático são superiores às dimensões moleculares e a energia dessas distorções é muito menor que a de interação entre as moléculas. Essa teoria, primeiramente desenvolvida por Oseen [20] e Zocher [51] e depois por Frank [21], descreve a densidade de energia livre elástica em um cristal líquido, uma grandeza que depende diretamente do vetor diretor, e será o assunto da próxima seção.

2.3 Teoria elástica do contínuo e densidade de energia livre elástica

Para construir uma densidade de energia livre elástica na ausência de campos externos, podemos considerar o caso mais simples em que a ordem nemática é caracterizada por um

parâmetro de ordem S espacialmente constante e bastante alto, próximo à unidade. Além disso, podemos considerar, também, que as deformações espaciais presentes no sistema aparecem de variações locais do diretor. Por um lado, se $\vec{n}$ independe da posição, então, o meio nemático não será distorcido. Por outro lado, se considerarmos que $\vec{n} = \vec{n}(\vec{r})$, o meio nemático, então, pode ser distorcido. Neste caso, as derivadas parciais das componentes do diretor podem ser diferentes de zero [1, 106, 115], isto é:

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \neq 0. \tag{2.12}$$

As derivadas na Eq. (2.12) podem ser grandes, mas a teoria elástica não vale nesse regime. No entanto, graças às condições físicas dos nemáticos, podemos considerar tais derivadas pequenas[6] de tal forma que elas possam ser expandidas em série de potências de $n_{i,j}$ em torno de um estado de referência em que $n_{i,j} = 0$. Assim, o primeiro termo dessa série, dependente de S e da temperatura, é uma constante denominada energia da parte uniforme, portanto, independente das distorções (estado de referência $\mathcal{F}_0$). Quando as distorções estão presentes, a densidade de energia livre elástica tem que conter outros termos que levam isso em conta. Se, por simplicidade, assumirmos que a densidade de energia elástica possa ser caracterizada pelas primeiras derivadas parciais das componentes do diretor, então, podemos concebê-la na forma

$$\mathcal{F}_d = \mathcal{F}_d(n_{i,j}). \tag{2.13}$$

Mais precisamente, podemos escrever:

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_d &= \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + \ldots \\
\mathcal{F}_d &= \mathcal{F}_0 + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{i,j}}\right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial n_{i,j}\partial n_{k,l}}\right)_0 n_{i,j}n_{k,l} + \ldots \\
\mathcal{F}_d &\approx \mathcal{F}_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} \geq \mathcal{F}_0.
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Na Eq. (2.14), foram introduzidos os tensores elásticos

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

com o índice 0 para indicar que as derivadas são calculadas no estado de referência, isto é, no estado não-deformado. Os tensores elásticos L_{ij} e K_{ijkl} não são conhecidos, mas podem ser escritos em função dos elementos da simetria da mesofase nemática. Em termos práticos, podemos escrever esses tensores como combinações de produtos apropriados das componentes de $\vec{n}$, do delta de Kronecker, δ_{ij}, e do tensor antissimétrico de Levi-Civita, ϵ_{ijk}, como foi feito para o parâmetro de ordem macroscópico. No caso do tensor de segunda ordem L_{ij}, podemos escrever

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \epsilon_{ijk},$$

em que L_i são escalares desconhecidos.

Ao substituirmos os dois primeiros termos de L_{ij} na Eq. (2.14), encontraremos problemas, pois esses dois termos violam a condição de indistinguibilidade entre os estados

[6] O que equivale admitir que as distorções são pequenas ao longo de uma distância da ordem das dimensões micelares/moleculares.

$\vec{n}$ e $-\vec{n}$. Assim, para que essa simetria seja satisfeita, devemos impor que $L_1 = L_2 = 0$. Resta-nos, então, o último termo, que fornece, para a energia livre, uma contribuição linear, na primeira derivada do diretor, na seguinte forma:

$$\mathcal{F}_1 = L_{ij} n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -L_3 \left(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} \right). \tag{2.15}$$

Consideremos, agora, o tensor de quarta ordem $K_{ijkl} = K_{klij}$. Um tensor como esse tem oitenta e uma componentes e pode ser decomposto de maneira semelhante àquela empregada na decomposição de L_{ij}, ou seja:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= k_1 n_i n_j n_k n_l + k_2' n_i n_j \delta_{kl} + k_2'' n_k n_l \delta_{ij} + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + k_4' n_i n_l \delta_{jk} + k_4'' n_j n_k \delta_{kl} + \\ &+ k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned}$$

Aqui, introduzimos dez coeficientes desconhecidos para os dez termos possíveis. Contudo, verificamos que os coeficientes denotados com uma ou duas linhas ($'$) estão multiplicando termos que dão a mesma contribuição em vista da simetria. Em outras palavras, poderíamos ter escrito:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} &= k_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) + \\ &+ k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \tag{2.16}$$

Diferentemente do que foi feito na decomposição de L_{ij}, para o K_{ijkl}, o tensor de Levi-Civita não foi empregado, porque ele gera contribuições que violam a simetria $\vec{n} \equiv -\vec{n}$.

Ao fazermos uso da Eq. (2.16), vemos que K_{ijkl} é, em princípio, caracterizado por oito números. Entretanto, considerando que $\vec{n} \cdot \vec{n} = n_i n_i = 1$, os termos que têm a forma $n_i n_{i,j}$ se anulam, pois $n_i n_{i,j} = \frac{1}{2} \frac{\partial (n_i n_i)}{\partial n_j} = 0$. Assim, quando substituímos (2.16) em (2.14), descobrimos que $k_i = 0$ para $i = 1, 2, 3, 4$. Então, as quantidades restantes são:

$$\begin{aligned} k_5 n_j n_l \delta_{ik} &= k_5 \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2, \\ k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= k_6 \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2, \\ k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} &= k_7 n_{k,j} n_{k,j}, \\ k_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} &= k_8 n_{l,j} n_{j,l}. \end{aligned}$$

Desse modo, a densidade de energia elástica apresenta uma contribuição quadrática na primeira derivada, descrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_2 &= \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \\ &= \frac{1}{2} \left[k_5 \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 + k_6 \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + k_7 n_{k,j} n_{k,j} + k_8 n_{l,j} n_{j,l} \right]. \end{aligned} \tag{2.17}$$

Ao escrever que

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

e que

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

podemos reescrever a Eq. (2.17) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_2 &= \frac{1}{2}(k_6+k_7+k_8)\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2+\frac{1}{2}k_7\left(\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2+\frac{1}{2}(k_5+k_7)\left(\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2- \\ &\quad -(k_7+k_8)\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{n}\vec{\nabla}\cdot\vec{n}+\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right). \qquad (2.18)\end{aligned}$$

Usualmente, a Eq. (2.18) é reescrita, ainda, usando as definições

$$k_6+k_7+k_8=K_{11},\quad k_7=K_{22},\quad k_5+k_7=K_{33},\quad k_8=K_{24},$$

e assume a forma

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_2 &= \frac{1}{2}K_{11}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2+\frac{1}{2}K_{22}\left(\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2+\frac{1}{2}K_{33}\left(\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2 \\ &\quad -(K_{22}+K_{24})\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{n}\vec{\nabla}\cdot\vec{n}+\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right). \qquad (2.19)\end{aligned}$$

A Eq. (2.19) é a expressão para a densidade de energia elástica de um cristal líquido deformado, proposta por Frank em 1958 [21]. As quantidades K_{11}, K_{22}, K_{33} e $(K_{22}+K_{24})$ são conhecidas como constantes elásticas de *splay* (divergência ou afunilamento), de *twist* (torção), de *bend* (flexão) e de *saddle-splay* (divergência de sela) respectivamente.

Ao substituirmos as Eqs. (2.15) e (2.19) na (2.14), obtemos a densidade de energia elástica dada por

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_d &= -L_3\left(\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)+\frac{1}{2}K_{11}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2+\frac{1}{2}K_{22}\left(\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2+ \\ &\quad +\frac{1}{2}K_{33}\left(\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2-(K_{22}+K_{24})\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{n}\vec{\nabla}\cdot\vec{n}+\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right), \qquad (2.20)\end{aligned}$$

em que o termo que representa o estado não-distorcido foi desprezado, pois esse estado não é de nosso interesse aqui.

No caso em que $\vec{\nabla}\cdot\vec{n}=0$ e $\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}=0$, a minimização da Eq. (2.20) é expressa por

$$\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}=\frac{L_3}{K_{22}},$$

o que significa que, se $L_3\neq 0$, o estado fundamental não é o distorcido. A essa situação correspondem os cristais líquidos colestéricos, ou seja, como estamos tratando de nemáticos, usaremos $L_3=0$.

O último termo na Eq. (2.20) é um termo de divergência que pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{F}_{24}=-(K_{22}+K_{24})\vec{\nabla}\cdot(\vec{n}\vec{\nabla}\cdot\vec{n}+\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n})=\vec{\nabla}\cdot\vec{T}_{24}, \qquad (2.21)$$

com

$$\vec{T}_{24}=-(K_{22}+K_{24})(\vec{n}\vec{\nabla}\cdot\vec{n}+\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}). \qquad (2.22)$$

Se considerarmos uma amostra nemática típica de volume V, confinada por uma superfície S, o teorema da divergência (ou teorema de Gauss) afirma que:

$$\int_V\vec{\nabla}\cdot\vec{T}_{24}dV=\oint_S\vec{T}_{24}\cdot\hat{k}dS, \qquad (2.23)$$

em que $\hat{k}$ é a normal em relação à superfície S. Isso implica que $\mathcal{F}_{24}$ gera somente uma contribuição de superfície, e a constante elástica K_{24} é uma constante elástica "tipo-superfície".

Então, quando estamos tratando do volume (ou *bulk*) do material, essa contribuição não deve ser considerada. Dessa forma, a densidade de energia elástica, proporcional ao quadrado das derivadas espaciais do diretor, depende somente de três constantes elásticas, K_{11}, K_{22} e K_{33}, que são análogas às constantes elásticas de um sistema massa-mola[7]. Entretanto, no nosso caso, elas representam a dificuldade de torcer o vetor diretor do cristal líquido, como ilustra a Fig. 2.9. Em geral, essas grandezas, além de serem positivas e dependentes da temperatura, têm dimensão de energia por unidade de comprimento. A ordem de magnitude delas é de 10^{-6} *dynas* tanto para os termotrópicos [24] quanto para os liotrópicos [116].

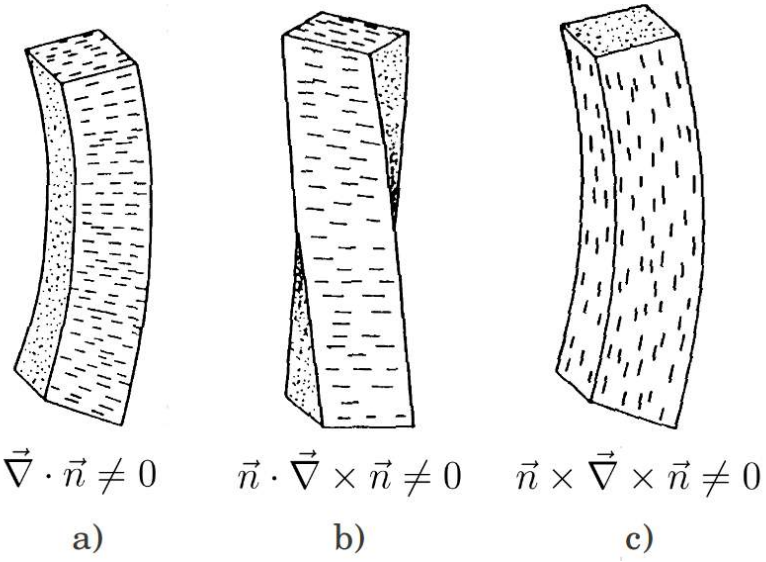

Figura 2.9: Tipos de deformações do vetor diretor $\vec{n}$ associadas às constantes elásticas: a) K_{11} (*splay*), b) K_{22} (*twist*), e c) K_{33} (*bend*) [117].

A partir de agora, utilizaremos a densidade de energia livre elástica escrita somente com as contribuições convenientes aos nossos estudos, dada por

$$\mathcal{F}_d = \frac{1}{2}K_{11}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left(\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{33}\left(\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2. \tag{2.24}$$

As distorções do diretor no meio nemático causam um aumento na energia livre. Portanto, um material com distorções tenderá a uma configuração que minimiza essa energia, que é maior do que a do estado não-distorcido (Eq. (2.14)). A configuração de mínima energia pode conduzir à presença de defeitos topológicos diretamente relacionados à disposição do vetor diretor no material. Na verdade, a presença de defeitos em um cristal líquido já é, de certa forma, sugerida pelo termo $\vec{\nabla}\cdot\vec{n}$ na densidade de energia livre elástica. Na próxima seção, veremos como essa energia é minimizada e como a configuração de $\vec{n}$ no meio nemático com defeitos topológicos se apresenta.

[7]Note que a densidade de energia livre elástica para cristais líquidos tem forma semelhante à energia potencial elástica de um sistema massa-mola, com uma constante elástica (além do fator 1/2) multiplicando um termo dependente da posição elevado ao quadrado.

2.4 Defeitos topológicos

Além da variação das configurações do vetor diretor, uma típica amostra de cristal líquido contém muitos pontos nos quais $\vec{n}$ não está definido, devido às deformações elásticas presentes. Teoricamente, essas regiões podem ser pontos ou linhas em que o parâmetro de ordem e, consequentemente, o vetor diretor mudam descontinuamente. Neste trabalho, objetivamos estudar a dinâmica dessas regiões, mais conhecidas como defeitos topológicos. Vejamos, então, primeiramente sobre a formação dos defeitos.

2.4.1 Formação dos defeitos

Os defeitos, de uma forma geral, podem surgir por diferentes razões, sejam elas topológicas [24], energéticas ou dinâmicas. No caso dos cristais líquidos, eles são formados energeticamente (com aplicação de um campo externo) [10, 11] ou, na maioria dos casos, dinamicamente (sem aplicação de campo) [14, 15, 23, 29, 30, 106].

Um exemplo evidente de defeitos gerados dinamicamente é representado por uma mudança na temperatura, ocasionando, assim, a transição da fase isotrópica (Fig. 2.10-a)) para a nemática (transição "fracamente" de primeira ordem), sem aplicação de campo externo. Se a mudança na temperatura é muito rápida, devido à causalidade, isto é, à velocidade finita de propagação da informação, diferentes direções de quebra de simetria[8] aparecem em diferentes regiões do sistema nemático. Consequentemente, uma estrutura com vários domínios, que possuem diferentes orientações do diretor, é formada (Fig. 2.10-b)), sendo que essas orientações dos diferentes domínios são provocadas por flutuações térmicas. Muitos defeitos são formados nas paredes desses domínios (Figs. 2.10-c) e 2.10-d)) e, com o tempo, a concentração deles diminui de modo a reduzir a energia livre do sistema ou, mais precisamente, o sistema vai se desenvolvendo para um estado sem defeitos, obedecendo à lei de conservação de carga topológica, que será discutida na seção 2.4.3. Antes disso, vamos ver como os defeitos são descritos através da energia livre elástica de Frank.

2.4.2 Descrição matemática da configuração de $\vec{n}$ ao redor de um defeito

Para estudar os defeitos na orientação do diretor $\vec{n}$, vamos nos restringir ao plano que contém os eixos x-y e considerar que o defeito em questão esteja situado na origem desse plano (Fig. 2.11). Em cada ponto do plano, o diretor tem uma específica orientação[9], dada pelo ângulo θ, medido no sentido anti-horário a partir do eixo x. Além disso, θ é uma função de x e y, ou seja, $\theta = \theta(x, y)$. Então, temos que as componentes do diretor são

$$n_x = \cos[\theta(x, y)], \quad n_y = \text{sen}[\theta(x, y)], \quad n_z = 0. \tag{2.25}$$

Outra aproximação que pode ser feita, agora em relação à expressão da densidade de energia livre elástica, é a de constante única, ou seja, $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Essa

[8] O surgimento de defeitos, muitas vezes, é atribuído a uma quebra de simetria, como acontece em uma transição da fase isotrópica para a nemática, na qual o sistema passa de uma fase altamente simétrica (isotrópica) para uma menos simétrica (nemática).

[9] Em nossa figura, para torná-la mais didática, representamos um aglomerado molecular/micelar por apenas uma molécula/micela.

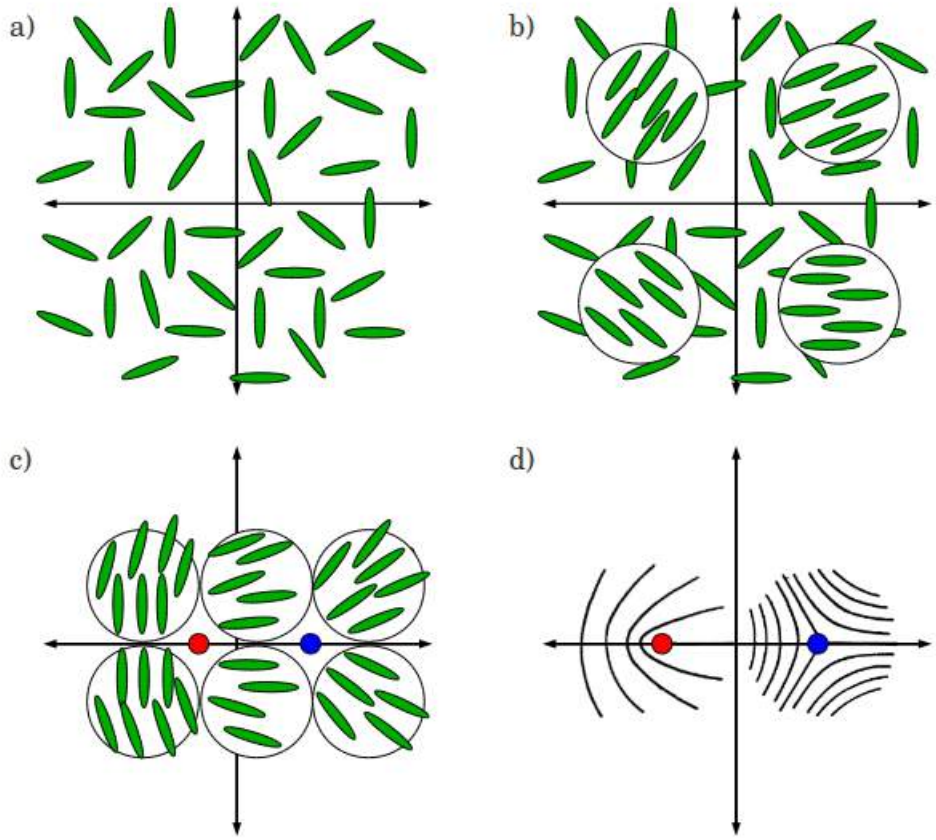

Figura 2.10: Representação esquemática da formação de defeitos: a) sistema na fase isotrópica; b) sistema após a transição de fase (quebra de simetria); c) situação em que os defeitos começam a se formar na junção dos domínios; d) por fim, representação dos defeitos formados. Figura adaptada da Ref. [106].

aproximação é razoável devido às constantes elásticas serem da mesma ordem de grandeza [119–121]. Desse modo, a Eq. (2.24) pode ser reescrita como

$$\mathcal{F}_d = \frac{K}{2}\left[\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2 + \left(\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2 + \left(\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2\right], \tag{2.26}$$

e, a partir da (2.25), cada termo da equação acima é dado por

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}\cdot\vec{n} &= -\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\theta}{\partial x} + \cos\theta\frac{\partial\theta}{\partial y},\\
\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n} &= 0,\\
\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n} &= \left(\operatorname{sen}\theta\cos\theta\frac{\partial\theta}{\partial x} + \operatorname{sen}^2\theta\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)\hat{\imath} - \left(\cos^2\theta\frac{\partial\theta}{\partial x} + \operatorname{sen}\theta\cos\theta\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)\hat{\jmath}.
\end{aligned}$$

Utilizando esses resultados, obtemos a expressão:

$$\mathcal{F}_d = \frac{K}{2}\left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2\right] = \frac{K}{2}|\vec{\nabla}\theta|^2. \tag{2.27}$$

A configuração do diretor ao redor de um defeito deve possuir uma forma que minimize a densidade de energia livre elástica. Um modo de obter essa configuração, ou seja,

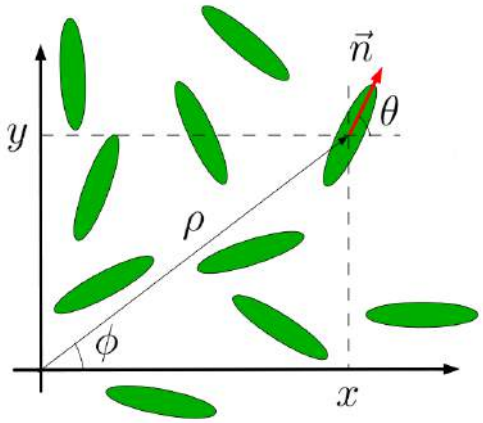

Figura 2.11: Uso de coordenadas polares para especificar a representação da configuração do diretor ao redor de um defeito que atravessa o plano x-y na origem [118]. Figura adaptada da Ref. [106].

encontrar uma função $\theta(x, y)$ que minimize $\mathcal{F}_d$, é aplicar a equação de Euler-Lagrange na Eq. (2.27),

$$\frac{\partial \mathcal{F}_d}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathcal{F}_d}{\partial \theta'_x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \mathcal{F}_d}{\partial \theta'_y}\right) = 0, \tag{2.28}$$

em que

$$\theta'_x = \frac{\partial \theta}{\partial x}; \quad \theta'_y = \frac{\partial \theta}{\partial y}.$$

Substituindo (2.27) na (2.28), obtemos

$$0 - \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \nabla^2_{x,y}\theta = 0, \tag{2.29}$$

que é a equação de Laplace em duas dimensões.

Então, devemos, agora, resolver a Eq. (2.29) para encontrarmos a função $\theta(x, y)$ que nos permite visualizar como o diretor está disposto ao redor de um defeito. Porém, devido à simetria do nosso sistema, é conveniente reescrever a Eq. (2.29) em coordenadas polares (ρ, θ) como segue

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial \theta}{\partial \rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 \theta}{\partial \phi^2} = 0, \tag{2.30}$$

em que

$$\begin{aligned} x &= \rho \cos\phi; & y &= \rho \operatorname{sen}\phi; \\ \rho &= \sqrt{x^2 + y^2}; & \phi &= \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right). \end{aligned}$$

Utilizando o método de separação de variáveis, encontramos que uma das possíveis soluções para a Eq. (2.30), chamada de defeito axial, é dada por $\theta(\phi) = m\phi + \theta_0$, sendo m e θ_0 constantes. Uma restrição sobre a função $\theta(\phi)$ é que ela deve mudar somente para múltiplos de π quando ϕ é acrescido de 2π, pois os estados $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são equivalentes. Assim, a constante m deve ser um múltiplo de $\pm 1/2$, dando a forma final da solução como

$$\theta(\phi) = m\phi + \theta_0; \quad m = \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \ldots \tag{2.31}$$

A constante m pode ser entendida como o "enrolamento" do vetor diretor $\vec{n}$ em torno do defeito. Aqui, vale observar que m representa um defeito único e específico, mas isso não impede que o sistema possa assumir outras diferentes configurações singulares em outros pontos da mesma amostra. Na Fig. 2.12, temos algumas dessas configurações do diretor ao redor do defeito (No Apêndice A, será mostrado como construir essas configurações) e, na Fig. 2.13, uma representação em 3D dos defeitos tipo $m = \pm 1/2$. Por conveniência, os defeitos tipo ponto são caracterizados por valores de m inteiros, isto é, $m = \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \ldots$. Já os defeitos tipo corda, valores de m semi-inteiros são permitidos, isto é, $m = \pm 1/2,\ \pm 3/2,\ \ldots$.

A distribuição dos defeitos em uma amostra não é estática e defeitos com valores de m opostos podem se aniquilar - assunto que será tratado detalhadamente adiante. Convencionalmente, nos referimos a eles como defeitos (m positivo) e antidefeitos (m negativo). A aniquilação dos defeitos pode ser vista como uma consequência da lei de 'conservação de carga topológica', a qual veremos a seguir na seção 2.4.3.

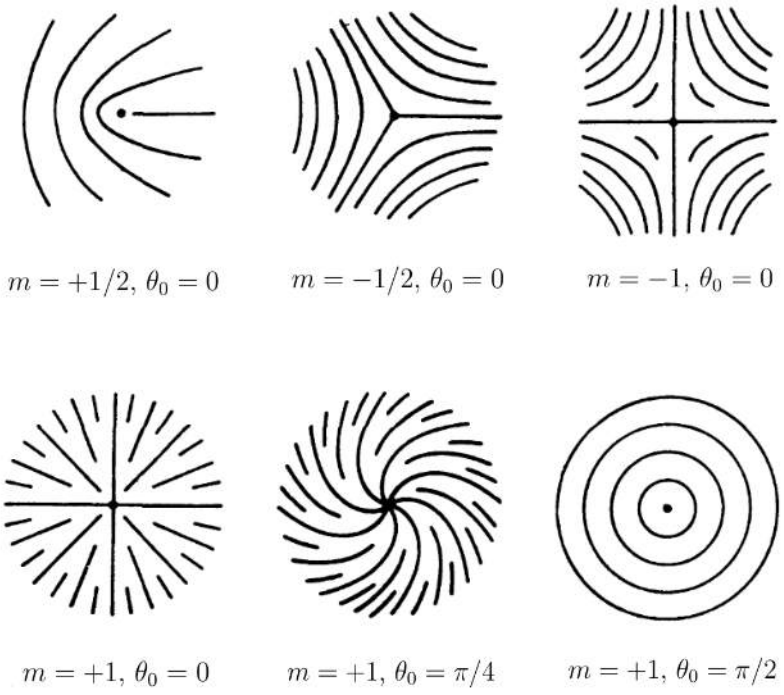

Figura 2.12: Algumas configurações do vetor diretor em torno de um defeito axial [2].

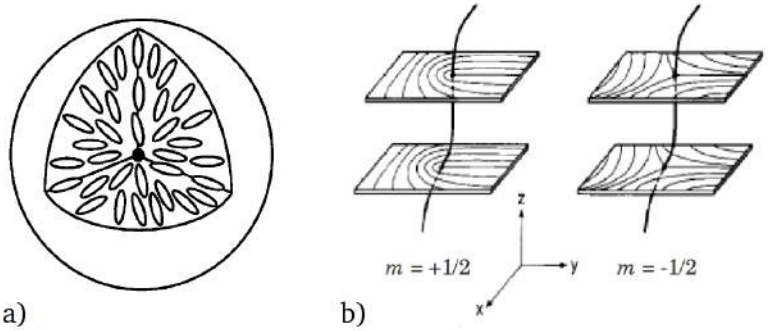

Figura 2.13: Representação em três dimensões dos defeitos com: a) $m = +1$ [122]; e b) $m = \pm 1/2$ [123].

2.4.3 Conservação da carga topológica

De acordo com o teorema de Noether[10]: "Para cada simetria temos, correspondente, uma lei de conservação e vice-versa" [125]. Atribuímos a conservação da carga topológica à simetria de gauge[11], ou seja, a carga topólogica q é uma grandeza que deve ser conservada em um sistema fechado [24]. Assim, em geral, devemos obter uma formação de grupos de defeitos de várias intensidades (m), com o sinal positivo (+) para os defeitos e negativo (-) para os antidefeitos, obedecendo à seguinte relação:

$$\sum_{q_i} q_i = 0, \tag{2.32}$$

em que a soma é calculada para todos os defeitos presentes na amostra. Assim, o número de defeitos (+) e antidefeitos (-) será aproximadamente igual em uma região particular do sistema.

Geralmente, por conveniência matemática, assume-se que o valor de m ($\pm 1/2, \pm 1$ etc.) represente a carga topológica de um defeito, ou seja, um defeito tipo corda tem carga $q = +1/2$, ao passo que um antidefeito tipo corda apresenta carga topológica $q = -1/2$. De modo análogo, defeitos tipo ponto têm carga ± 1.

As cargas topológicas desempenham, também, um papel chave na estabilidade dos defeitos, que é garantida pela sua conservação (Eq. (2.32)). A lei de conservação de tal carga, análoga às de conservação da carga elétrica e de outras quantidades físicas, regulam a criação e a aniquilação dos defeitos, bem como suas transformações mútuas.

Na próxima subseção, vamos calcular a energia e a força relacionadas somente à presença[12] de defeitos em um material líquido-cristalino na mesofase nemática.

2.4.4 Energia e interação dos defeitos

A densidade de energia elástica de um defeito topológico pode ser obtida a partir da energia livre elástica por unidade de volume (Eq. (2.27)), reescrevendo-a em coordenadas polares, obtendo a seguinte forma:

$$\mathcal{F}_d = \frac{1}{2} K \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right)^2 + \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \phi} \right)^2 \right]. \tag{2.33}$$

Substituindo a Eq. (2.31) na Eq. (2.33), temos

$$\mathcal{F}_d = \frac{1}{2} K \frac{m^2}{\rho^2}, \tag{2.34}$$

que é a energia livre por unidade de volume para um defeito representado por um ponto em duas dimensões [118].

[10] Emmy Noether, 1915. O enunciado formal afirma que quantidades físicas conservadas podem advir da invariância no sistema. Por exemplo, a invariância de sistemas físicos, no que diz respeito à homogeneidade do espaço, implica, naturalmente, a conservação da quantidade de movimento ou momento linear, assim como a isotropia espacial implica a conservação do momento angular e a homogeneidade do tempo, a conservação de energia [124].

[11] Em física, a invariância de gauge (também chamada de simetria de gauge) é a propriedade de uma teoria de campos na qual diferentes configurações dos campos fundamentais - os quais não são diretamente observáveis - resultam em quantidades observáveis idênticas [126].

[12] A força relacionada ao movimento dos defeitos, ou seja, a força de atrito viscoso, será tratada posteriormente.

A Eq. (2.34) nos permite dizer que a densidade de energia livre elástica de um defeito é proporcional ao quadrado do valor m e que ela diverge no centro ou núcleo do defeito[13] ($\rho \to 0$). Esse resultado nos mostra que é energeticamente preferível que um certo sistema líquido-cristalino assuma defeitos com os menores valores de m possíveis. Essa afirmação interessante pode ser visualizada experimentalmente [30], por exemplo, em cristais líquidos liotrópicos aparecem, em uma região da amostra, mais defeitos do tipo $\pm 1/2$ do que do tipo ± 1. No caso dos termotrópicos, o sistema assume, em geral, uma configuração com defeitos do tipo ± 1 [13, 28, 127, 128].

Ainda, utilizando a simetria polar, se integrarmos a Eq. (2.34) sobre uma área circular de raio ρ_{max}, podemos obter a energia livre elástica $\mathcal{T}$ associada à presença de um defeito na amostra. Assim, temos

$$\mathcal{T} = \int_{R_c}^{\rho_{max}} \frac{1}{2} K \frac{m^2}{\rho^2} 2\pi\rho d\rho. \tag{2.35}$$

Aqui, definimos na integral um limite inferior R_c, representando o raio do núcleo do defeito, e também um limite superior ρ_{max}, que pode ser dado ou pela distância entre um defeito e as paredes do porta-amostra, ou pela distância de um defeito em relação a outros defeitos que se formam no material - seja qual for a menor [129]. Assim, a Eq. (2.35) fica

$$\mathcal{T} = \pi K m^2 \ln\left(\frac{\rho_{max}}{R_c}\right), \tag{2.36}$$

ou seja, $\mathcal{T}$ é proporcional à constante elástica única K. O fator logarítmico na Eq. (2.36) é tipicamente de ordem 10, e $\mathcal{T} \sim 10 - 30K$.

A Eq. (2.36) não inclui as contribuições da região interna do núcleo do defeito (ou seja, quando $\rho < R_c$). Essas contribuições são difíceis de se calcular com precisão, mas podemos considerar que elas são da ordem de $U/R_c \sim K$, em que U é a energia de ligação molecular. Assim, elas podem ser adicionadas na Eq. (2.36) por meio de uma pequena mudança no argumento do termo logarítmico [1].

O próximo passo é calcular a energia de dois defeitos, 1 e 2 (Fig. 2.14), com valores de m opostos, que estão em um mesmo plano e separados por uma distância D. Como os defeitos são caracterizados por m e $-m$ respectivamente, o ângulo θ, definindo a direção do diretor, ainda obedece à Eq. (2.31) e pode ser tomado na forma

$$\theta = m(\phi_1 - \phi_2) + cte, \tag{2.37}$$

em que ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos azimutais relativos aos dois defeitos (ver Fig. 2.14). Para integrar a densidade de energia elástica (Eq. (2.27)), é conveniente assegurar que θ ou $\phi_1 - \phi_2$ seja uma função de valor único. Para fazer isso, devemos introduzir um corte de 1 a 2: se cruzarmos o corte por baixo (seguindo o caminho C' na Fig. 2.14), diminuimos $\phi_1 - \phi_2$ por 2π; por outro lado, se seguirmos um círculo grande, circundando ambos os defeitos e que não passa pelo corte (caminho C na Fig. 2.14), recuperamos o mesmo valor de $\phi_1 - \phi_2$ depois de uma volta. A energia elástica (Eq. (2.27)) pode, então, ser integrada por partes, fazendo uso da Primeira Identidade de Green[14]

$$\frac{1}{2} K \int (\vec{\nabla}\theta)^2 d\vec{r} = -\frac{1}{2} K \int \theta \nabla^2 \theta d\vec{r} + \frac{1}{2} K \oint \theta \vec{\nabla}\theta \cdot d\vec{\sigma}. \tag{2.38}$$

[13] A região conhecida como núcleo do defeito tem a ordem de grandeza de 10^{-8}m [2].

[14] $\int (\phi \nabla^2 \psi + \vec{\nabla}\phi \cdot \vec{\nabla}\psi) d\vec{r} = \int \phi \hat{n} \cdot \vec{\nabla}\psi da$. Em nosso caso, $\hat{n} \cdot da = d\vec{\sigma}$ e $\psi = \phi = \theta$.

A primeira integral no lado direito é zero, pois $\nabla^2\theta = 0$. A segunda integral é tomada em uma região muito próxima ao corte, pois estamos interessados somente na contribuição referente à energia devido à interação isolada dos defeitos, em outras palavras, temos que, a uma distância R muito grande, esse termo é da ordem de $R(1/R)^2$, que tende a zero [1]. Exatamente no corte, θ exibe uma descontinuidade, $\{\theta\} = 2\pi m$, e ambos os vetores $d\vec{\sigma}$ e $\vec{\nabla}\theta$ são paralelos ao eixo y. Nessa região, também temos que

$$|\vec{\nabla}\theta| = \frac{m}{\rho_1} + \frac{m}{\rho_2} = m\left\{\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{D-\rho_1}\right\}. \tag{2.39}$$

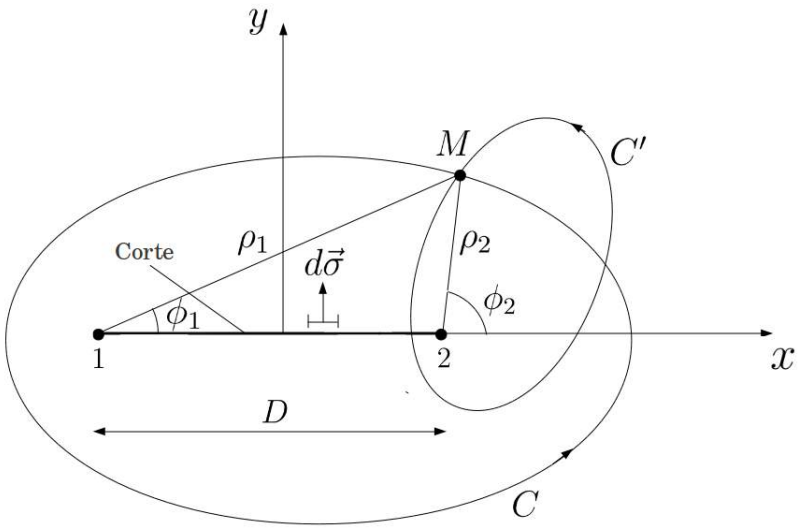

Figura 2.14: Configuração com dois defeitos, 1 e 2, de sinais opostos $\pm m$. Se o ponto de observação M faz um circuito fechado C sem cruzar o trecho 'Corte', o ângulo θ que define o diretor fica inalterado. Se o circuito C' cruza o corte, θ muda por ângulo π em cada volta. Na aproximação da constante única, $\theta = (\phi_1 - \phi_2)/2$ [1].

Assim, a energia de distorção (por unidade de comprimento dos defeitos) é reduzida à

$$\mathcal{F}_{12} = \frac{K}{2}\int_a^{D-a}\{\theta\}m\left\{\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{D-\rho_1}\right\}d\rho_1, \tag{2.40}$$

onde foi introduzido, novamente, um limite apropriado para o raio do núcleo do defeito. Isso nos conduz a [1]

$$\mathcal{F}_{12} = 2\pi K m^2 \ln\left(\frac{D}{R_c}\right). \tag{2.41}$$

Vemos que a energia aumenta logaritmicamente com o aumento de D. A força de interação entre dois defeitos de intensidades opostas, definida como $-\frac{\partial\mathcal{F}_{12}}{\partial D}$, é atrativa e dada por [1]

$$F_a = -\frac{\partial\mathcal{F}_{12}}{\partial D} = -\frac{2\pi K m^2}{D}. \tag{2.42}$$

Essa força é muito importante para a dinâmica de aniquilação dos defeitos, que será discutida a seguir.

2.5 Dinâmica de aniquilação dos defeitos topológicos

Existe um interesse considerável na dinâmica dos defeitos produzidos devido a uma transição de fase com quebra de simetria, que, no nosso caso, é representada por uma transição do tipo isotrópico-nemática [14, 15, 130]. Quando o sistema sofre esse tipo de transição, na qual ele passa de um estado com alta temperatura e desordenado para um de baixa temperatura e ordenado, a simetria contínua da fase desordenada é quebrada em uma simetria da fase ordenada [131]. Os defeitos gerados devido a essa transição são visualizados como pontos em uma configuração bidimensional, como foi observado no cristal líquido liotrópico utilizado neste trabalho.

Teoricamente, como indicado na referência [15], usando análise dimensional para sistemas em duas dimensões com defeitos topológicos, Lifschitz [132] apontou que a lei de potência para defeitos em aniquilação tem uma dependência do tipo $t^{1/2}$, em que t é o tempo restante[15] para a aniquilação. Mais recentemente, em meados dos anos 1990, foram obtidas equações para a separação D entre um defeito e um antidefeito como uma função de t. Isso foi feito partindo da equação de movimento para um par defeito-antidefeito isolado, que é obtida ao igualarmos as forças atrativa e de atrito que agem sobre cada defeito. A força atrativa, basicamente dada por $F_a \propto -\frac{1}{D}$, foi obtida na Eq. (2.42), e a força de atrito, devido a viscosidade do meio, foi assumida, em um primeiro momento, como simplesmente proporcional à velocidade do defeito [12], $F_{at} \propto v$, em que $v = \frac{1}{2}\frac{dD}{dt}$. Dessa forma, temos

$$
\begin{aligned}
-\frac{1}{D} = \frac{1}{2}\frac{dD}{dt} \quad &\rightarrow \quad -2dt = DdD \quad \rightarrow \\
-2\int_{t_0}^{t'} dt'' = \int_0^D D'dD' \quad &\rightarrow \quad -2(t'-t_0) = \frac{D^2}{2} \quad \rightarrow \\
D^2 \quad = \quad 4(t_0 - t') \quad &= \quad 4t
\end{aligned}
$$

ou, ainda,

$$
D(t) \propto t^{1/2}. \tag{2.43}
$$

Outro comportamento para $D(t)$ mais lento do que $t^{1/2}$ pode ser obtido considerando correções para as forças citadas acima, como em um trabalho feito por Yurke e co-autores em 1993 [14], no qual foi considerada a força de atração da mesma forma que a Eq. (2.42) e a força de atrito com uma correção logarítmica. Esta foi introduzida em 1988 por Pleiner [133], em cujo trabalho ele considerou um cristal líquido na mesofase esmética-C[16]. A mesofase esmética-C, como visto na subseção 1.5.4, apresenta as moléculas/micelas dispostas em camadas, tendo um alinhamento molecular médio dado pelo diretor $\vec{n}$, inclinado em relação à direção normal das camadas com um ângulo de equilíbrio θ_E [1]. Esses sistemas formam, facilmente, filmes suspensos de espessura β bem pequena [134], nos quais a projeção de $\vec{n}$ no plano do filme define um campo vetorial bidimensional $\vec{c}(x, y)$, que pode ser completamente descrito por sua orientação azimutal escalar $\phi_c(x, y)$ (Fig. 2.15). Basicamente, o que Pleiner fez foi considerar as equações hidro e nematodinâmicas

[15] O termo 'restante' significa que a contagem do tempo é feita de trás para frente, ou seja, o tempo $t_0 = 0$ representa o fim da aniquilação.

[16] Apesar de, neste trabalho, estudarmos defeitos na mesofase nemática, se considerarmos que não existe diferença significativa entre os dois parâmetros de alinhamento $\vec{n}$ e $\vec{c}$ das mesofases nemática e esmética-C respectivamente, o que é uma aproximação razoável, as equações dinâmicas de cada sistema ficam isomórficas [133].

para o campo vetorial do diretor e os movimentos determinístico e difusivo de um defeito isolado. Desse modo, considerando um defeito com um núcleo de raio R_c, foi desenvolvida uma equação de movimento para a coordenada $\vec{r}(t)$ desse núcleo.

Essa equação é exatamente a equação de Langevin[17] para uma única partícula [136]:

$$m_{eff}\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \Gamma\frac{d\vec{r}}{dt} + C\vec{r} = m_{eff}\vec{\xi}(t). \tag{2.44}$$

Aqui, de acordo com Pleiner [133], m_{eff} representa uma espécie de massa efetiva do defeito, $\Gamma = v/F_{at}$ é a mobilidade do defeito (velocidade por unidade de força de atrito) e $\vec{\xi}(t)$ é uma força estocástica que descreve a influência de todos os graus de liberdade microscópicos sobre a variável macroscópica $\vec{r}$. A grandeza m_{eff} aparece a partir da energia cinética associada com a mudança de θ_E conforme o defeito se move, e Γ surge devido à reorientação do co-diretor $\vec{c}$. Devido ao movimento do defeito, as moléculas se reorientam continuamente no campo ϕ_c.

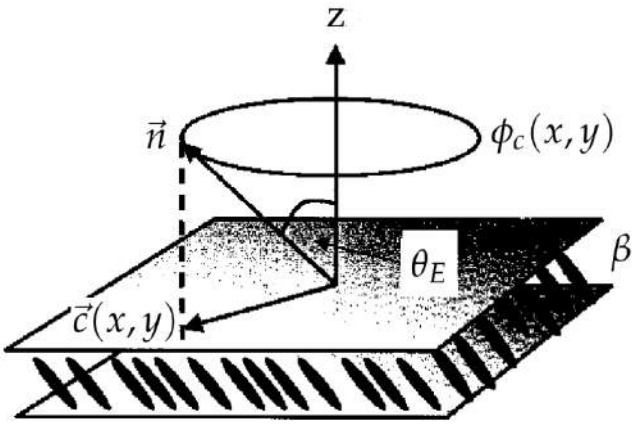

Figura 2.15: Definição do co-diretor $\vec{c}$ da mesofase esmética-C [54].

O parâmetro que nos interessa é justamente a mobilidade do defeito, pois ela está relacionada diretamente à força de atrito que age sobre ele. A mobilidade é obtida através da integração da energia local dissipada [136]. Considerando que a velocidade $\vec{v}$ do defeito aponta na mesma direção que seu deslocamento $\vec{r}$, essa energia é dada por

$$\gamma\left(\frac{d\phi_c}{dt}\right)^2 = \gamma_n\beta[\mathrm{sen}^2\,\theta_E]\left(\frac{\vec{v}\cdot\vec{r}}{r^2}\right)^2 = \gamma_n\beta[\mathrm{sen}^2\,\theta_E]v^2\frac{1}{r^2}, \tag{2.45}$$

em que $\gamma = \gamma_n\beta[\mathrm{sen}^2\,\theta_E]$ é a viscosidade nemática bidimensional efetiva e γ_n é a viscosidade nemática em três dimensões. A integral é feita sobre uma área circular de raio R, correspondente ao tamanho do defeito. Assim, ficamos com

$$2\pi\int_{R_c}^{R}\gamma_n\beta[\mathrm{sen}^2\,\theta_E]\frac{v^2}{r}dr = 2\pi v^2\gamma_n\beta[\mathrm{sen}^2\,\theta_E]\ln\left(\frac{R}{R_c}\right). \tag{2.46}$$

Agora, basta equacionarmos esse resultado a v^2/Γ [136] para obtermos

$$\begin{aligned}\frac{v^2}{\Gamma} &= 2\pi v^2\gamma_n\beta[\mathrm{sen}^2\,\theta_E]\ln\left(\frac{R}{R_c}\right)\\ \frac{1}{\Gamma} &= 2\pi\gamma\ln\left(\frac{R}{R_c}\right).\end{aligned} \tag{2.47}$$

[17] A equação de Langevin é uma equação diferencial estocástica que descreve o movimento Browniano de uma partícula na presença de um potencial [135].

Então, da definição de mobilidade, $\Gamma = v/F_{at}$, encontramos a força de atrito

$$F_{at} = \frac{v}{\Gamma} = 2\pi\gamma \ln\left(\frac{R}{R_c}\right) v = \mu \ln\left(\frac{R}{R_c}\right) v \tag{2.48}$$

em que $v = dD/dt$ é a magnitude da velocidade do defeito e μ é proporcional à viscosidade do material. Isso mostra, também, que a mobilidade $\Gamma = v/F_{at}$ depende logaritmicamente do tamanho do defeito ($\Gamma \propto (\ln R)^{-1}$). Para dois defeitos em aniquilação, temos que $R \sim D$ e, igualando as forças de atrito e de atração que atuam sobre eles, como foi feito anteriormente, podemos calcular a equação de movimento da seguinte forma:

$$2\mu \ln\left(\frac{D}{R_c}\right) \frac{dD}{dt} = -\frac{2\pi m^2 K}{D}. \tag{2.49}$$

Integrando por partes, obtemos

$$\begin{aligned} D^2 \left[\ln\left(\frac{D}{R_c}\right) - \frac{1}{2}\right] &= \frac{2\pi m^2 K}{\mu}(t_0 - t'), \\ D(t) &= \frac{2\pi m^2 K}{\mu} \left[\frac{t}{\ln(D/R_c) - 1/2}\right]^{1/2}, \\ D(t) &= \text{const} \times \left[\frac{t}{\ln(D/R_c) - 1/2}\right]^{1/2}, \end{aligned} \tag{2.50}$$

onde utilizamos $t_0 - t' = t$, o tempo restante para a aniquilação.

Essa equação transcendental nos diz que D cresce assintoticamente com $t^{1/2}$, mas o expoente efetivo, dado por $\alpha = d\ln D/d\ln t$ [15], é menor que $1/2$ e se aproxima desse valor vagarosamente, devido ao termo logarítmico. Alguns outros estudos [14,15] também obtiveram tal resultado.

Como veremos no capítulo 4, várias investigações em cristais líquidos, tanto experimentais quanto de simulações numéricas [8,10–15,17,31,127,128,137–145], suportam que a aniquilação entre um defeito e um antidefeito seja bem ajustada por uma lei de potência do tipo

$$D(t) \propto t^{\alpha}, \tag{2.51}$$

em que α é uma constante e t é o tempo restante para a aniquilação.

No presente trabalho, foi feita uma análise experimental sobre a dinâmica dos defeitos presentes em um cristal líquido, em particular, um liotrópico, em relação à aniquilação entre pares defeito-antidefeito, sendo que um dos objetivos foi determinar o expoente α da lei de potência descrita na Eq. (2.51). No próximo capítulo, é feita uma descrição detalhada da técnica e procedimento experimentais utilizados.

Capítulo 3

Preparação das amostras e técnica experimental

Neste capítulo, apresentamos o processo de preparação das amostras liotrópicas, bem como o diagrama de fases utilizado, além da técnica experimental, como apresentado na Fig. 3.1.

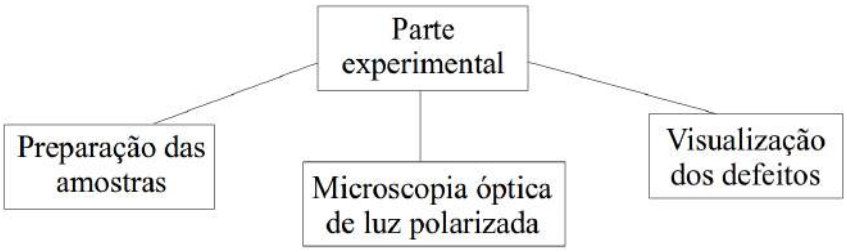

Figura 3.1: Fluxograma apresentando a estrutura do capítulo 3. Leitura da esquerda para a direita a partir do quadro 'Preparação das amostras'. Adapatado da Ref. [32].

3.1 Preparação de amostras e diagrama de fases

A nossa amostra de cristal líquido liotrópico, preparada no Laboratório de Fluidos Complexos do Departamento de Física da UEM, é uma mistura ternária composta de laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e água destilada/deionizada (H_2O). O laurato de potássio é sintetizado no próprio Laboratório de Fluidos Complexos pela Mestre em Química Keila Aparecida da Silva e seu controle de qualidade foi feito com a técnica de caracterização de espectroscopia de infravermelho no Departamento de Química da UEM. O laboratório disponibiliza-se de um destilador e deionizador (Quimis modelo 180M22) para o tratamento da água utilizada no preparo da amostra. O decanol (Sigma-Aldrich) utilizado possui pureza superior a 99%.

Observando o diagrama de fases dessa mistura, que está mostrado na Fig. 3.2, podemos notar que, variando a temperatura (eixo vertical) e/ou a concentração relativa do laurato de potássio (eixo horizontal), podemos obter diferentes mesofases, representadas no diagrama pelas abreviações N_C, N_D, N_{BX} e Iso. Nesse diagrama, a concentração de decanol é mantida fixa. É interessante ressaltar que a existência de mesofases nemáticas uniaxiais em uma mistura de KL, DeOH e H_2O é conhecida desde o início dos anos

70 [46]. Outro fato relevante é a existência de uma transição nemático-isotrópica de baixa temperatura, que é uma consequência da mudança da anisotropia de forma das micelas em função da temperatura [46].

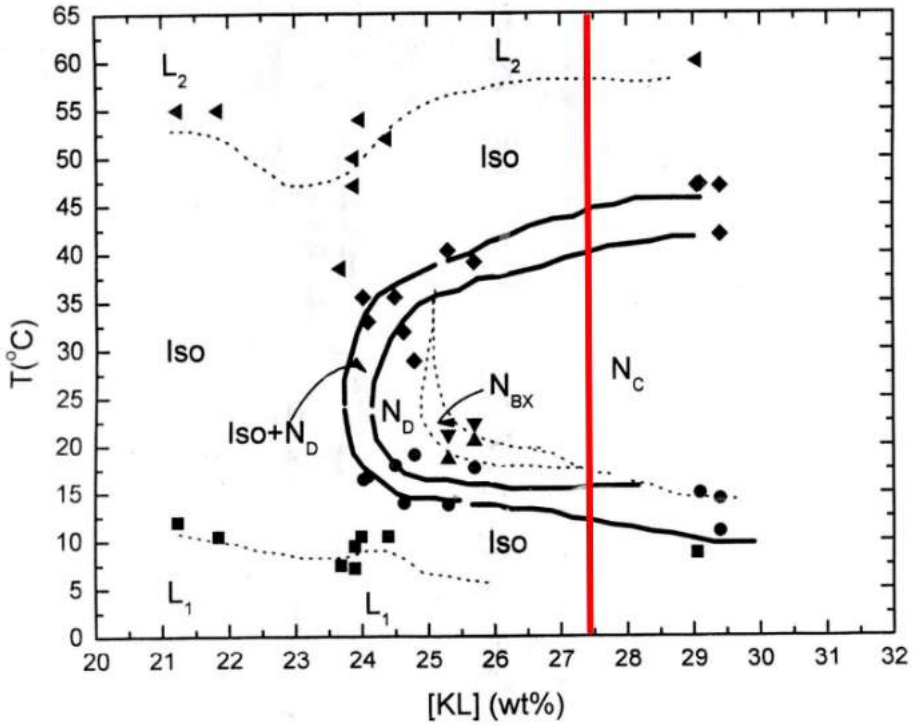

Figura 3.2: Diagrama de fases da mistura ternária: laurato de potássio (KL), água "leve" (H_2O) e decanol (DeOH). Nesse diagrama, as concentrações são dadas em porcentagem de massa e a de DeOH foi mantida em 6,24 $wt\%$. L_1, L_2, Iso, N_C, N_{BX} e N_D representam as mesofases lamelar (tipos 1 e 2), micelar isotrópica, nemática calamítica, nemática biaxial e nemática discótica respectivamente. Adaptado da Ref. [146] pelo Prof. Dr. Paulo Ricardo G. Fernandes.

Em nossos experimentos, mantivemos a concentração dos componentes fixa e variamos apenas a temperatura. Nossa amostra foi preparada com as seguintes concentrações em porcentagem em massa: [KL] = 27,49 $wt\%$, [DeOH] = 6,24 $wt\%$ e [H_2O] = 66,27 $wt\%$. Escolhemos esse conjunto de concentrações por apresentar diferentes tipos de mesofases (linha vermelha na Fig. 3.2) e, também, por possuir uma grande faixa de temperatura em que a amostra apresenta a mesofase nemática calamítica, que é a de interesse neste trabalho.

Após termos fixado as concentrações dos componentes da amostra, o próximo passo foi fazer a aferição das massas desses componentes, procedimento de suma importância e que requer uma atenção especial à precisão da balança e à sequência usada para misturar os componentes do cristal líquido. Em nosso caso, utilizamos uma balança analítica Mettler Toledo AT 201 com precisão de 0,01mg (Fig. 3.3) e a aferição das massas obedeceu a uma sequência bem específica. A saber, primeiro coloca-se o laurato de potássio, depois o decanol e, por fim, a água[1]. Essa sequência é para que se tenha um melhor controle da massa e, posteriormente, uma boa homogeneização da amostra. A mistura foi preparada

[1]Recomenda-se iniciar a preparação da amostra pela aferição da massa do componente sólido (é importante que este esteja pulverizado). Então, coloca-se o líquido de menor quantidade e, por fim, o principal solvente. Esse solvente deve ser usado para lavar as paredes internas do tubo de ensaio, removendo traços dos outros componentes [46].

em um tubo de ensaio pequeno com uma tampa de rosca que oferece um bom fechamento, sendo que o volume do tubo depende da quantidade de mistura a ser preparada. Em nosso experimento, que não exige grande quantidade de amostra, um tubo com um volume de $10ml$ foi usado para preparar cerca de $3ml$ da mistura. Antes de ser usado na aferição das massas, o tubo de ensaio foi lavado e enxaguado com água destilada e deionizada cerca de 15 vezes, e sua secagem foi feita em uma estufa (da Odontobrás modelo EL-1.3) em torno de 120 °C, onde ele foi deixado durante uma hora. Após a aferição de todos os componentes, o tubo de ensaio foi fechado e vedado com parafilme de modo a evitar qualquer perda de massa. O próximo passo foi a homogeneização. Para que ela fosse garantida, foi importante deixar um grande espaço livre dentro do tubo. A homogeneização começa com uma rotação manual do tubo em torno de seu eixo (inclinado na direção vertical, cerca de 45 °C) por alguns minutos. Em seguida, agitamos o tubo de ensaio por meio de um agitador de tubos (Fig. 3.4, à esquerda, modelo 251 - FANEM), intercalando com uma centrífuga (Fig. 3.4, à direita, modelo Q-222T28 - Quimis). Esse procedimento é repetido quantas vezes forem necessárias. Enfim, foi feita uma inspeção visual para sabermos se a amostra está bem homogenenizada, o que significa que todo o sal deve estar dissolvido e ela deve estar sem nenhuma bolha ou espuma, como mostra a Fig. 3.5. A mistura, então, foi deixada em repouso, à temperatura de 25 °C, por pelo menos 24 horas, antes de ser usada no experimento [46].

Nesse trabalho, foram preparadas 8 amostras com a mesma concentração descrita acima e, dessas 8 amostras, 49 aniquilações entre defeitos e antidefeitos foram obtidas. A seguir, apresentaremos a técnica experimental.

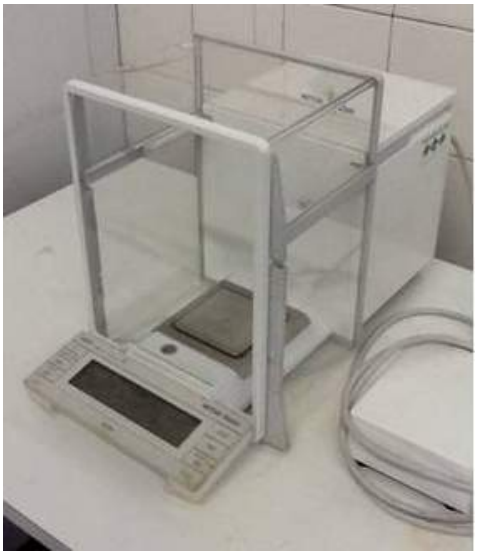

Figura 3.3: Balança analítica Mettler Toledo modelo AT 201 usada na aferição das massas dos componentes da amostra. Essa balança tem precisão de $0{,}01mg$. Foto tirada no Laboratório de FCx/DFI/UEM.

3.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Para fazer uso da técnica de microscopia óptica de luz polarizada, de uma forma geral, a amostra é colocada dentro de um capilar de vidro por meio da capilarização, formando um filme fino de décimos de micrômetros. Nos experimentos de MOLP, pode-se observar como as mesofases de uma mistura líquido-cristalina se apresentam em função da

Figura 3.4: À esquerda, o agitador de tubos modelo 251 e, à direita, o aparelho de centrifugação. Foto tirada no Laboratório de FCx/DFI/UEM.

Figura 3.5: Exemplos do aspecto visual de um cristal líquido liotrópico preparado no Laboratório de Fluidos Complexos - DFI/UEM.

temperatura. Cada mesofase apresenta uma típica textura, caracterizada pela orientação de um eixo de simetria com relação à direção do campo elétrico da luz incidente, e afetada pela presença de defeitos [46]. Os equipamentos utilizados aqui para as medidas via MOLP foram: um microscópio óptico de luz polarizada (em nosso caso, usamos o modelo Leica DM 2500P), um *hotstage*[2] acoplado na platina giratória do microscópio, uma câmera de captura digital (uma CCD - Leica DFC290 foi utilizada) conectada a um computador e um programa computacional (*software*) da própria câmera para aquisição dos dados. O *hotstage* (INSTEC modelo HCS302 com controlador x-y) possui precisão de $10^{-1}\,^{\circ}$C. Na Fig. 3.6, apresentamos um esquema ilustrativo da técnica e, na Fig. 3.7, a foto da montagem experimental.

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada consiste, basicamente, em uma fonte de luz, geralmente uma lâmpada de halogênio, passando entre polarizadores cruzados, com a amostra situada entre esses polarizadores. Seguindo a trajetória da luz no microscópio (Fig. 3.6), ela é refletida para cima por um espelho, passa através de uma lente e é linear-

[2]Consiste em um sistema de aquecimento através de uma resistência elétrica controlada por um computador.

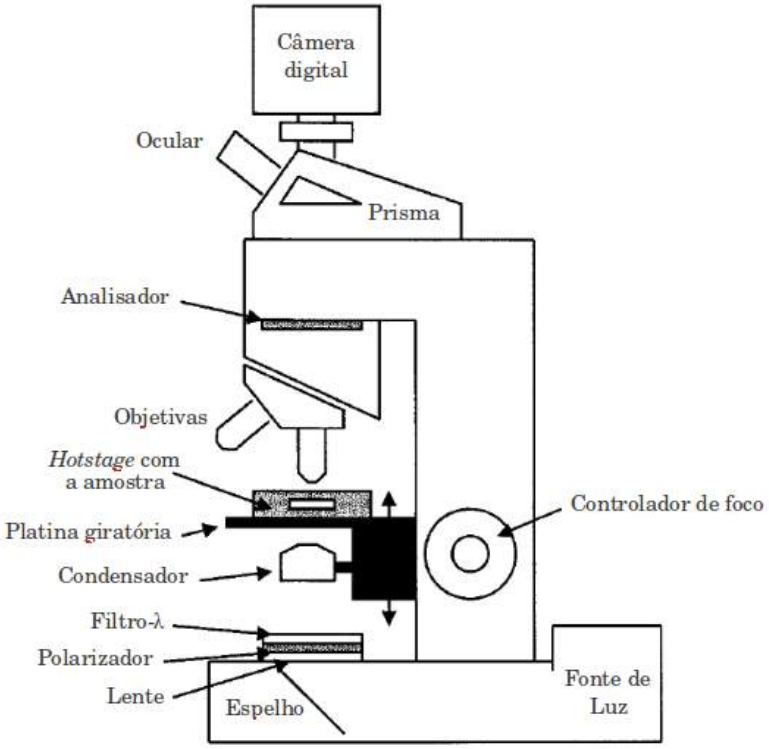

Figura 3.6: Esquema ilustrativo das partes de um microscópio óptico de luz polarizada [54].

mente polarizada por um polarizador, que pode, geralmente, ser rotacionado em 360 °. A luz, então, passa pelo condensador, que é bastante importante para a otimização da imagem da amostra. O condensador coleta a luz da fonte de luz e assegura uma iluminação uniforme da amostra. Para isso, a abertura da íris, que fica entre o condensador e o primeiro polarizador, deve ser ajustada corretamente: se ela ficar muito aberta, pode causar uma luz difusa devido à refração e reduzir o contraste; se ela ficar muito fechada, acontece uma distorção na imagem e uma redução da resolução. Além disso, a distância entre o condensador e a amostra tem de ser ajustada para focalizar o feixe de luz corretamente e para assegurar uma iluminação adequada.

Os microscópios utilizados para a pesquisa em cristais líquidos são geralmente equipados com uma platina giratória, na qual o *hotstage*, contendo a amostra, é adaptado para assegurar uma rotação precisa da amostra em um plano perpendicular à direção de propagação da luz. A luz transmitida, então, passa pela objetiva, parte fundamental do microscópio, pois ela determina a qualidade da imagem. Para o estudo de texturas, são empregadas, geralmente, três diferentes objetivas: uma vermelha para baixa ampliação ($\times 5$) e, para ampliações médias, emprega-se as objetivas amarela ($\times 10$) e verde ($\times 20$).

Depois de passar pela objetiva, a luz passa através do analisador, um segundo polarizador que, geralmente, também pode ser girado em 360 °. O analisador é orientado de modo a ficar cruzado com o polarizador, isto é, se o *hotstage* contém uma amostra que não apresenta birrefringência, o campo de visão fica escuro. A ocular serve para ampliar um pouco mais a imagem. Em geral, uma ampliação de $10\times$ é usada. A ocular também determina o campo de visão. Alternativamente, usando um prisma de Nicol semitransmissor, a imagem pode, também, ser projetada em uma câmera montada no microscópio por meio de um tubo ajustável. Desse modo, a aquisição de imagens pode ser obtida através de um computador conectado à câmera. De uma forma resumida, a observação

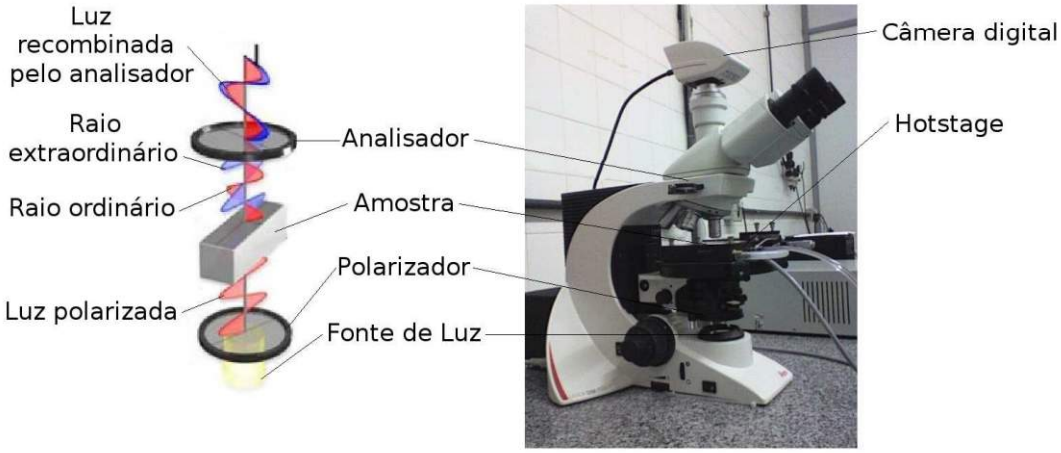

Figura 3.7: Esquema do trajeto da luz passando pelas partes correspondentes na foto do microscópio óptico (DFI/UEM) [23].

experimental que se realiza é da parcela de intensidade da luz incidente na amostra. A seguir, veremos, quantitativamente, como essa informação é interpretada no microscópio.

Vamos considerar que a nossa amostra de cristal líquido possui uma espessura d e que o diretor pode estar orientado em qualquer direção. Após passar pelo primeiro polarizador, a luz incidente, de amplitude A, irá apresentar uma intensidade

$$I_0 = A^2. \tag{3.1}$$

Ao passar pela amostra, que é birrefringente, a onda se 'divide' em dois feixes[3], o ordinário e o extraordinário, com polarizações perpendiculares entre si. Esses feixes possuem intensidades $A\,\mathrm{sen}(\beta)$ e $A\cos(\beta)$ respectivamente, em que β é o ângulo formado entre a projeção do vetor diretor no plano do polarizador e a direção de polarização do feixe incidente (Fig. 3.8).

Como os índices de refração ordinário e extraordinário são diferentes, os dois feixes levarão tempos diferentes, t_o e t_e, para atravessar a amostra. E é disso, então, que decorre a diferença de fase, como na Eq. (2.1).

Assim, os tempos que os feixes ordinário e extraordinário levam para se propagar na amostra, utilizando $n_i = \frac{c}{v_i}$ e $c = \frac{\omega\lambda_0}{2\pi}$, serão

$$t_o = \frac{d}{v_o} = \frac{c}{v_o}\frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_0} n_o d, \tag{3.2}$$

$$t_e = \frac{d}{v_e} = \frac{c}{v_e}\frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_0} N(\phi) d, \tag{3.3}$$

em que λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente, n_o o índice de refração ordinário e $N(\phi)$ o índice de refração efetivo extraordinário, sendo este último dependente do ângulo ϕ entre o vetor de onda $\vec{k}$ e o eixo óptico (Apêndice B). Dessa forma, a oscilação dos

[3]Em um cristal líquido, a onda não chega a ser dividida em dois feixes como nos sólidos birrefringentes, o que acontece é que surge uma diferença de fase entre os feixes devido aos índices de refração ordinário e extraordinário.

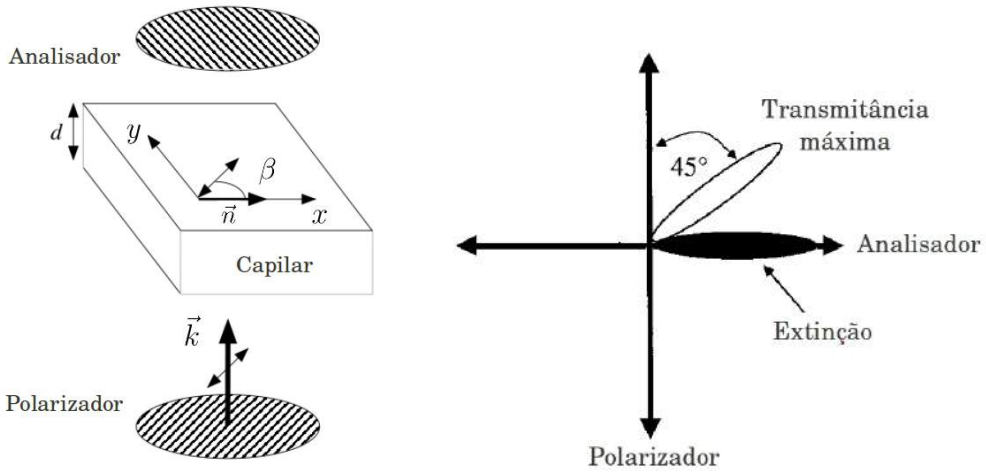

Figura 3.8: Propagação da luz através de um polarizador, capilar (com a amostra liotrópica), e o analisador [24, 54].

campos elétricos das ondas ordinária e extraordinária, após passar pela amostra, será

$$a = A\sin(\beta)\cos[\omega(t-t_o)] = A\sin(\beta)\cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0}n_o d\right], \tag{3.4}$$

$$b = A\cos(\beta)\cos[\omega(t-t_e)] = A\cos(\beta)\cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0}N(\phi)d\right]. \tag{3.5}$$

Agora, a luz passará pelo analisador (lembrando que ele é girado em 90 ° em relação ao polarizador, isto é, de um ângulo $\pi/2$) e as amplitudes dos campos devem se tornar

$$a' = A\sin(\beta)\cos(\beta)\cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0}n_o d\right], \tag{3.6}$$

$$b' = -A\sin(\beta)\cos(\beta)\cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0}N(\phi)d\right]. \tag{3.7}$$

Fazendo a seguinte mudança de variáveis $A_1 = A\sin(\beta)\cos(\beta)$, $\varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0}n_o d$, e $A_2 = -A\sin(\beta)\cos(\beta)$, $\varphi_2 = \frac{2\pi}{\lambda_0}N(\phi)d$, temos que a onda resultante oscilará na direção do analisador, e terá uma amplitude $\tilde{A}$ que é uma combinação de A_1 e A_2. Pelo princípio da superposição, duas ondas do tipo $A_1\cos(\omega t+\varphi_1)$ e $A_2\cos(\omega t+\varphi_2)$ se combinam (princípio da superposição) de maneira a formar uma outra com amplitude definida como

$$\tilde{A}^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos(\varphi_2-\varphi_1), \tag{3.8}$$

onde $\varphi_2 - \varphi_1$ é dado pela Eq. (2.1). A intensidade $I = \tilde{A}^2$ da luz que passa por uma amostra de cristal líquido entre dois polarizadores cruzados é definida, portanto, como

$$I = I_0\sin^2(2\beta)\sin^2\left[\frac{\pi d}{\lambda_0}(N(\phi)-n_o)\right]. \tag{3.9}$$

Substituindo a expressão para $N(\phi)$ (Eq. B.28) e relembrando da subseção 2.1.1 que $n_0 = n_\perp$, temos que

$$I = I_0\sin^2(2\beta)\sin^2\left[\frac{\pi d}{\lambda_0}\left(\frac{n_\perp n_\parallel}{\sqrt{n_\parallel^2\cos^2\phi + n_\perp^2\sin^2\phi}} - n_\perp\right)\right]. \tag{3.10}$$

Vamos, agora, analisar a Eq. (3.10). Para isso, faremos uso de gráficos relacionando a variação de I/I_0 em função dos ângulos ϕ e β (Fig. 3.9)[4]. Primeiramente, vemos que a intensidade da luz que chega na CCD e na ocular tem uma dependência com o comprimento de onda λ_0. Outro ponto a se notar é o fato de que, quando $\phi = 0$, temos $I = 0$, isto é, aparece uma região escura na imagem. Esse caso ocorre quando o diretor está paralelo ao eixo z e, também, quando ele está paralelo ou perpendicular ao eixo de polarização do polarizador, pois, nesses casos, temos $\beta = 0$ e $\beta = \pi/2$ respectivamente.

Portanto, as mesofases nemáticas apresentam regiões claras e outras escuras, dependendo de como os polarizadores cruzados estão em relação à amostra. A fase isotrópica, por sua vez, possui uma textura totalmente escura devido a ela não apresentar birrefringência ($n_o = n_e$).

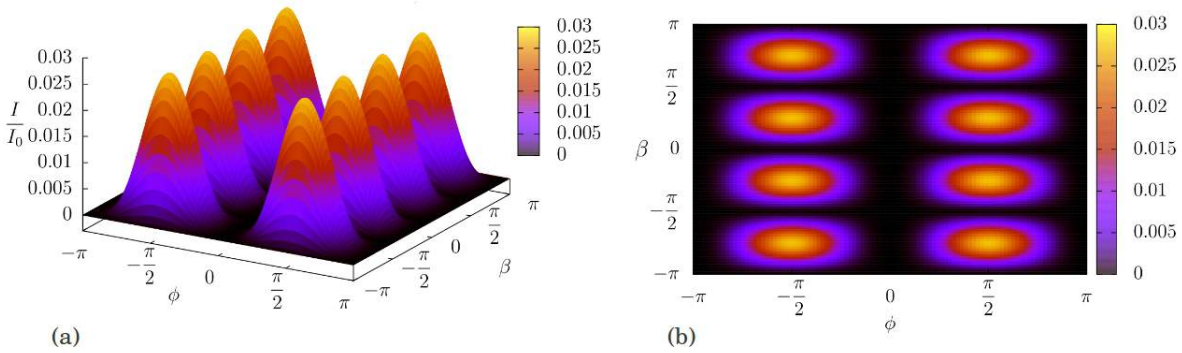

Figura 3.9: (a) Gráfico de I/I_0 *vs* ϕ e β; (b) Representação 2D do mesmo gráfico [87].

3.3 Produção dos defeitos e aquisição dos dados

Em nossos experimentos, utilizamos capilares de vidro (VitroCom) com $100\mu m$ de caminho óptico e cerca de $2cm$ de comprimento preenchido com a amostra de cristal líquido liotrópico. Em todas as medidas, vedamos as extremidades dos capilares com fita de parafilme e, também, passamos uma camada de esmalte de unha sobre o parafilme (Fig. 3.10), a qual, além de reforçar a vedação do capilar, favorece um melhor isolamento térmico, evitando a fusão do parafilme a temperaturas altas ($\sim 50\,^{\circ}$C). Com o volume de amostra preparado, foi possível utilizar 4 capilares para cada uma delas, respeitando a margem de confiabilidade e consistência do material.

Depois de certificar que o esmalte estava totalmente seco, o capilar foi colocado dentro do *hotstage* a uma temperatura de, aproximadamente, 25 °C, na qual a amostra apresenta uma textura nemática calamítica. Na sequência, aumentamos a temperatura para 50 °C, de forma a obter a fase isotrópica, e a mantivemos nessa temperatura durante cinco minutos. Como desejamos obter a quebra de simetria da transição de fase isotrópico-nemática calamítica (que acontece em torno de 40 °C), foi feita uma mudança brusca na

[4]Para os gráficos mostrados aqui, inicialmente, foi feito um rearranjo na Eq. (3.10), deixando-a na forma $I = I_0 \sin^2(2\beta)\sin^2\left[\frac{\pi d n_\perp}{\lambda_0}\left\{\left(\cos^2\phi + \frac{n_\perp^2}{n_\parallel^2}\sin^2\phi\right)^{-1/2} - 1\right\}\right]$. Foi escolhido, por conveniência, alguns valores numéricos para as constantes contidas nessa expressão, fez-se $\pi d n_\perp/\lambda_0 = 1$ e $n_\perp/n_\parallel = 1,2$ pois, para cristais líquidos liotrópicos, $n_\perp \approx n_\parallel$ [147]. Assim, a expressão utilizada para a confecção dos gráficos tem a forma $\frac{I}{I_0} = \sin^2(2\beta)\sin^2\left[\left(\cos^2\phi + 1,44\sin^2\phi\right)^{-1/2} - 1\right]$.

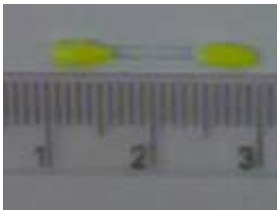

Figura 3.10: Capilar de $100\mu m$ de espessura contendo nossa amostra de cristal líquido liotrópico. A vedação deste capilar foi feita com parafilme e uma camada de esmalte.

temperatura de volta para 25 °C. Na Fig. 3.11, apresentamos as texturas da transição de fase. Essa transição é 'fracamente' de primeira ordem, associada a um salto no valor da birrefringência [46].

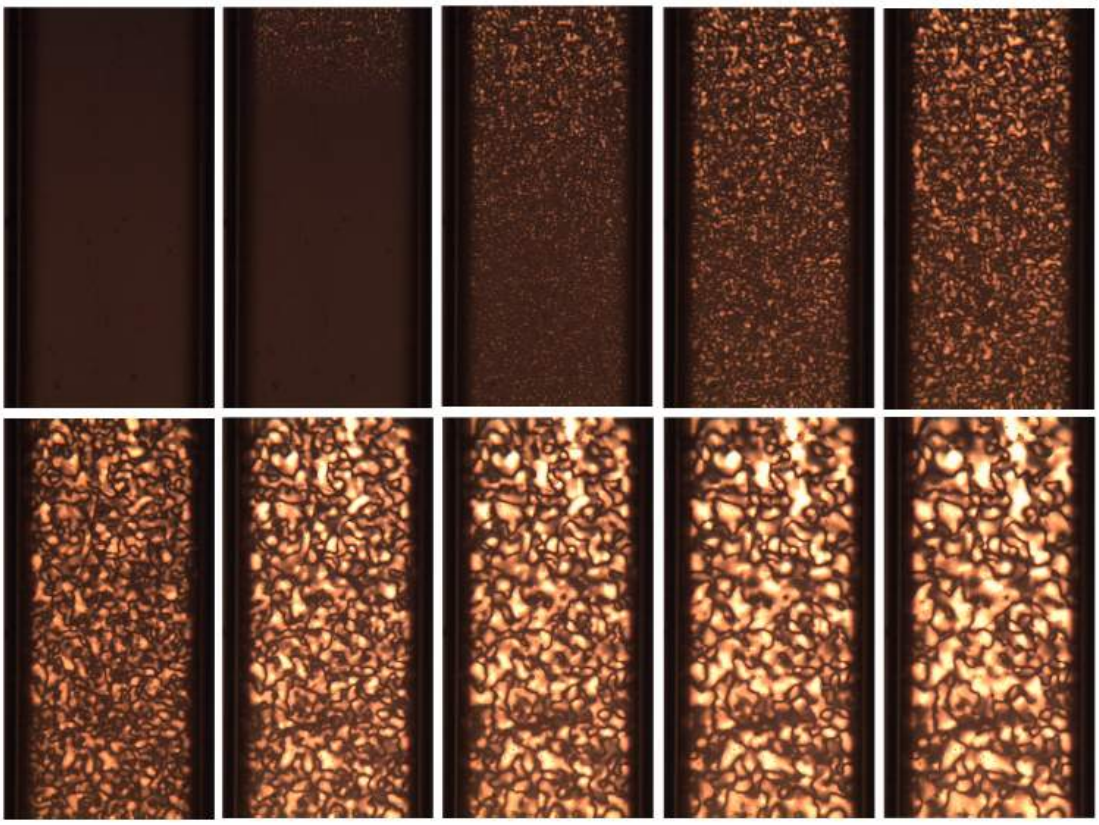

Figura 3.11: Texturas de uma transição de fase isotrópico-nemática calamítica. A primeira foto, no canto esquerdo superior, representa a fase isotrópica, a uma temperatura de 50 °C. As fotos subsequentes mostram a reorganização do sistema configurando a mesofase nemática calamítica. A transição de fase, exemplificada na terceira figura da esquerda para a direita na linha de cima, acontece em torno de 40 °C. As figuras tem uma ampliação de 50× e foram obtidas com um intervalo de 4 minutos entre cada uma.

Após essa transição, as micelas começam a se rearranjar na amostra, dando origem, posteriormente, aos defeitos. A temperatura foi mantida em torno dos 25 °C e depois de cerca de 5 horas os defeitos ficam nítidos (Fig. 3.12). Assim, por meio da câmera CCD, registramos as fotos das texturas, conhecidas como texturas *Schlieren*, para a análise da dinâmica de aniquilação entre os defeitos.

Na Fig. 3.12, temos um exemplo de textura com os defeitos bem nítidos obtida por meio da microscopia óptica de luz polarizada. Os defeitos são identificados por pontos nos quais manchas escuras se encontram, sendo que esses pontos representam singularidades,

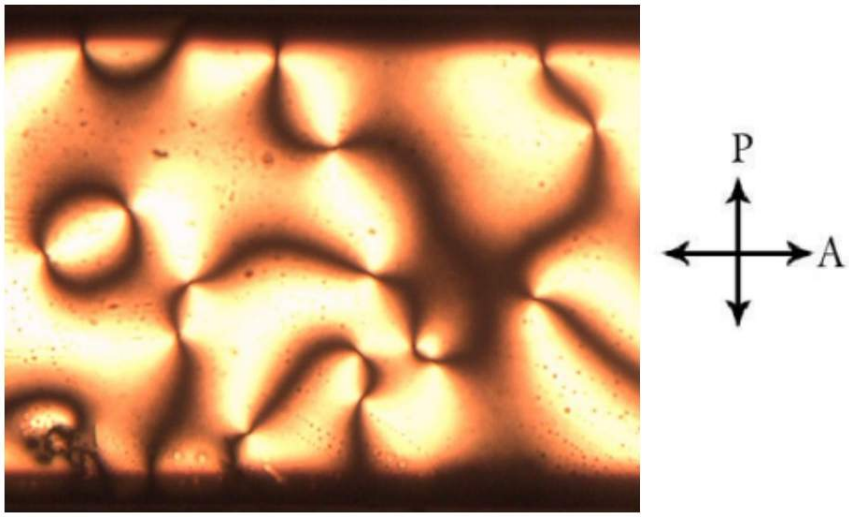

Figura 3.12: Textura *Schlieren* (aumento de 50×) de um capilar de vidro com 100μm de espessura e preenchido com uma mistura liotrópica formada de laurato de potássio, decanol e água destilada/deionizada. Note que somente defeitos do tipo $m = \pm 1/2$ (duas manchas escuras se encontrando em um ponto) foram obtidos.

ou seja, regiões isotrópicas no meio nemático. Os tipos dos defeitos são determinados pelo número de manchas escuras que saem desses pontos. Os defeitos com $m = \pm 1/2$ são os pontos que possuem duas manchas escuras, enquanto que os defeitos com $m = \pm 1$ são aqueles que possuem quatro manchas escuras [148]. Essas manchas representam regiões em que o alinhamento médio das micelas é paralelo ou perpendicular ao plano de polarização do polarizador (Fig. 3.13).

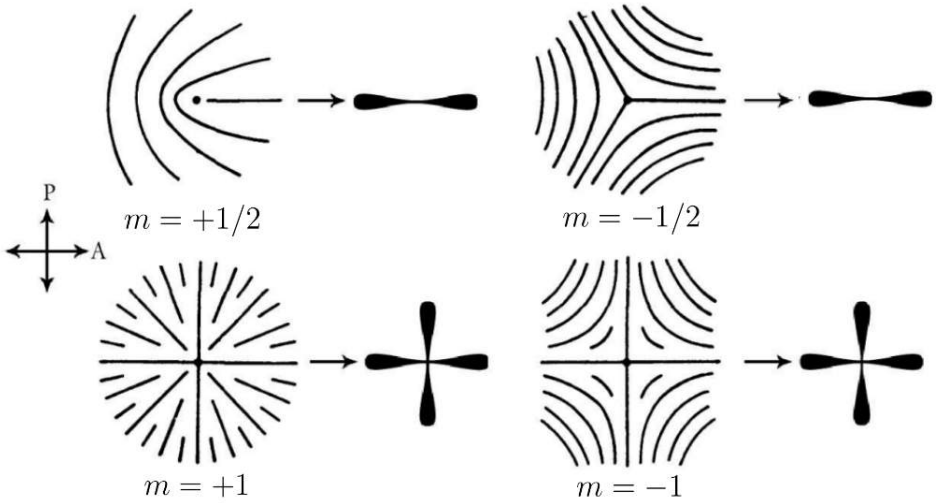

Figura 3.13: Exemplo do ordenamento do diretor nas proximidades dos defeitos tipo $\pm 1/2$ e ± 1. Figura adaptada das referências [2], [30] e [23].

Podemos ver que, no exemplo típico de textura observada em nosso experimento, mostrado na Fig. 3.12, só ocorrem defeitos do tipo corda, isto é, defeitos com $m = \pm 1/2$. Nota-se, também, que não existem defeitos isolados na amostra - no sentido de que as manchas escuras de diferentes defeitos estão sempre conectadas. A soma sobre todos os valores de m (incluindo o sinal) dos defeitos em uma amostra grande o suficiente tende, geralmente, a zero (devido a conservação da carga topológica). Como visto, a distribuição

de defeitos em uma amostra não é estática, isto é, eles podem se aniquilar, conduzindo o sistema a um estado livre de defeitos. Por outro lado, dois defeitos com m_a e m_b de mesmo sinal, ao invés de se aniquilar, podem formar um defeito diferente com $m' = m_a + m_b$. No entanto, esse último evento não foi observado em nosso experimento.

O procedimento para analisar a dinâmica de aniquilação dos defeitos foi, então, obter uma sequência de fotos de uma região específica do capilar de vidro que tivesse vários defeitos. A quantidade de fotos em cada sequência foi escolhida de modo que o número máximo de aniquilações entre defeitos e antidefeitos acontecesse, ou seja, levando em conta o tempo que os defeitos demoram para se aniquilarem. A aquisição dos dados foi focada na posição dos defeitos na textura, ou seja, nas coordenadas de posição x e y na foto. Foi usado, por conveniência, intervalos de tempo entre as fotos de 60, 90, 120, 150, 240, 300 e 600 segundos. Consideramos aniquilações ocorrendo com durações entre 5340 a 119700 segundos. A resolução das fotos é de 1024 $\times$ 768 pixels[5] com um aumento de 50$\times$.

De posse dos dados experimentais, o próximo passo foi realizar a análise deles e a discussão dos resultados, assunto do capítulo seguinte.

[5] 1 pixel = 0,264583 mm mas, como as fotos tem um aumento de 50$\times$, na verdade temos 1 pixel = $\frac{0,264583}{50}$ mm = 0,005291 mm.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo, mostraremos os resultados obtidos em nossa análise da dinâmica dos defeitos no que diz respeito à conservação da carga topológica e à aniquilação entre eles, bem como a discussão e comparação entre nossos resultados e outros encontrados na literatura (Fig. 4.1). O mesmo tipo de análise mostrada aqui foi feita 49 vezes, utilizando 8 amostras com a mesma concentração de laurato de potássio, decanol e água destilada/deionizada, como apresentado no capítulo anterior, de modo a obter uma média dos valores obtidos. As fotos dessas 49 análises, semelhantes às mostradas neste capítulo, estão no Apêndice C.

Figura 4.1: Fluxograma mostrando a estrutura do capítulo 4. Leitura da esquerda para a direita a partir do quadro 'Conservação da carga topológica'. Adaptado da Ref. [32].

4.1 Conservação da carga topológica

Considerando um âmbito mais geral da dinâmica dos defeitos, foi possível observar experimentalmente a validade da lei de conservação da carga topológica. As texturas da Fig. 4.2, obtidas após uma transição de fase isotrópico-nemática calamítica, exemplificam o caso: vemos que, inicialmente, vários defeitos são formados na amostra (Fig. 4.2-a)); subsequentemente, devido ao fato de o sistema buscar uma configuração que minimize a energia, os defeitos começam a se aniquilar, deixando a região sem nenhuma singularidade (Figs. 4.2-b) à 4.2-l)). Dessa forma, as aniquilações acontecem, de fato, entre defeitos (m positivo) e antidefeitos (m negativo). A lei de conservação da carga topológica[1] diz que a soma das cargas topológicas de um sistema deve ser nula, ou seja, se nenhum defeito permanece na região após as aniquilações, temos que $\sum m = +1/2 - 1/2 = 0$ (em nosso

[1]Ver subseção 2.4.3.

caso, a carga topológica é representada pelo parâmetro m, que indica o tipo do defeito), mostrando que tal processo está em acordo com a conservação da carga topológica [24].

A seguir, mostraremos os resultados relacionados especificamente à dinâmica de aniquilação dos defeitos.

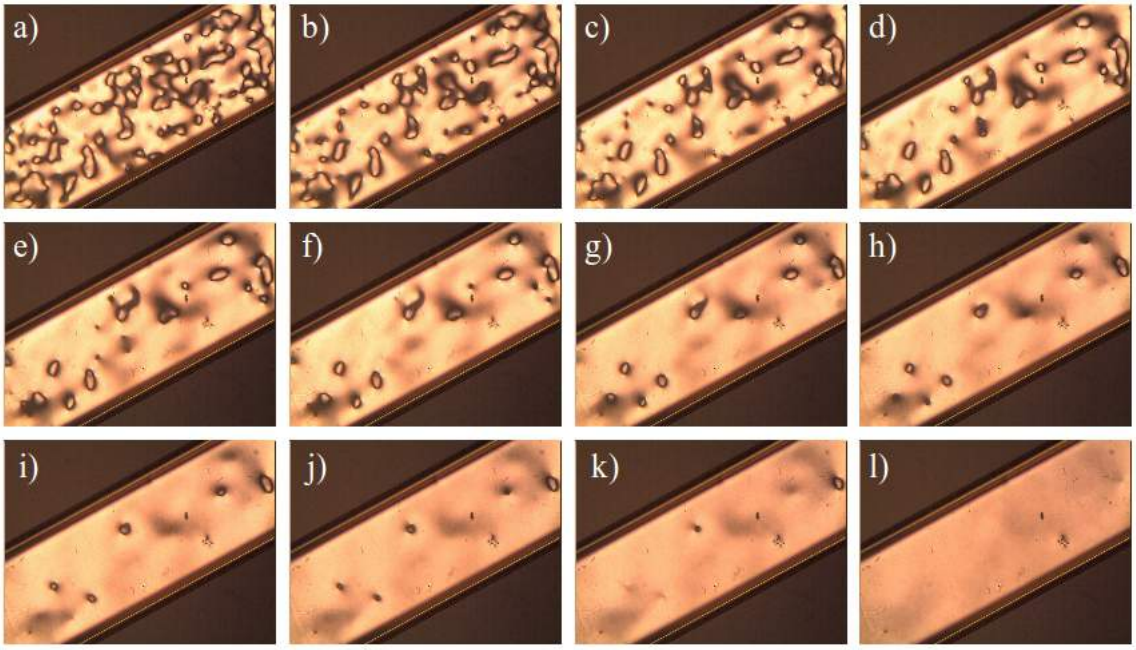

Figura 4.2: Texturas mostrando a conservação da carga topológica. Após uma densa formação de defeitos (Fig. 4.2-a), o sistema busca uma configuração que minimiza sua energia e atinge uma configuração sem defeitos (Fig. 4.2-l)). Essas texturas têm ampliação de 50× e foram obtidas após uma transição de fase isotrópico-nemática calamítica, em torno de 40 °C, sem aplicação de campo externo, mantendo a temperatura fixa em 25 °C após a transição.

4.2 Dinâmica de aniquilação dos defeitos

Durante nossa análise, como dito, observamos que defeitos e antidefeitos individuais se atraem e se aproximam, com o passar do tempo, para uma eventual aniquilação (lembrando que foram obtidos somente defeitos do tipo corda, fato já verificado em outros trabalhos de nosso grupo [23, 29, 30, 106]). Na Fig. 4.3, apresentamos uma das aniquilações analisadas (as outras estão no Apêndice C): em a), a textura mostra a posição do par defeito-antidefeito no capilar; em b), temos uma sequência de texturas apresentando a aproximação entre os defeitos; e em c), o gráfico mostra as trajetórias dos defeitos até o fim do processo de aniquilação no ponto representado pela estrela. Uma característica que podemos observar nessa e nas outras aniquilações é que as trajetórias dos defeitos nem sempre são simétricas.

A Fig. 4.4 mostra uma outra sequência típica de texturas da aniquilação entre um defeito e um antidefeito do tipo corda usada para a determinação do expoente α da Eq. (2.51)[2], relacionando a distância entre os defeitos em aniquilação em função do tempo. Nesta sequência, é possível visualizar a subsequente aproximação entre os defeitos, culminando na aniquilação. Aqui, podemos notar novamente que, depois da aniquilação, nenhum defeito permanece na região, conduzindo à conservação da carga topológica.

[2] $D(t) \propto t^{\alpha}$, em que t é o tempo restante para a aniquilação.

Alguns resultados representativos da lei de potência (Eq. 2.51) são mostrados na Fig. 4.5, onde temos a separação D entre um defeito e um antidefeito em função do tempo t restante para a aniquilação. Quando comparados com $D \propto t^{\alpha}$, obtemos, para as três aniquilações mostradas na Fig. 4.5, o valor médio $\alpha = 0,369$. Para esses casos, o tempo inicial t_0 foi aproximadamente 120.000 segundos, a distância inicial em torno de 0,24 mm e o intervalo de tempo entre as fotos de 600 segundos. Para distâncias próximas a 3 pixels, os dados, isto é, as posições de cada defeito na textura se tornam incertas, e esses dados foram desconsiderados em nossa análise. Quando os defeitos estão bem próximos, seus núcleos são afetados por sua interação mútua, caracterizando o fim do processo de aniquilação (Fig. 4.4-f)). A Fig. 4.6 mostra os expoentes obtidos para as 49 análises, conduzindo a um valor médio $\langle\alpha\rangle = 0,390$, com desvio padrão $\sigma = 0,085$. Esses expoentes foram obtidos em duas baterias de medidas, uma realizada 3 meses após a outra, evidenciando, assim, a reprodutibilidade do resultado.

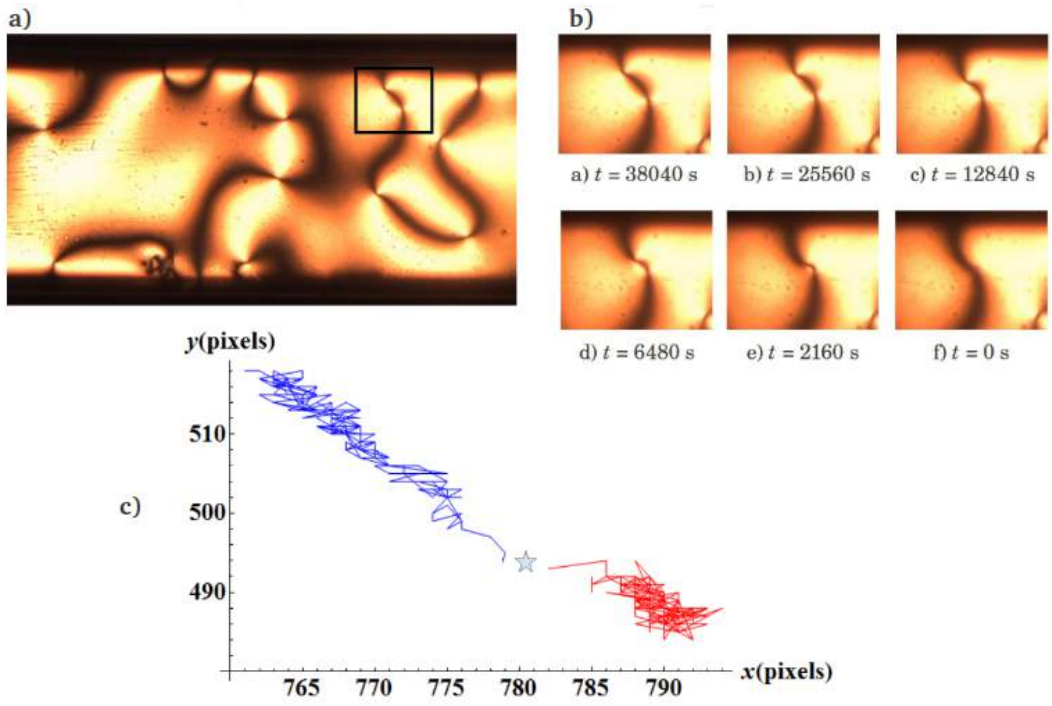

Figura 4.3: a) Localização do par defeito-antidefeito na amostra e, b) a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. c) Gráfico mostrando as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

De modo a contextualizar nosso resultado, vale a pena apontar alguns outros encontrados na literatura. No âmbito de trabalhos experimentais, temos:

- Em 1990, Shiwaku e co-autores [31], usando filmes finos de um cristal líquido termotrópico polimérico de cadeia principal, encontrou um expoente 0,35 para a aniquilação entre defeitos tipo corda;
- Em 1991, Pargellis e co-autores [12], usando o cristal líquido termotrópico K15, encontraram $\alpha = 0,5$; com o mesmo cristal líquido, Chuang e co-autores [8] obtiveram $\alpha = 0,50 \pm 0,03$;
- O expoente 0,5 foi encontrado também por Pargellis e co-autores [13] em 1992 para a aniquilação entre defeitos em um cristal líquido termotrópico na mesofase

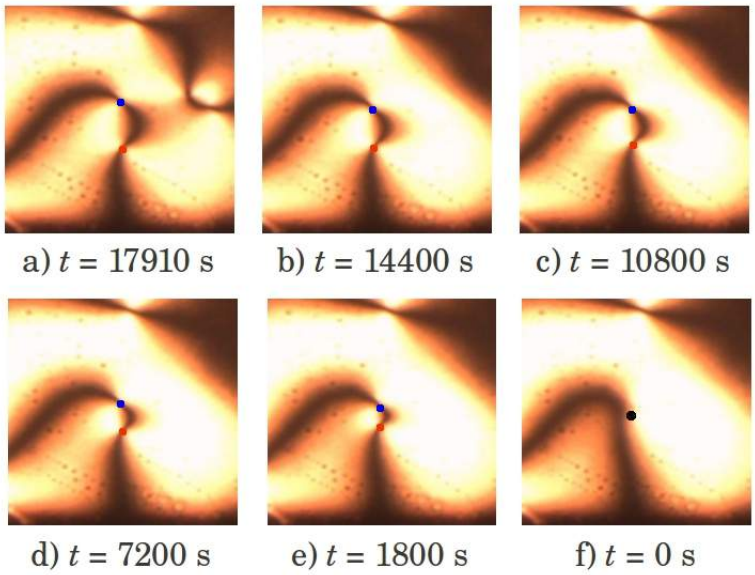

Figura 4.4: Sequência típica de texturas mostrando a aniquilação de um par defeito-antidefeito tipo corda na mistura KL/DeOH/H_2O, usada para a determinação do expoente α, sendo t o tempo restante para a aniquilação.

esmética-C mas, em um estágio final da aniquilação, a evolução desviava para uma dependência linear com o tempo;

- Em 1993, Chuang e co-autores [138] obtiveram também o expoente $\alpha = 0,50 \pm 0,03$ para o colapso de defeitos laço (*loop*) em um cristal líquido termotrópico (5CB);
- Em 1994, Ding e Thomas [128] obtiveram $D(t) \propto t^{0,5}$ para a aniquilação de defeitos tipo ponto em um cristal líquido termotrópico polimérico;
- Em 1996, Pargellis e co-autores [140], agora usando um termotrópico, conhecido como E7, na mesofase nemática, encontraram que a distância entre um par de defeitos tipo ponto em aniquilação diminui com $t^{0,505 \pm 0,006}$;
- Em 1997, Minoura e co-autores [127] observaram em um termotrópico 5CB que, no estágio final da aniquilação, a distância entre defeitos tipo ponto evolui com $t^{0,5}$;
- Em 1998 [141], os mesmos autores verificaram que esse último resultado é independente do alinhamento na célula nemática; Wang e co-autores [142] encontraram que, para a diminuição e aniquilação de defeitos laço (*loop*) em um termotrópico polimérico, a evolução do raio R do defeito é dado por $R^2(t) \propto t$;
- Em 2005, Dierking e co-autores [11], usando um cristal líquido termotrópico, encontraram que a distância entre defeitos umbilicais em aniquilação diminui com $t^{0,49 \pm 0,01}$.

Em resumo, exceto no trabalho de Shiwaku [31], um expoente em torno de 0,5 aparece na maioria dos estudos, sendo que os principais tipos de cristais líquidos utilizados nessas pesquisas foram os termotrópicos ou termotrópicos poliméricos. Na Tabela 4.1, apresentamos esses resultados experimentais para uma melhor visualização.

A aniquilação entre defeitos e antidefeitos, e o respectivo expoente associado, tem sido também investigada através de simulações computacionais:

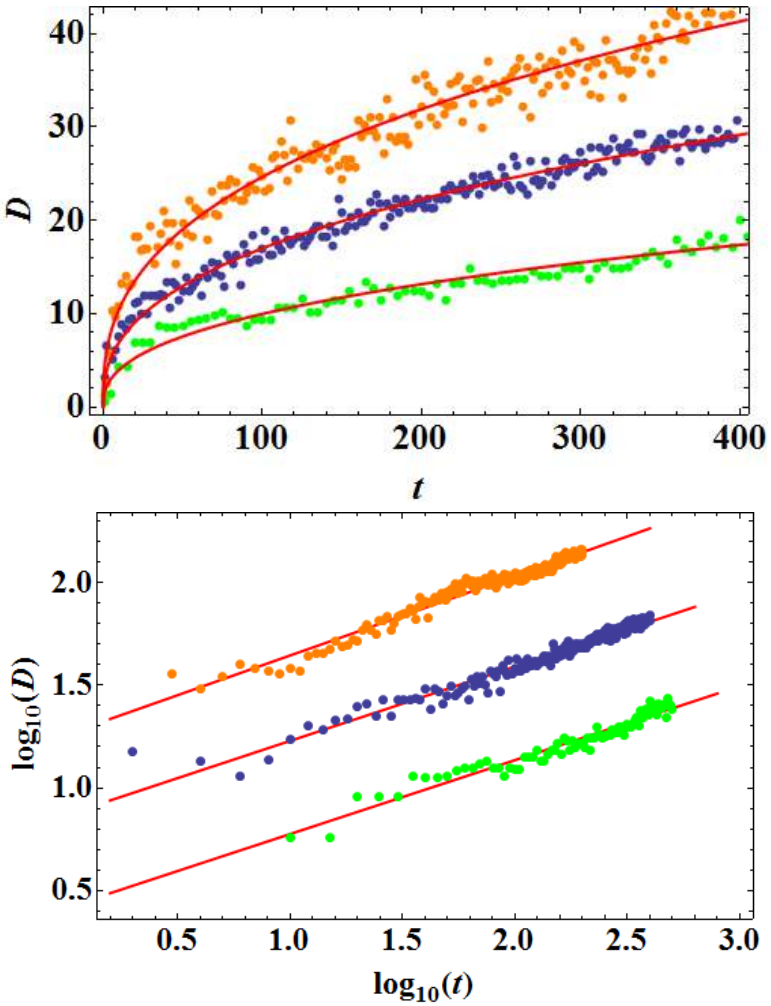

Figura 4.5: Gráficos típicos mostrando a distância D entre um defeito e um antidefeito isolados *versus* o tempo t restante para a aniquilação. Esses dados foram obtidos em nossos experimentos.

- Em 1991, Pargellis e co-autores [12] chamaram atenção para uma solução do tipo lei de potência para a distância entre um defeito e um antidefeito, na forma $D(t) \propto t^{1/2}$, usando as equações nematodinâmicas [1] e um modelo de forças em equilíbrio $dD/dt \propto -1/D$;

- Em 1992, Blundell e Bray [137] investigaram o efeito da simetria modificada nos cristais líquidos nemáticos sobre a dinâmica de ordenamento, usando um modelo em três dimensões definido por $H = -\sum_{(i,j)}(\phi_i \cdot \phi_j)^2$, em que ϕ representa o diretor, e encontraram que o comprimento característico evolui seguindo uma lei de potência do tipo $l(t) \sim t^{0,44\pm0,01}$;

- Em 1993, Yurke e co-autores [14] apresentaram evidências de que a coalescência de um par de defeitos tipo ponto varia de acordo com $D^2 \ln D \sim t$, quando a dependência do tamanho do defeito é incluída em sua mobilidade;

- Em 1995, Zapotocky e co-autores [15] reportaram resultados de um esquema de simulação de célula dinâmica do ordenamento de fase em amostras bidimensionais de cristais líquidos nemáticos. Eles encontraram que a distância entre defeitos tipo corda diminui seguindo uma lei de potência com expoente $\alpha = 0,375 \pm 0,007$, e que

esse expoente parece se aproximar de 0,5 quando a distância média entre os defeitos se torna muito maior do que seus núcleos;

- Em um outro trabalho de 1995, Zapotocky [139] também investigou o papel de texturas topológicas durante o ordenamento de fase por meio de um modelo σ não-linear O(3) em duas dimensões, e encontrou que a distância média $D(t)$ entre defeitos topológicos varia com $t^{0,32\pm0,01}$;

- Em 1999, Rojas e Rutenberg [143] realizaram simulações utilizando o sistema padrão de célula dinâmica (CDS) com dinâmica dissipativa e encontraram que: a lei assintótica da escala de comprimento característico é $L(t) \propto (t/\ln[t/t_0])^{1/2}$ - resultado também obtido por Dutta e Roy [17] em 2005; e que as escalas de comprimento podem ser bem ajustadas usando um expoente efetivo $\alpha = 0,40 \pm 0,01$;

- Em 2001, Denniston e co-autores [144], usando um esquema de rede de Boltzmann, encontraram que o expoente efetivo α para a distância entre defeitos tem um valor em torno de $0,47 \pm 0,03$;

- Em 2006, Svetec e co-autores [145] estudaram o modelo semimicroscópico do tipo rede e dinâmica molecular Browniana em um cilindro infinito de raio R e conseguiram ajustar o regime de aniquilação entre um par de defeitos ponto com um único expoente ($D(t) \propto t^{\alpha}$, com $\alpha = 0,4 \pm 0,1$);

- Finalmente, em 2010, Oliveira e co-autores [10] simularam a dinâmica de coalescência de defeitos em um nemático bidimensional na presença de um campo elétrico aplicado, encontrando que as escalas de comprimento características evoluem aproximadamente seguindo uma lei do tipo $L^2 \propto t$, mas mudam rapidamente quando o campo elétrico é ligado.

Para uma melhor visualização, esses resultados de simulações numéricas estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Resultados experimentais de estudos de aniquilação de defeitos.

Autores	Tipo do defeito	Expoente α
Shiwaku *et al.* (1990) Macromolecules **23**, 1590	Corda	0,35
Pargellis *et al.* (1991) Phys. Rev. Lett. **67**, 1570	Ponto	0,5
Chuang *et al.* (1991) Phys. Rev. Lett. **66**, 2472	Corda	0,5
Pargellis *et al.* (1992) Phys. Rev. A **46**, 7765	Ponto	0,5
Ding *et al.* (1994) Mol. Cryst. Liq. Cryst. **241**, 103	Ponto	0,5
Pargellis *et al.* (1996) Phys. Rev. E **53**, R25	Ponto	0,5
Minoura *et al.* (1997) Mol. Cryst. Liq. Cryst. **302**, 345	Ponto	0,5
Wang *et al.* (1998) J. Chem. Phys. **108**, 1618	*Loops*	0,5
Dierking *et al.* (2005) Phys. Rev. E **71**, 061709	Umbilicais	0,49

Tabela 4.2: Resultados via simulação numérica de estudos de aniquilação de defeitos.

Autores	Tipo do defeito	Expoente α
Pargellis *et al.* (1991) Phys. Rev. Lett. **67**, 1570	Ponto	0,5
Blundell *et al.* (1992) Phys. Rev. A **46**, R6154	Corda	0,44
Yurke *et al.* (1993) Phys. Rev. E **47**, 1525	Ponto	$D^2 \ln D \sim t$
Zapotocky *et al.* (1995) Phys. Rev. E **51**, 1216	Corda	0,375
Rojas *et al.* (1999) Phys. Rev. E **60**, 212	Ponto	0,40
Denniston *et al.* (2001) Phys. Rev. E **64**, 021701	Corda	0,47
Svetec *et al.* (2006) Eur. Phys. J. E **20**, 71	Ponto	0,4
Oliveira *et al.* (2010) Phys. Rev. E **82**, 041707	Corda	0,5

Dessa forma, considerando a barra de erro, podemos afirmar que as simulações numéricas de Yurke e co-autores [14], Zapotocky e co-autores [15], Rojas e co-autores [143] e Svetec e co-autores [145], além dos experimentos de Shiwaku e co-autores [31], estão em acordo com os resultados experimentais apresentados aqui para um cristal líquido liotrópico.

Além disso, uma suposição importante feita na obtenção da equação de evolução temporal da distância D entre defeitos e antidefeitos é que a variação da separação média entre todos os defeitos em uma amostra, depois de uma transição de fase do tipo desordem-ordem (isotrópico-nemática, por exemplo), é determinada apenas pelas forças agindo em um par isolado de defeitos, ou seja, pelas forças que impulsionam o processo de aniquilação entre eles. As simulações feitas por Zapotocky confirmaram tal suposição, pois eles verificaram que o expoente relacionado à evolução e aniquilação de todos os defeitos em uma amostra é igual ao relacionado à evolução da distância entre um defeito e um antidefeito isolados.

Em nossos experimentos, investigamos todas as possíveis aniquilações entre defeitos e antidefeitos isolados, isto é, em vez de analisar a distância média entre todos os defeitos formados, focamos em pares de defeitos em aniquilação separadamente. O bom acordo entre nosso resultado o de Zapotocky [15] mostra uma consistência entre suas simulações numéricas e nosso trabalho experimental. Ainda, os resultados reportados aqui para o expoente de aniquilação α (Fig. 4.6) foram obtidos sob condições em que a distância D entre os defeitos era muito menor do que a largura do capilar de vidro.

Gostaríamos de ressaltar que os gráficos na Fig. 4.5 e todos os outros dos 46 pares analisados não mostram o aumento perceptível do expoente α com o aumento de D, fato apontado por Yurke [14] (Eq. 2.49). Essa característica do comportamento dos defeitos é difícil de ser analisada experimentalmente devido ao número de defeitos que aparecem na amostra. Até que um par de defeitos se torne isolado, não sabemos, com certeza, quando somente as duas forças - a atrativa F_a e a de atrito F_{at} - estão agindo sobre eles sem a influência da interação com os outros defeitos presentes. Como apontado por Zapotocky, isso pode ser uma indicação de que o comportamento dos defeitos logo após a sua formação, ou seja, quando a distância D entre eles ainda é elevada, pode não ser

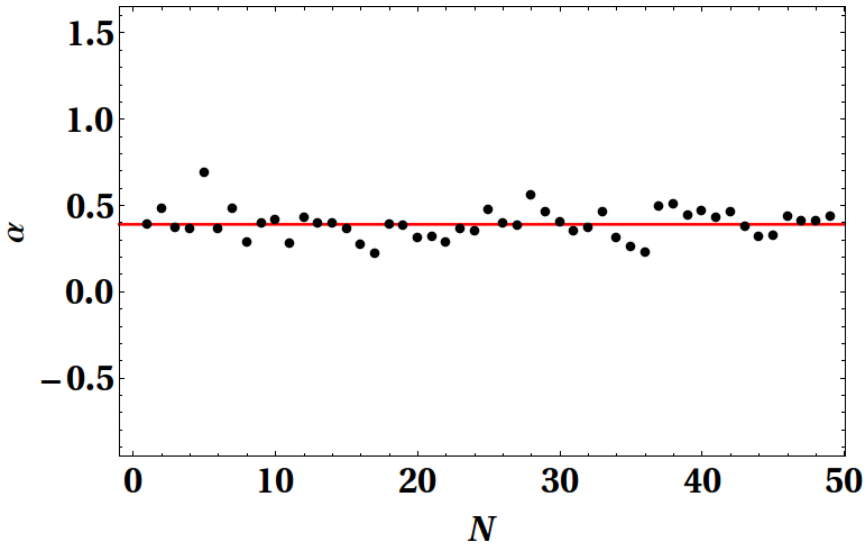

Figura 4.6: Os pontos representam os 49 expoentes obtidos para a dinâmica de aniquilação de defeitos tipo corda na mistura ternária KL/DeOH/H_2O, e a linha contínua vermelha corresponde ao valor médio $\langle\alpha\rangle = 0,390$, com um desvio padrão de $\sigma = 0,085$.

completamente descrito pelas forças $F_{at} \propto v \ln(D/\xi)$ e $F_a \propto 1/D$, assumidas na obtenção da Eq. (2.49).

Conclusões

Tendo visto, portanto, as propriedade e definições dos cristais líquidos, suas mesofases e aplicações, seus aspectos teóricos e, principalmente, a teoria relacionada à dinâmica dos defeitos topológicos, a proposta de uma investigação experimental sobre tal dinâmica em cristais líquidos liotrópicos foi desenvolvida satisfatoriamente, pois foi possível não apenas compreender melhor esse processo dinâmico, no que diz respeito à aniquilação entre defeitos e antidefeitos, como também contribuir para a literatura existente sobre o assunto.

Neste trabalho, apresentamos resultados experimentais relacionados à aniquilação entre defeitos e antidefeitos em um cristal líquido liotrópico com as seguintes concentrações em porcentagem de massa: KL $\rightarrow$ 27,49%, DeOH $\rightarrow$ 6,24% e H_2O $\rightarrow$ 66,27%. Quando comparados com a lei de potência $D \propto t^{\alpha}$, nossos resultados conduzem a um expoente $\alpha = 0,390$ com desvio padrão $\sigma = 0,085$, em que D e t representam a distância entre dois defeitos em aniquilação e o tempo restante para ela ocorrer respectivamente. Nossos resultados estão em bom acordo com os obtidos por Yurke e co-autores [14], Zapotocky e co-autores [15], Rojas e co-autores [143], Svetec e co-autores [145] e Shiwaku e co-autores [31]. Além disso, observamos somente defeitos do tipo corda ($m = \pm 1/2$) em nossa análise, fato também notado em outros trabalhos realizados em nosso laboratório [23, 29, 30, 106].

Em comparação aos cristais líquidos termotrópicos, os liotrópicos usados aqui oferecem uma melhor condição experimental para trabalhar com os defeitos, no sentido de que o tempo de aniquilação é muito maior e a interação de atração entre eles parece ser mais fraca. Supõe-se que a causa disso seja o fato de que a energia relacionada à configuração do diretor $\vec{n}$ em torno de um defeito tipo corda é menor do que a referente aos defeitos tipo ponto e, ainda, os constituintes dos cristais líquidos liotrópicos, ou seja, as micelas, são cerca de duas vezes maiores do que as moléculas que compõem um cristal líquido termotrópico, influenciando na viscosidade do material.

Pelo menos em relação aos expoentes α obtidos, as investigações demonstraram que a dinâmica de aniquilação dos defeitos com $m = \pm 1/2$ é equivalente a dos defeitos com $m = \pm 1$ estudados através de simulações computacionais nas Refs. [14], [143] e [145]. Tal comportamento equivalente é esperado em sistemas que apresentam defeitos topológicos em duas dimensões que são representados por pontos na amostra, como visto nas texturas *Schlieren* [15].

Foi observado em nossos experimentos que, depois da aniquilação, nenhum defeito permanece na região ou, em outras palavras, a soma sobre todos os valores de m - carga topológica - na amostra tende a zero, isto é, a lei de conservação da carga topológica foi verificada. Portanto, nossos resultados são novos no âmbito do cristal líquido liotrópico, até onde se sabe.

Apêndice A

Configuração do diretor ao redor de um defeito

A equação que descreve a configuração do diretor ao redor de um defeito, obtida na subseção 2.4.2, é dada por

$$\theta(\phi) = m\phi + \theta_0, \quad \text{com} \quad m = \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \ldots. \tag{A.1}$$

Vamos utilizá-la para construirmos essa configuração do diretor, para o caso em que $\theta_0 = 0$ e $m = 1$ e para $\theta_0 = 0$ e $m = 1/2$ (Figura A.1).

Antes de fazer essa construção, devemos relembrar que ϕ é o ângulo que localiza um conjunto de micelas alinhadas, em média, em uma certa direção dada pelo diretor $\vec{n}$ no plano polar, e θ é o ângulo que $\vec{n}$ faz com a reta x do plano cartesiano no sentido anti-horário.

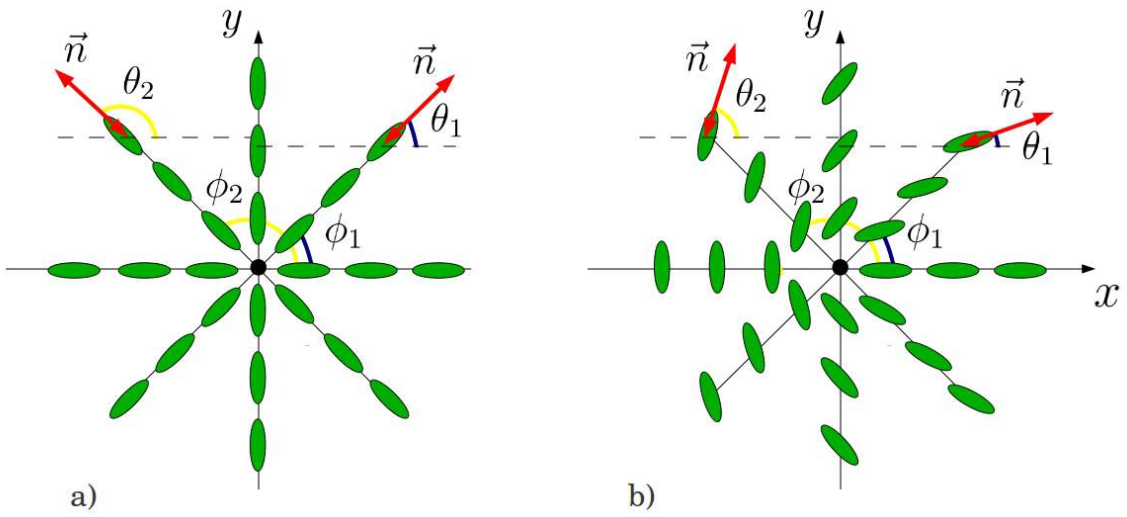

Figura A.1: Construção da disposição do diretor em torno de um defeito. a) Defeito tipo ponto com $m = 1$ e $\theta_0 = 0$. b) Defeito tipo corda com $m = 1/2$ e $\theta_0 = 0$. Adaptada da Ref. [106].

Na Fig. A.1, representamos o conjunto de micelas por uma única, de modo a tornar nossa figura mais didática. No caso do defeito com $m = 1$ e $\theta_0 = 0$, a partir da Eq. (A.1), vemos que o ângulo ϕ é sempre igual ao θ, como mostra a Fig. A.1-a). Já no caso do

defeito com $m = 1/2$ e $\theta_0 = 0$, o valor de θ é sempre a metade do valor de ϕ, como mostra a Fig. A.1-b). Os ângulos na Fig. A.1-a) são $\phi_1 = 45$, $\theta_1 = 45$, $\phi_2 = 135$ e $\theta_2 = 135$. Na Fig. A.1-b), os ângulos são $\phi_1 = 45$, $\theta_1 = 22,5$, $\phi_2 = 135$ e $\theta_2 = 67,5$.

Apêndice B

Propagação da luz em meios birrefringentes

Neste Apêndice, apresentamos a teoria que explica a expressão do índice de refração efetivo extraordinário, $N(\phi)$, utilizada na seção 3.2 para encontrarmos a intensidade da luz que chega na ocular do microscópio e na câmera CCD acoplada a ele [71].

B.1 Equação de Fresnel

O fato de a luz ser uma onda eletromagnética surge quando, ao desacoplarmos as equações de Maxwell[1], obtemos equações de onda para os campos elétrico e magnético, com uma velocidade de propagação igual a da luz. Quando estudamos a propagação dessas ondas no vácuo (ou na matéria), conseguimos explicar fenômenos ópticos. Tendo isso em vista, vamos ver um pouco mais sobre a propagação da luz em um meio.

Quando a radiação eletromagnética se propaga em um meio, a interação de seus campos elétrico e magnético com as moléculas do material causa uma mudança na sua velocidade de propagação. Tal velocidade em um meio qualquer é dada por

$$v = \frac{c}{n}, \tag{B.2}$$

em que n é o índice de refração do meio e c é a velocidade da luz no vácuo. Utilizando as equações de Maxwell, podemos ver que $v = 1/\sqrt{\mu\epsilon}$, assim, temos

$$n = c\sqrt{\mu\epsilon}, \tag{B.3}$$

em que μ e ϵ representam a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica do meio respectivamente.

A Eq. (B.3) é o índice de refração em um meio opticamente isotrópico, isto é, em um meio cujas direções são equivalentes e, portanto, isso faz com que ele tenha um único

[1] A partir das equações de Maxwell na ausência de cargas e correntes, a saber, (i) $\vec{\nabla}\cdot\vec{E} = 0$, (ii) $\vec{\nabla}\cdot\vec{B} = 0$, (iii) $\vec{\nabla}\times\vec{E} = -\partial\vec{B}/\partial t$, e (iv) $\vec{\nabla}\times\vec{B} = \mu_0\varepsilon_0\partial\vec{E}/\partial t$, aplica-se o rotacional nas equações (iii) e (iv) para obter [149]

$$\nabla^2\vec{E} = \mu_0\epsilon_0\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}, \quad \nabla^2\vec{B} = \mu_0\epsilon_0\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2}. \tag{B.1}$$

índice de refração. Para materiais que apresentam diferentes índices de refração, ou seja, materiais opticamente anisotrópicos, a equação que descreve a propagação das ondas é a de Fresnel, que mostraremos a seguir.

As equações de Maxwell para meios dielétricos na ausência de cargas e correntes externas são escritas, no SI, como:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \tag{B.4}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \tag{B.5}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \tag{B.6}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0, \tag{B.7}$$

em que $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico e $\vec{H}$ o campo magnético auxiliar[2].

Vamos considerar, primeiramente, um meio homogêneo, desconsiderando seus efeitos de magnetização ($\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, em que μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo), e, como raio luminoso, uma onda plana monocromática descrita pelo seguinte conjunto de equações:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right], \tag{B.8}$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{D}_0 \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right], \tag{B.9}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right], \tag{B.10}$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right], \tag{B.11}$$

em que $\vec{k}$ é o vetor de onda de módulo $k = 2\pi/\lambda = \omega/v$, $\vec{r}$ é o vetor posição do ponto de observação, ω é a frequência e λ o comprimento de onda. Substituindo nas equações de Maxwell, obtemos

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B} = \omega \mu_0 \vec{H}, \tag{B.12}$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \vec{D}, \tag{B.13}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{H} = 0, \tag{B.14}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{D} = 0. \tag{B.15}$$

Podemos, agora, combinar as equações (B.12) e (B.13) de forma a eliminar $\vec{H}$ e, assim, obter uma relação entre o vetor deslocamente elétrico $\vec{D}$ e o campo elétrico $\vec{E}$, que é dada por

$$\vec{k} \times \frac{1}{\omega \mu_0}\left(\vec{k} \times \vec{E}\right) = -\omega \vec{D}. \tag{B.16}$$

Utilizando a relação do triplo produto vetorial [149], $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$, a Eq. (B.16) torna-se

$$k^2 \vec{E} - (\vec{k} \cdot \vec{E})\vec{k} = \omega^2 \mu_0 \vec{D}. \tag{B.17}$$

[2] O deslocamento elétrico é dado por $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, sendo $\vec{P}$ o vetor polarização do material. O campo magnético auxiliar é dado por $\vec{H} = \mu^{-1} \vec{B}$.

Antes de continuarmos, devemos relembrar que, quando um campo elétrico é aplicado em um meio dielétrico (como é o caso dos cristais líquidos), pode ocorrer o surgimento de dipolos elétricos e, com isso, também aparece uma polarização elétrica. Nesse caso, podemos escrever o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$ em termos das componentes do tensor permissividade elétrica relativa, ϵ_{ij}, como segue:

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j. \tag{B.18}$$

O tensor ϵ_{ij} é simétrico e, quando diagonalizado, isto é, escrito em um sistema de coordenadas próprias, possui a seguinte forma:

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{bmatrix}, \tag{B.19}$$

em que cada componente representa um valor da permissividade elétrica em relação às direções x, y e z. Agora, é possível voltar e reescrever a Eq. (B.17) utilizando as Eqs. (B.18) e (B.19) para obter

$$\begin{aligned} k^2 E_i - (k_j E_j) k_i - \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i = 0, \\ \left(\frac{k^2}{\omega^2 \mu_0 \epsilon_0}\right) E_i - \left(\frac{k_j}{\omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}\right) E_j \left(\frac{k_i}{\omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}\right) - \epsilon_{ij} E_i = 0. \end{aligned} \tag{B.20}$$

Note que, se introduzirmos uma grandeza conhecida como "vetor índice de refração", que possui as componentes $N_i = \frac{k_i}{\omega} \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ com módulo $N = \frac{c}{v}$ [24], a Eq. (B.20) pode, ainda, ser escrita na forma matricial como segue:

$$\begin{bmatrix} N^2 - N_x N_x - \epsilon_x & -N_x N_y & -N_x N_z \\ -N_y N_x & N^2 - N_y N_y - \epsilon_y & -N_y N_z \\ -N_z N_x & -N_z N_y & N^2 - N_z N_z - \epsilon_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \tag{B.21}$$

Por meio da forma matricial, é possível ver que a existência de uma solução, que não seja $E_x = E_y = E_z = 0$, impõe que o determinante da primeira matriz na (B.21) se anule. Sendo assim, após um exaustivo cálculo algébrico para resolvermos esse determinante e reagrupar os termos semelhantes, chegamos à equação de Fresnel:

$$N^2 \epsilon_i N_i^2 - [\epsilon_x N_x^2 (\epsilon_y + \epsilon_z) + \epsilon_y N_y^2 (\epsilon_x + \epsilon_z) + \epsilon_z N_z^2 (\epsilon_x + \epsilon_y)] + \epsilon_x \epsilon_y \epsilon_z = 0. \tag{B.22}$$

Vamos ver, agora, como a equação de Fresnel se aplica a materiais uniaxiais.

B.1.1 Ondas ordinárias e extraordinárias

Os materiais ditos uniaxiais apresentam duas constantes dielétricas em direções perpendiculares, possibilitando, dessa forma, o fenômeno da birrefringência. Isso significa que a matriz (B.19) possui dois autovalores degenerados. Considerando que esses autovalores sejam os relacionados aos eixos y e z, e que a direção x seja a paralela à propagação da luz, a Eq. (B.22) é reduzida a

$$(N^2 - \epsilon_\perp)(\epsilon_{||} N_x^2 + \epsilon_\perp (N_y^2 + N_z^2) - \epsilon_{||} \epsilon_\perp) = 0, \tag{B.23}$$

com $\epsilon_\perp$ e $\epsilon_{||}$ representando as constantes dielétricas perpendicular e paralela ao eixo óptico do meio respectivamente.

A Eq. (B.23) possui duas raízes:

$$N^2 = \epsilon_\perp \tag{B.24}$$

e

$$\epsilon_{||} N_x^2 + \epsilon_\perp (N_y^2 + N_z^2) = \epsilon_{||}\epsilon_\perp \Rightarrow \frac{N_x^2}{\epsilon_\perp} + \frac{N_y^2}{\epsilon_{||}} + \frac{N_z^2}{\epsilon_{||}} = 1. \tag{B.25}$$

Essas raízes revelam que, em um meio uniaxial, existem duas superfícies de índices de refração diferentes [24]: uma esférica, Eq. (B.24), e uma elipsoidal, Eq. (B.25). Há dois pontos onde essas superfícies se encontram, e o eixo que une esses dois pontos é justamente o eixo óptico (Fig. B.1).

Como dito na subseção (2.1.1), quando a luz passa por um material birrefringente uniaxial, ela é dividida em uma onda ordinária e outra extraordinária. O campo elétrico da onda ordinária oscila perpendicularmente ao eixo óptico, o que significa que ela está sob o efeito da superfície de refração esférica, por sentir apenas a presença da constante dielétrica $\epsilon_\perp$. Assim, podemos concluir que a onda ordinária se comporta como se estivesse em um meio isotrópico, enquanto que a onda extraordinária se propaga sob a influência da superfície elipsoidal, gerando, assim, uma frente de onda em forma de elipse. Desse modo, podemos concluir que o índice de refração da onda extraordinária depende da sua direção de propagação.

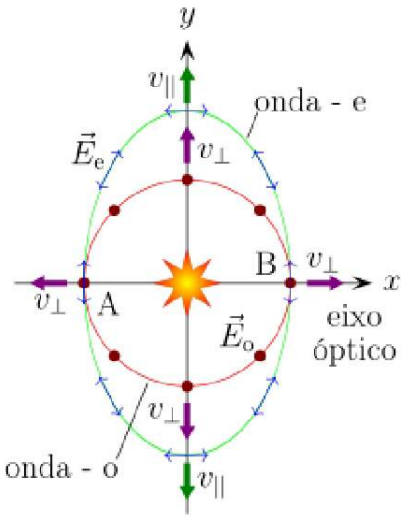

Figura B.1: Frente de onda ordinária e extraordinária em uma material birrefringente negativo. Os pontos A e B são os pontos de intersecção das duas frentes de onda e o eixo que conecta os dois pontos é definido como eixo óptico [71].

Então, considerando que o vetor de onda $\vec{k}$ faz um ângulo ϕ com o eixo óptico, temos

$$N_x^2 = N^2 \cos^2\phi, \tag{B.26}$$
$$N_y^2 + N_z^2 = N^2 \operatorname{sen}^2\phi \tag{B.27}$$

e, substituindo as Eqs. (B.26) e (B.27) em (B.23), obtemos o índice de refração efetivo

para a onda extraordinária em função de ϕ, que é

$$\begin{aligned} \frac{1}{N(\phi)} &= \frac{\cos^2\phi}{\epsilon_\perp} + \frac{\mathrm{sen}^2\,\phi}{\epsilon_{||}}, \\ N(\phi) &= \frac{n_\perp n_{||}}{\sqrt{n_{||}^2\cos^2\phi + n_\perp^2\,\mathrm{sen}^2\,\phi}}, \end{aligned} \tag{B.28}$$

em que $n_\perp = \sqrt{\epsilon_\perp}$ e $n_{||} = \sqrt{\epsilon_{||}}$ são os índices de refração perpendicular e paralelo à propagação da onda respectivamente.

Nos cristais líquidos, $n_{||}$ coincide com o vetor diretor $\vec{n}$. Quando $n_{||} > n_\perp$, o material é dito uniaxial positivo e, caso contrário, negativo. A medida de birrefringência é dada por $\Delta n = n_{||} - n_\perp$. Nos termotrópicos, a birrefringência tem um valor em torno de 0,2 [150] e, nos liotrópicos, em torno de 0,002 [151].

Em resumo, temos que, em um meio birrefringente uniaxial, a luz incidente passa a ter duas frentes de onda: uma esférica, que se comporta como se estivesse em um meio isotrópico, pois sente apenas o efeito de uma constante dielétrica; e a outra elipsoidal, pois ela percebe o efeito dos dois índices de refração, tendo um índice de refração efetivo (Eq. (B.28)) que varia com o ângulo formado entre a onda incidente e o eixo óptico. A Fig. (B.1) ilustra o caso.

Apêndice C

Texturas das aniquilações entre os defeitos

Neste apêndice, apresentaremos sequências que mostram a aproximação entre defeitos e antidefeitos até a aniquilação nos 49 casos estudados neste trabalho. A Tabela C.1 resume as informações sobre cada análise. Os valores na coluna "Intervalo" representam o intervalo de tempo entre cada foto e os da coluna "t_0" o tempo total que levou cada processo de aniquilação desde o início de sua observação.

Tabela C.1: Parâmetros das análises das aniquilações

Análise	**N° de fotos**	**Intervalo** (s)	t_0 (s)	**Figura**
1	319	120	38160	C.1
2	200	120	23880	C.2
3	200	120	23880	C.3
4	107	150	16050	C.4
5	200	150	29850	C.5
6	200	90	17910	C.6
7	200	90	17910	C.7
8	200	90	17910	C.8
9	200	90	17910	C.9
10	128	90	11430	C.10
11	200	90	17910	C.11
12	200	90	17910	C.12
13	90	60	5340	C.13
14	200	600	119400	C.14
15	200	600	119400	C.15
16	200	600	119400	C.16
17	200	600	119400	C.17
18	200	600	119400	C.18
19	100	600	59400	C.19
20	67	600	39600	C.20
21	129	90	11520	C.21
22	123	90	10980	C.22

Análise	**N° de fotos**	**Intervalo** (s)	t_0 (s)	**Figura**
23	150	90	13410	C.23
24	150	90	13410	C.24
25	150	90	13410	C.25
26	150	90	13410	C.26
27	150	90	13410	C.27
28	150	90	13410	C.28
29	100	90	8910	C.29
30	100	300	29700	C.30
31	100	240	23760	C.31
32	100	240	23760	C.32
33	150	120	17880	C.33
34	150	120	17880	C.34
35	120	120	14280	C.35
36	150	120	17880	C.36
37	150	120	17880	C.37
38	150	120	17880	C.38
39	100	300	29700	C.39
40	100	240	24000	C.40
41	100	240	24000	C.41
42	125	240	30000	C.42
43	41	240	9840	C.43
44	101	240	24240	C.44
45	101	240	24240	C.45
46	100	240	24000	C.46
47	34	240	8160	C.47
48	90	240	21600	C.48
49	60	240	14400	C.49

A seguir, temos as figuras com as 49 aniquilações analisadas. As figuras das texturas *Schlieren* têm uma ampliação de 50×. Vale ressaltar que a quantidade de aniquilações utilizadas nesse trabalho é condicionada pelo número de fotos obtidas com a técnica de microscopia óptica de luz polarizada. O software utilizado na obtenção das posições dos defeitos foi o IMAGETOOL®[1].

[1]Disponível em: <http://compdent.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>. Acesso em: 28 set. 2012.

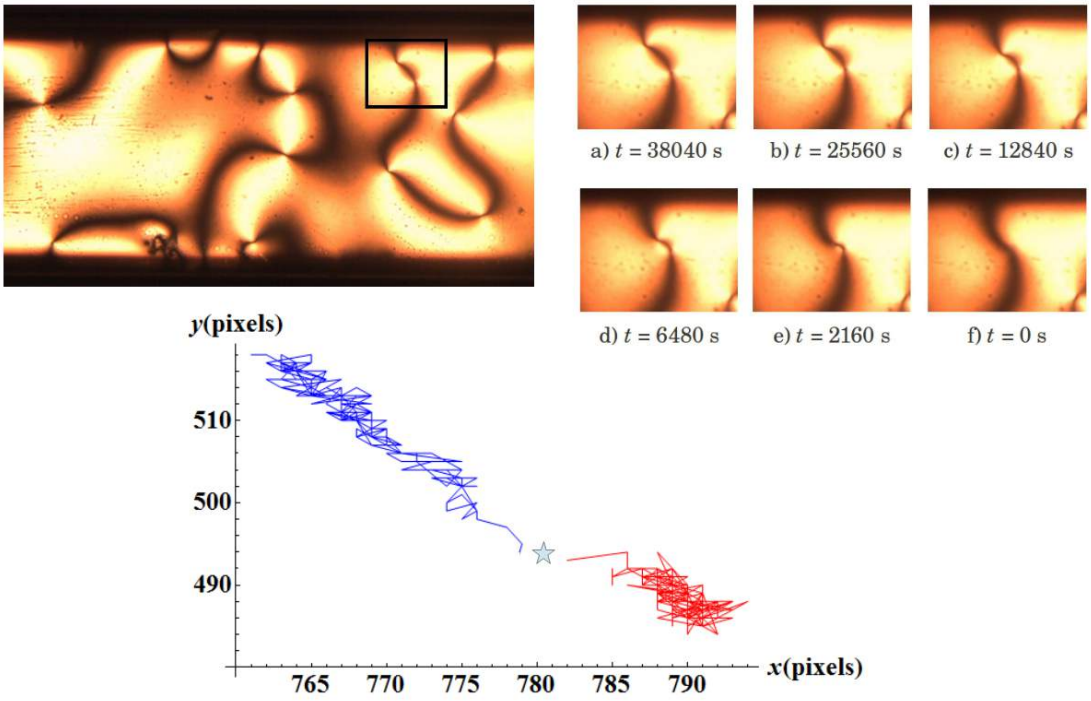

Figura C.1: Análise 1 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

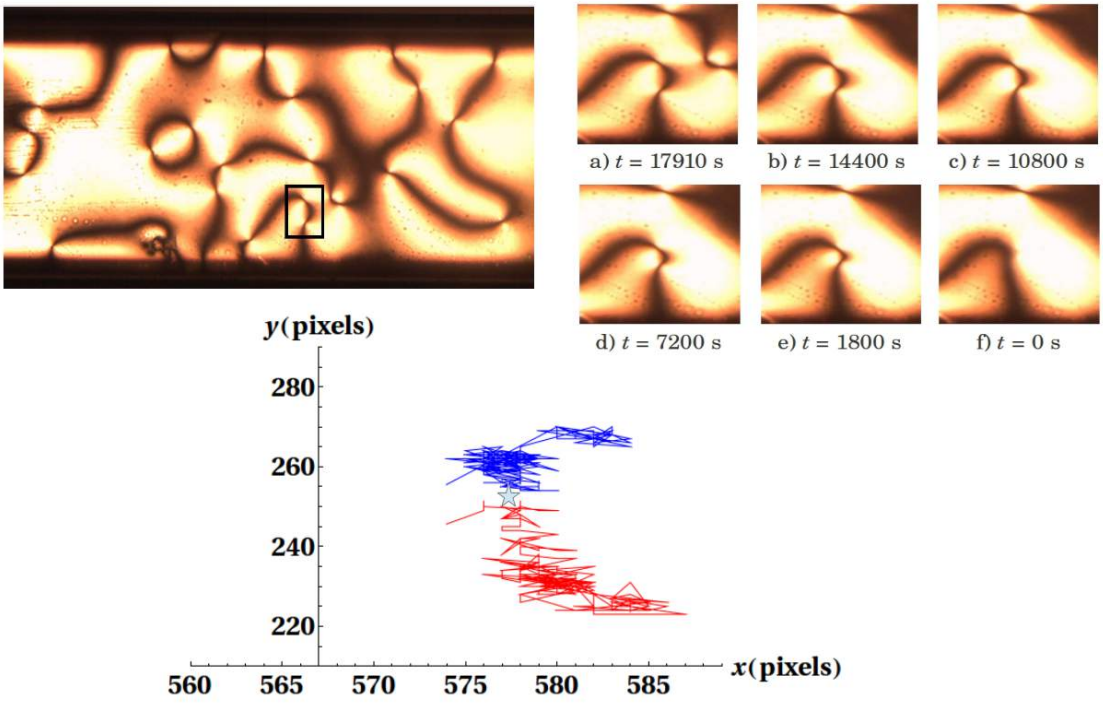

Figura C.2: Análise 2 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

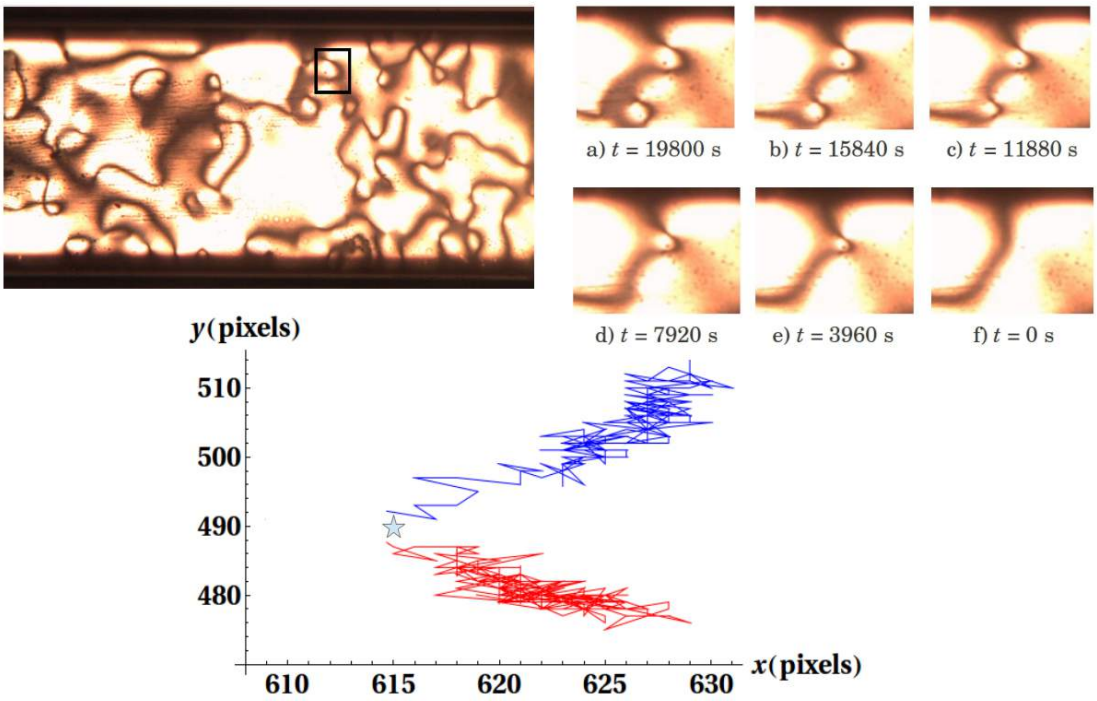

Figura C.3: Análise 3 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

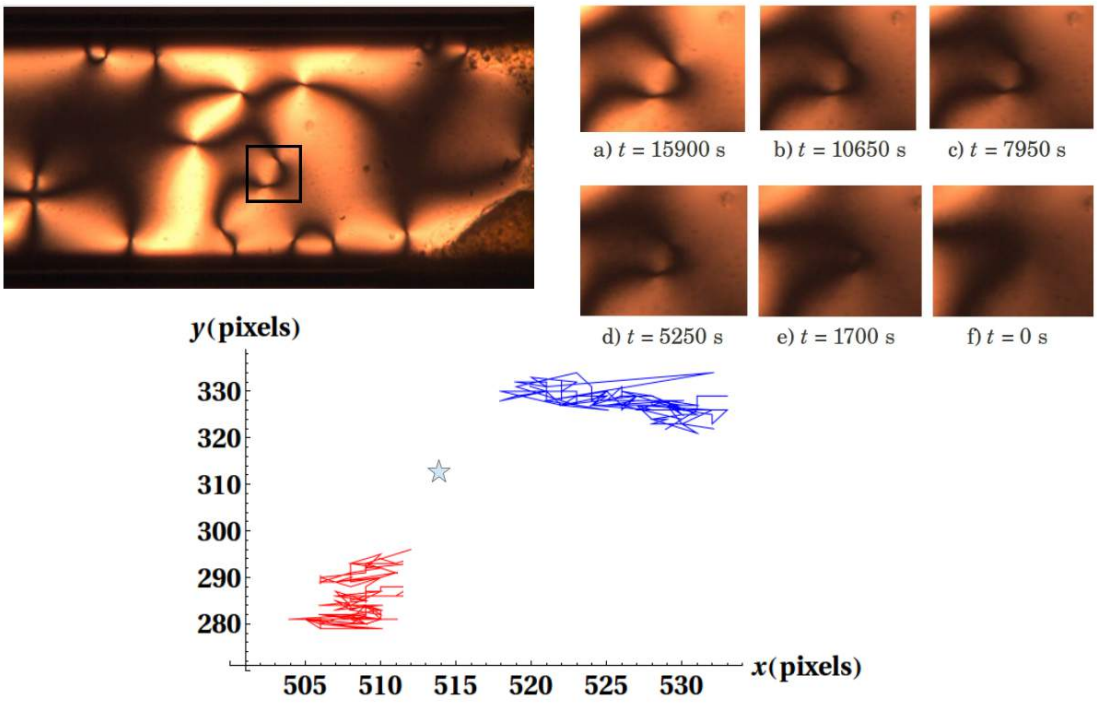

Figura C.4: Análise 4 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

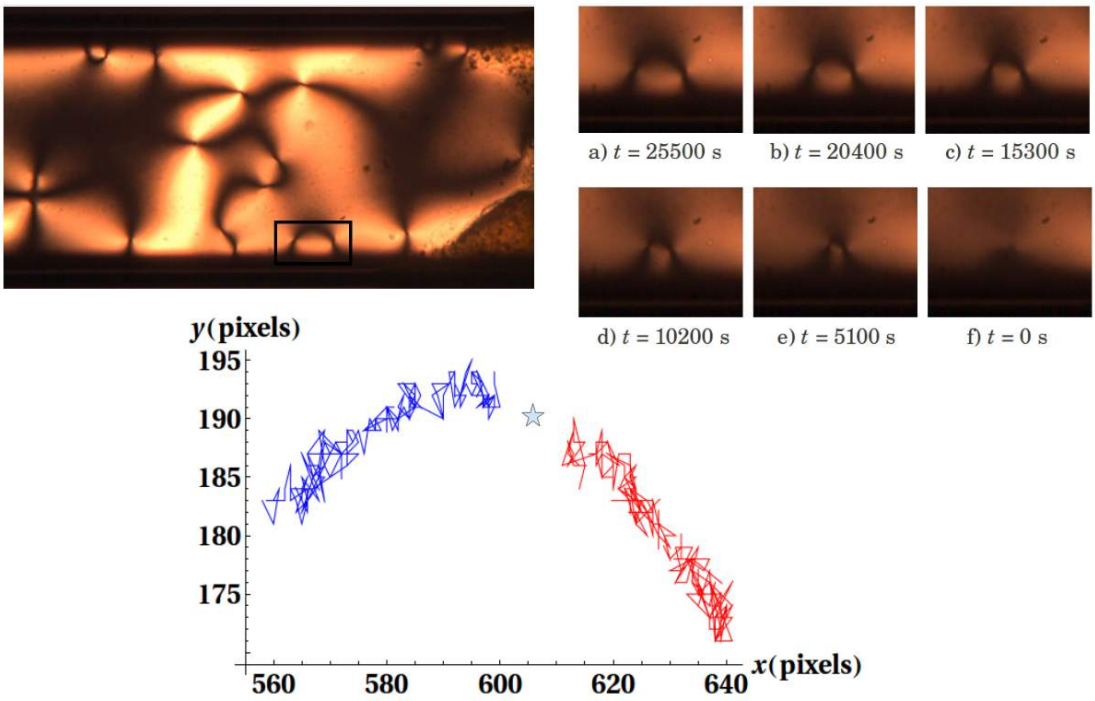

Figura C.5: Análise 5 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

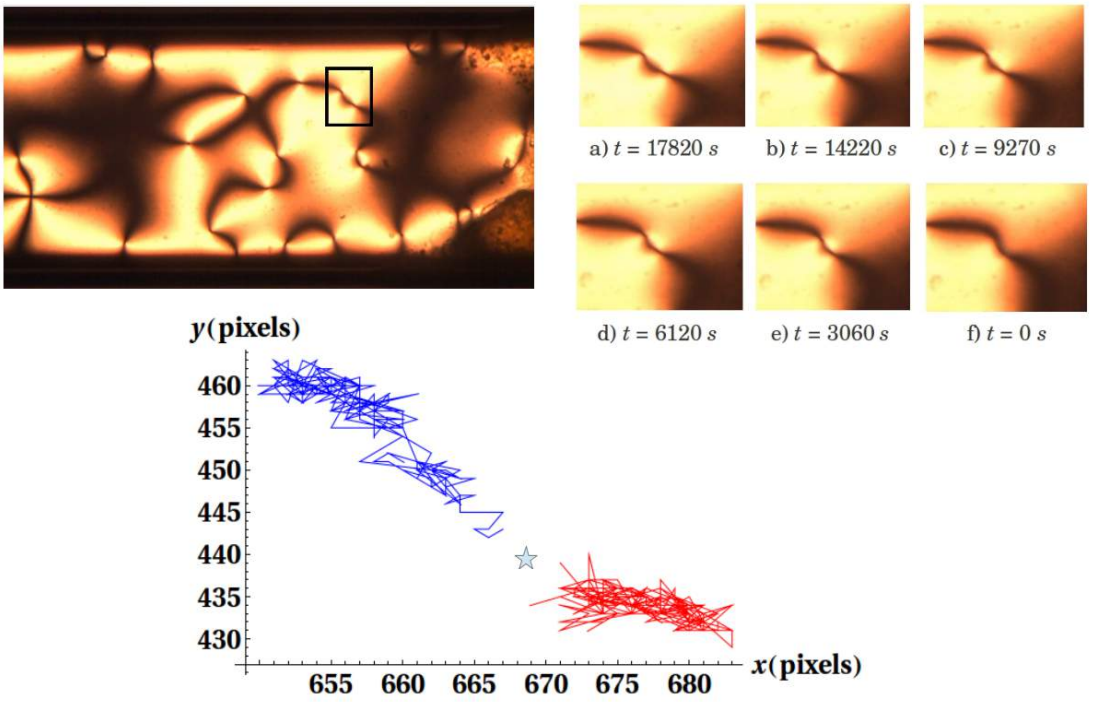

Figura C.6: Análise 6 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

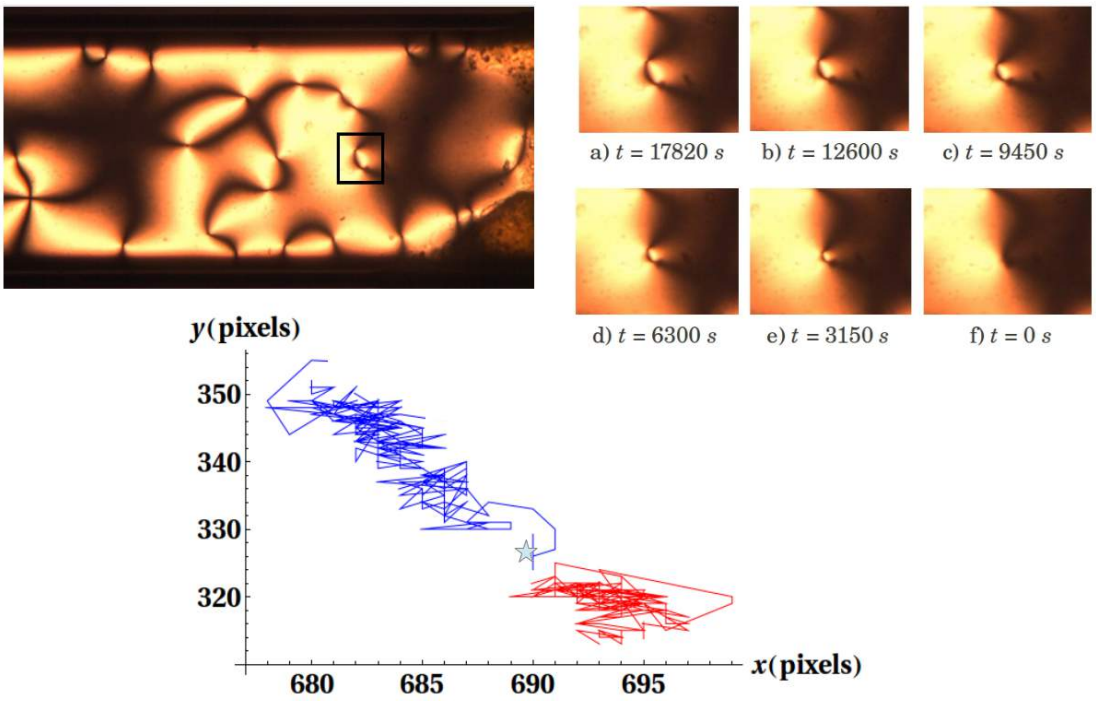

Figura C.7: Análise 7 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

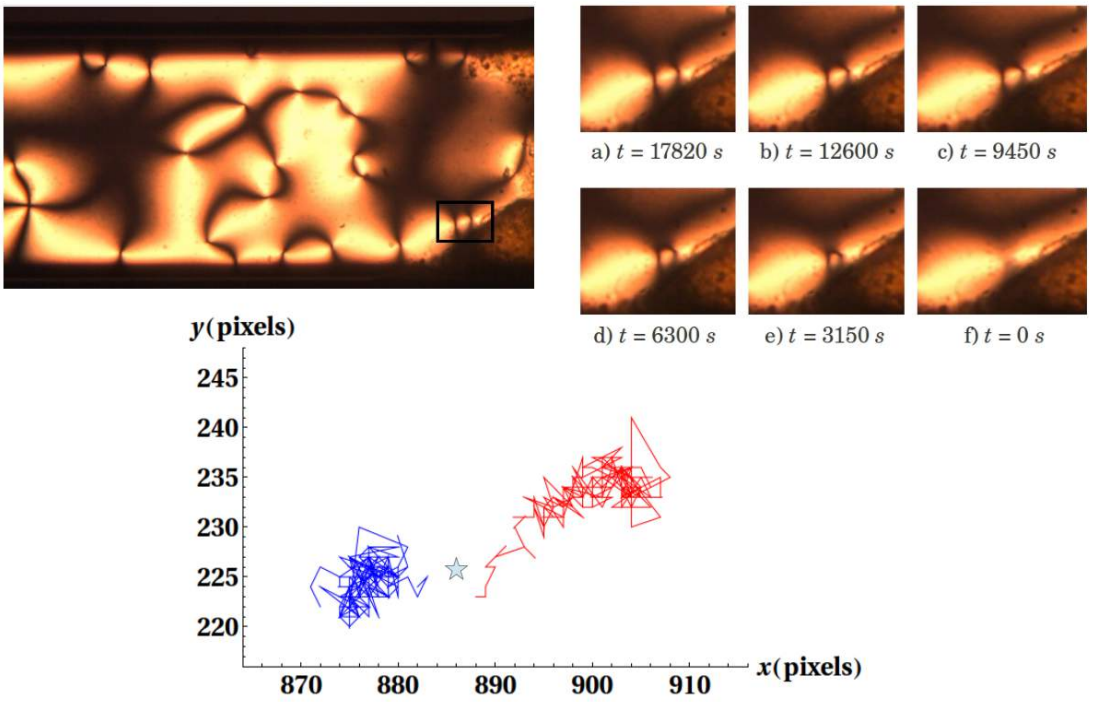

Figura C.8: Análise 8 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

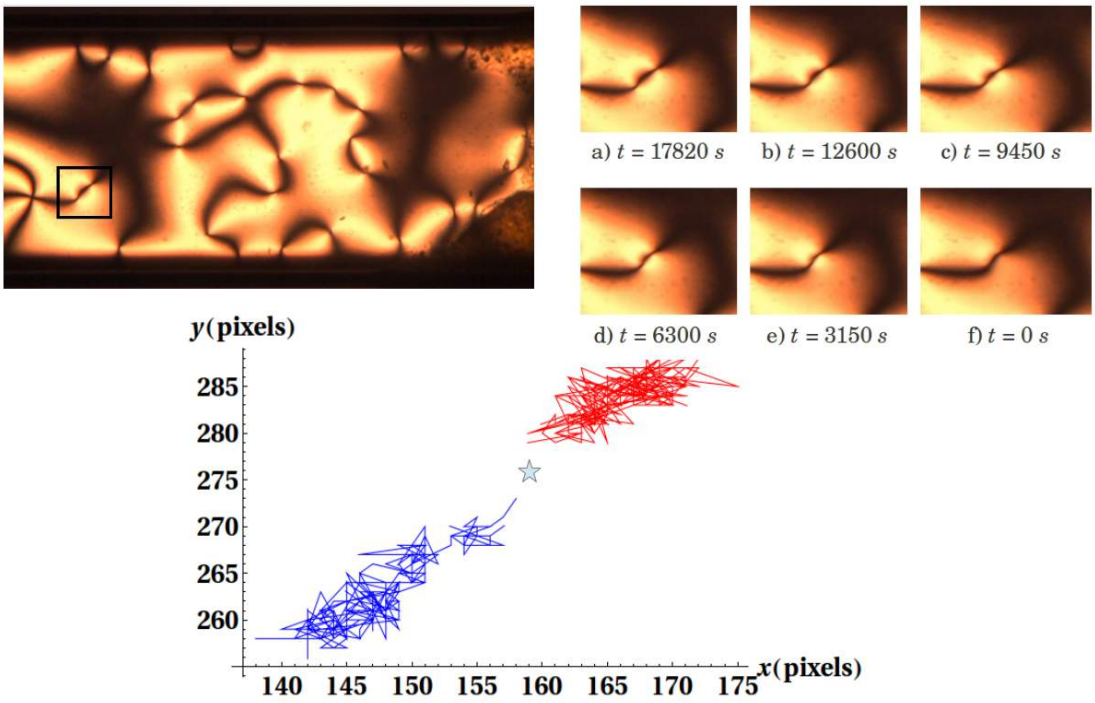

Figura C.9: Análise 9 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

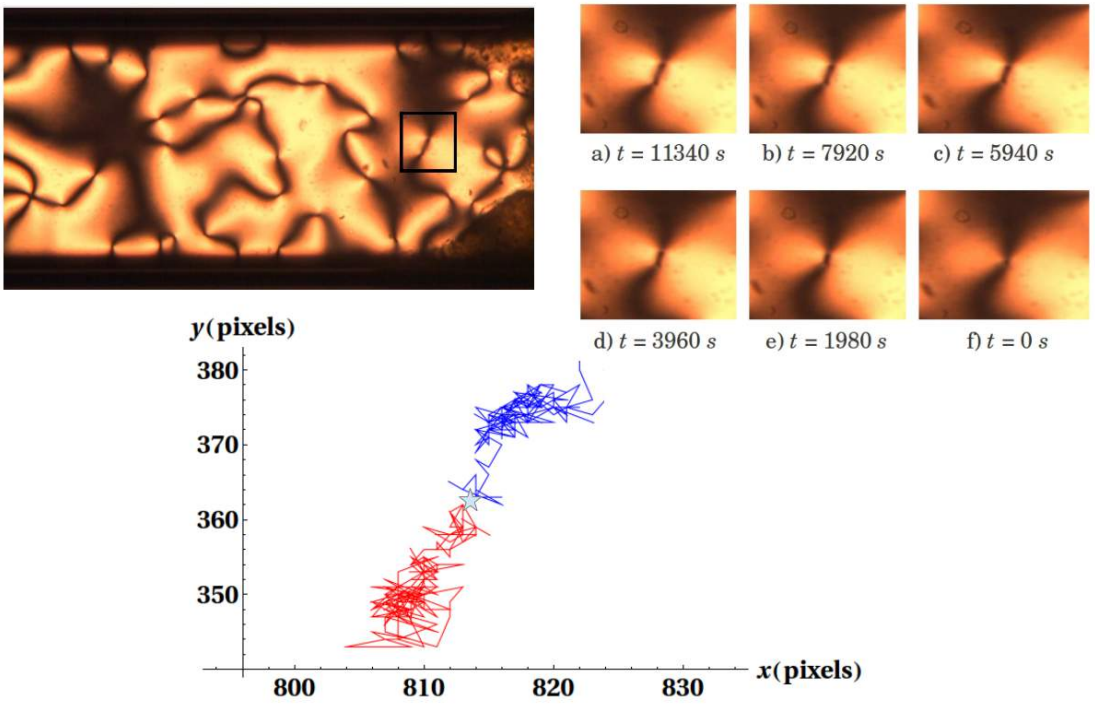

Figura C.10: Análise 10 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

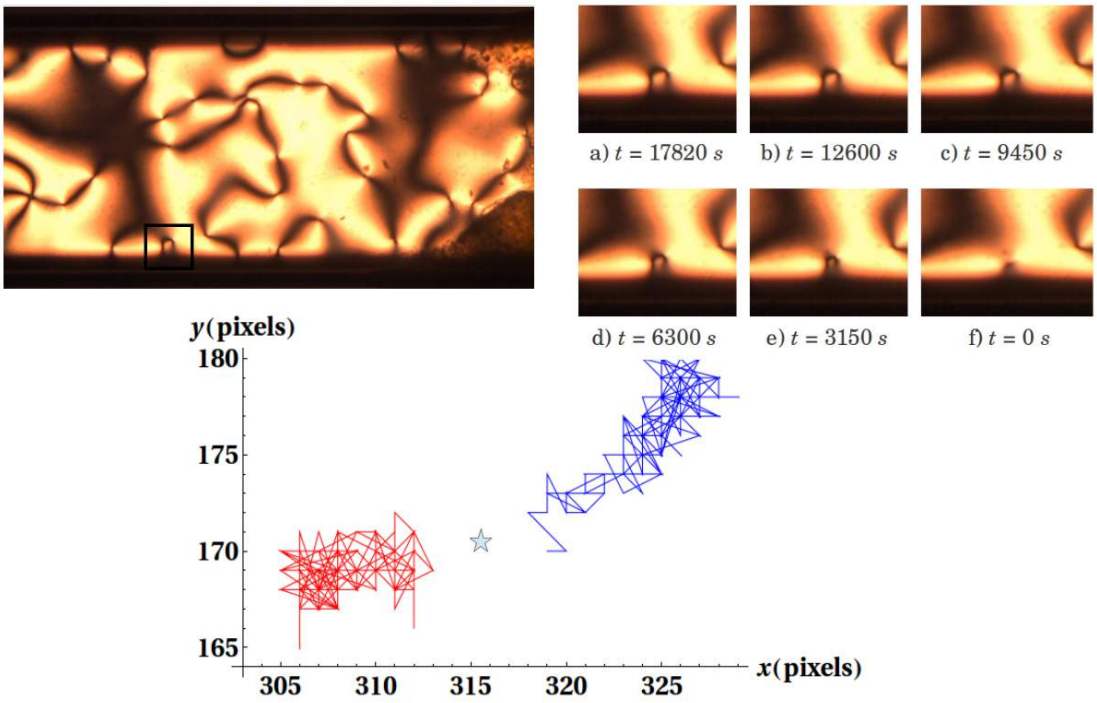

Figura C.11: Análise 11 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

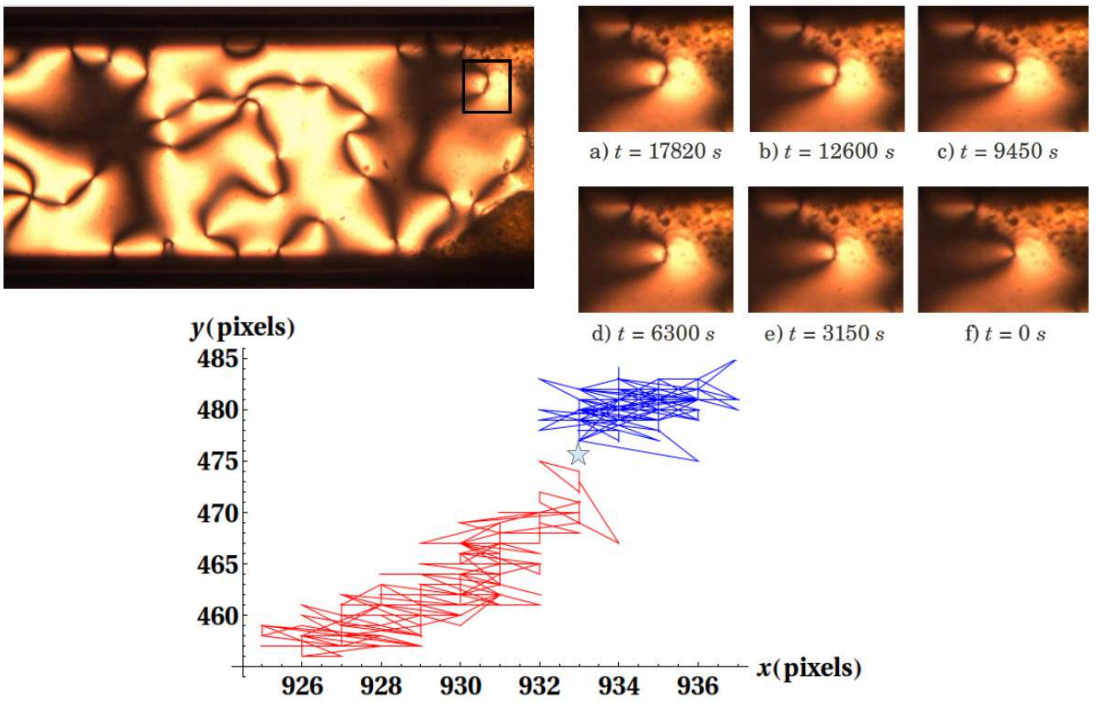

Figura C.12: Análise 12 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

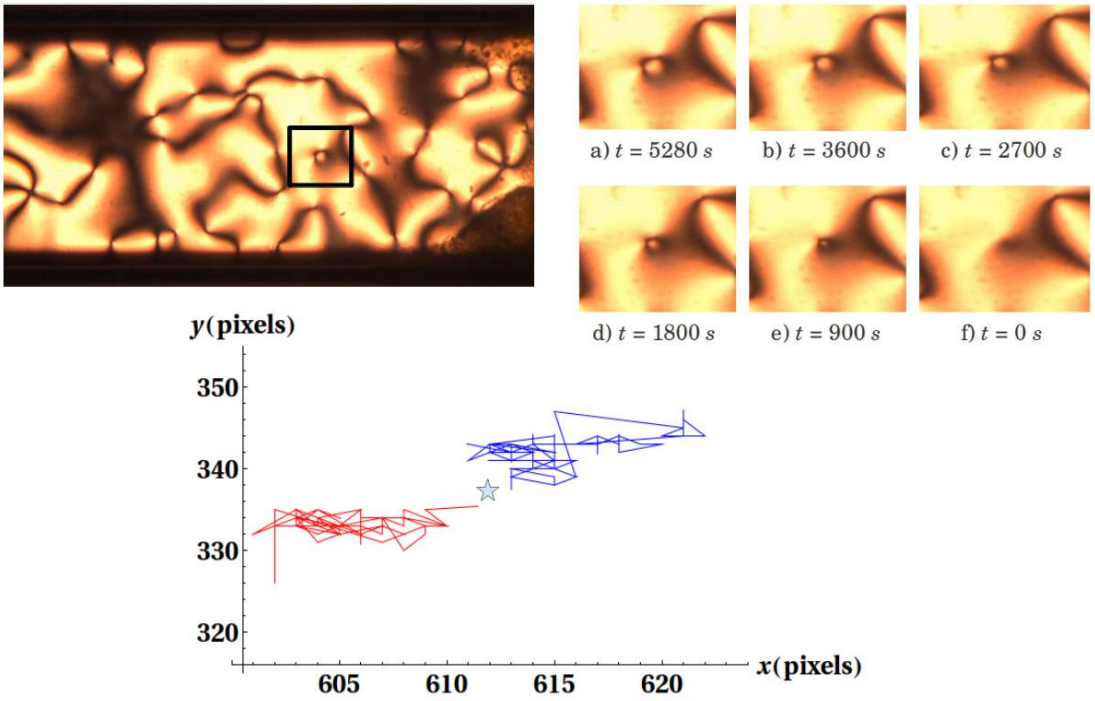

Figura C.13: Análise 13 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

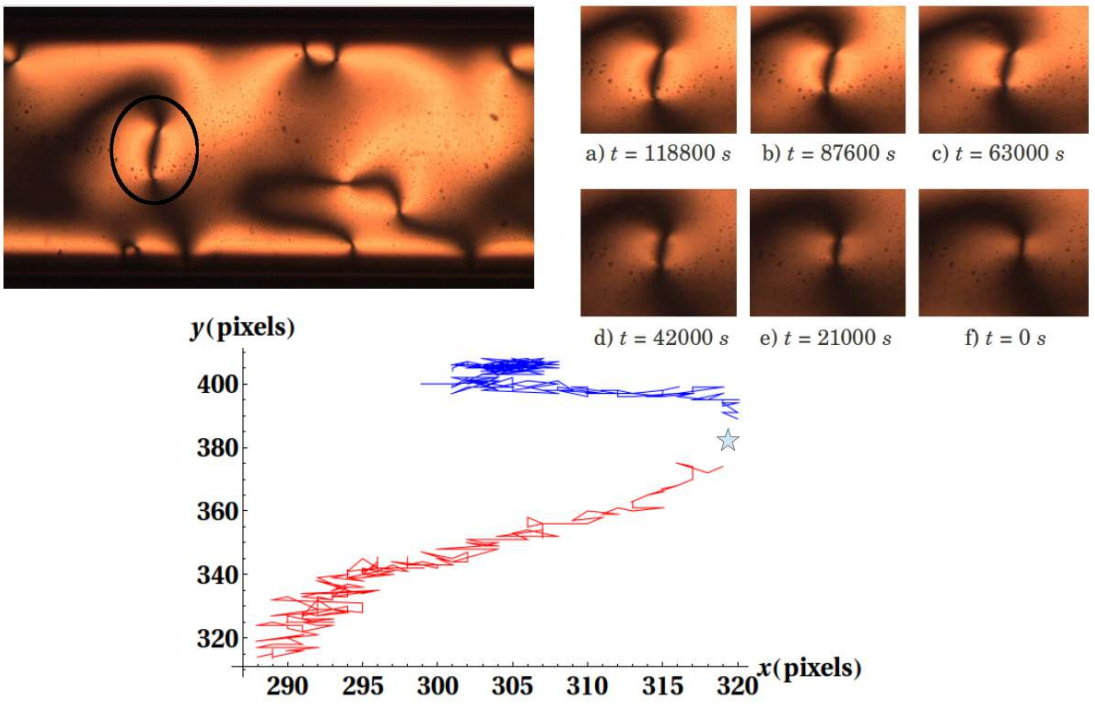

Figura C.14: Análise 14 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

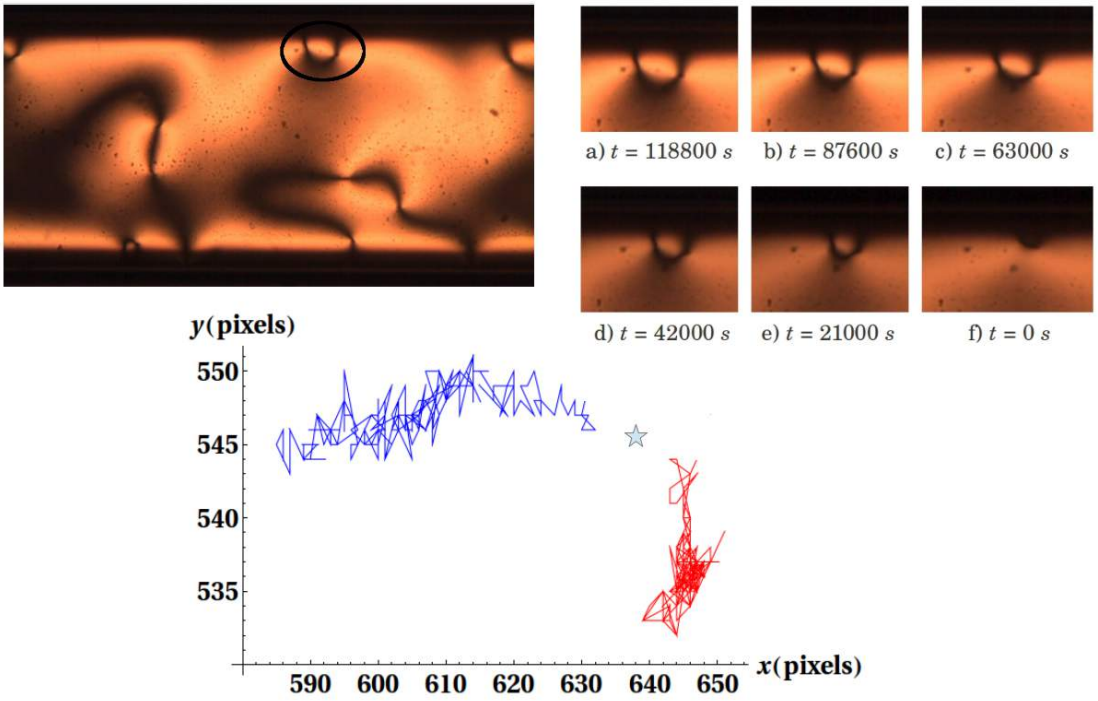

Figura C.15: Análise 15 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

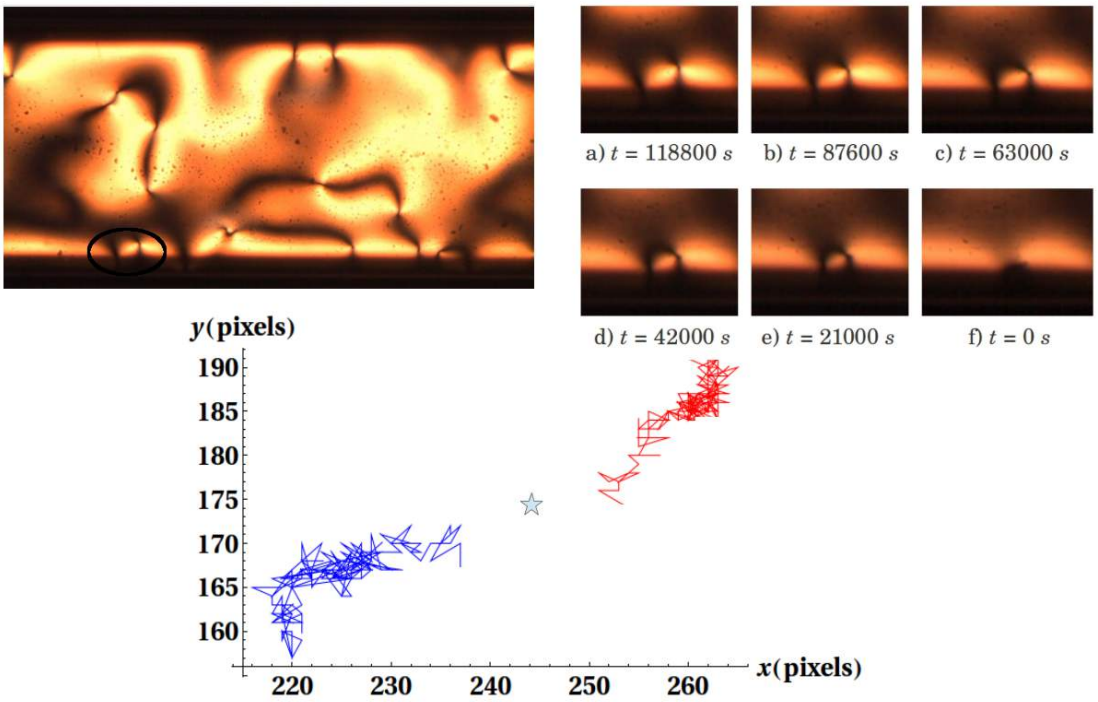

Figura C.16: Análise 16 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

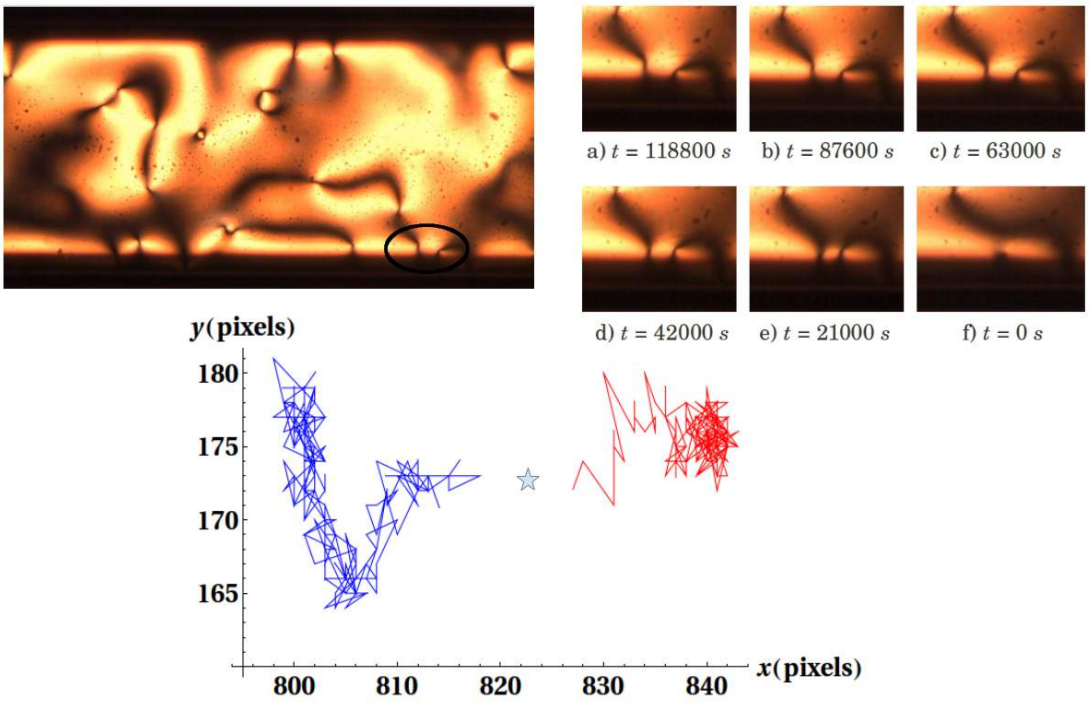

Figura C.17: Análise 17 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

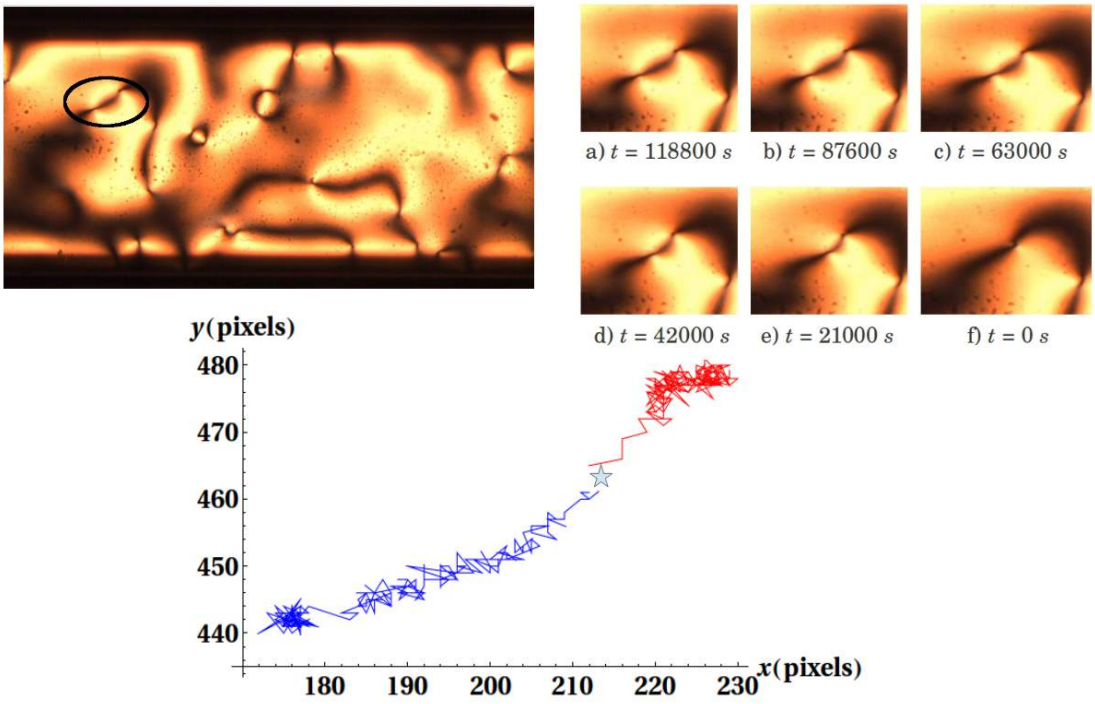

Figura C.18: Análise 18 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

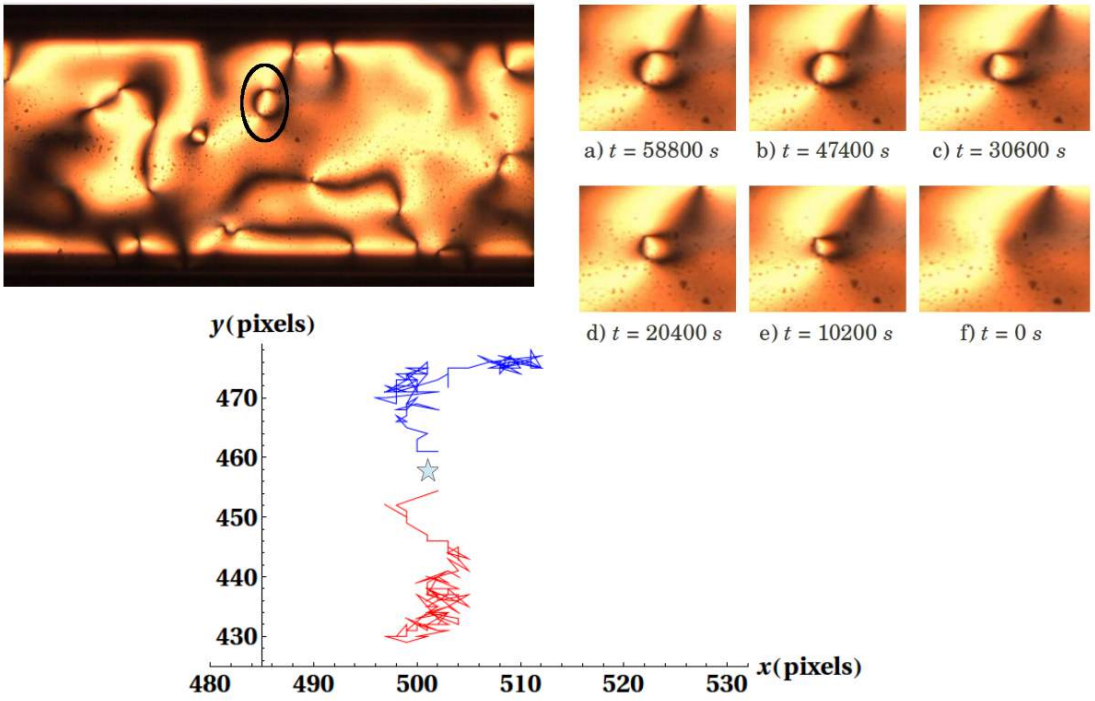

Figura C.19: Análise 19 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

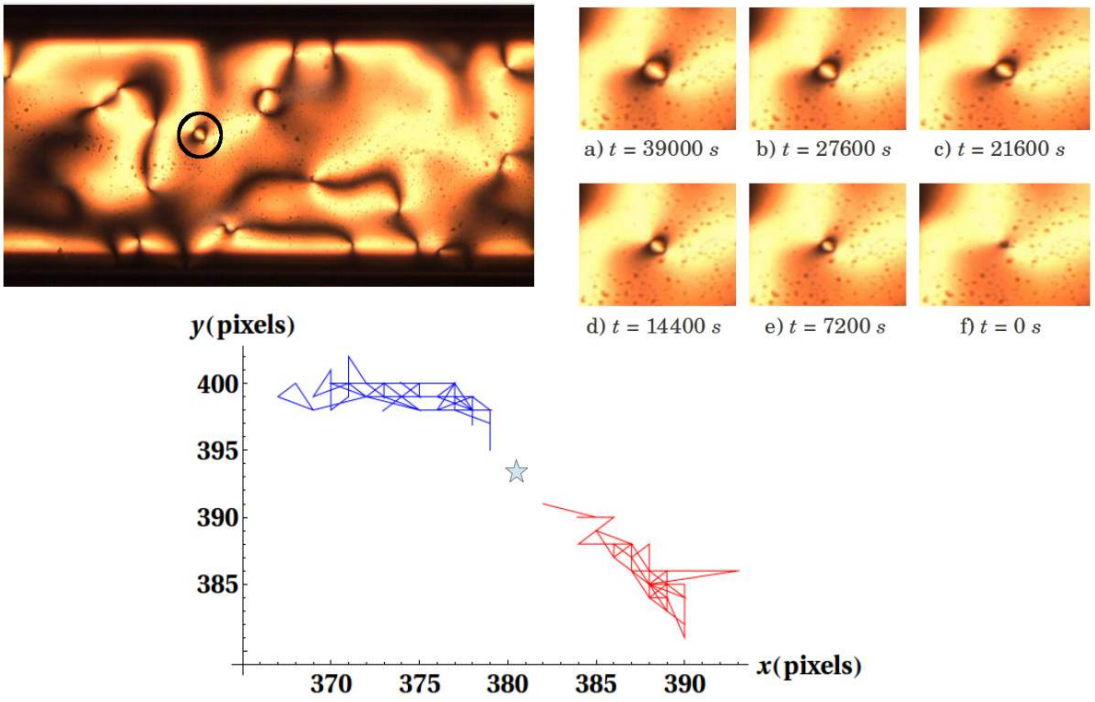

Figura C.20: Análise 20 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

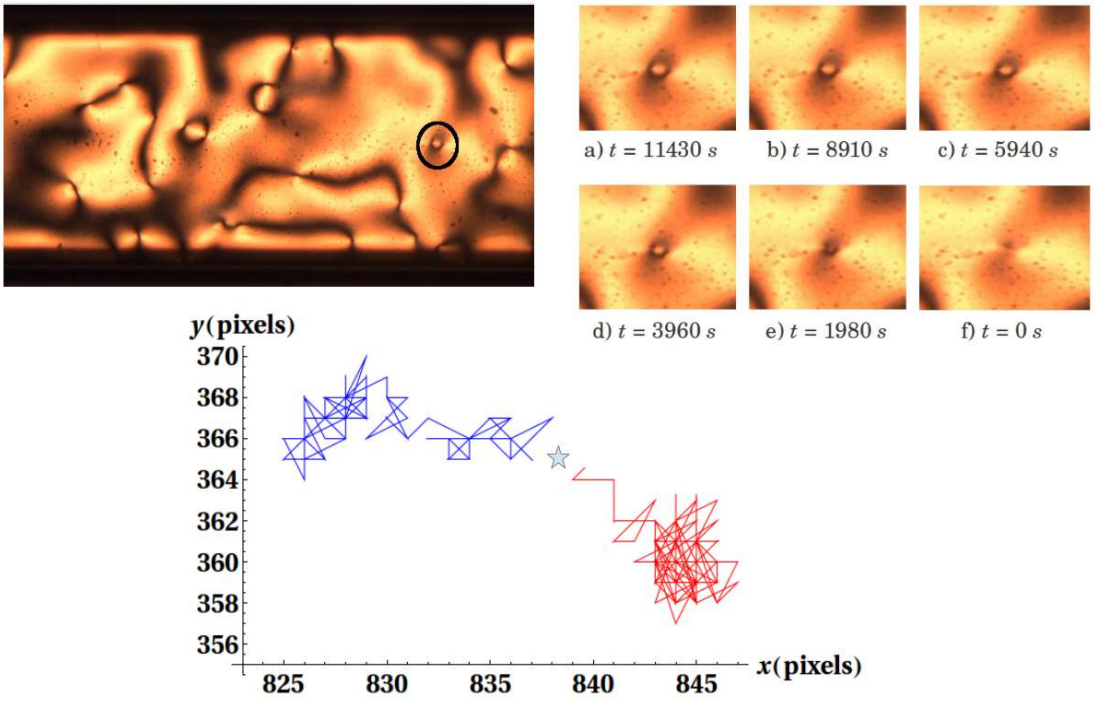

Figura C.21: Análise 21 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

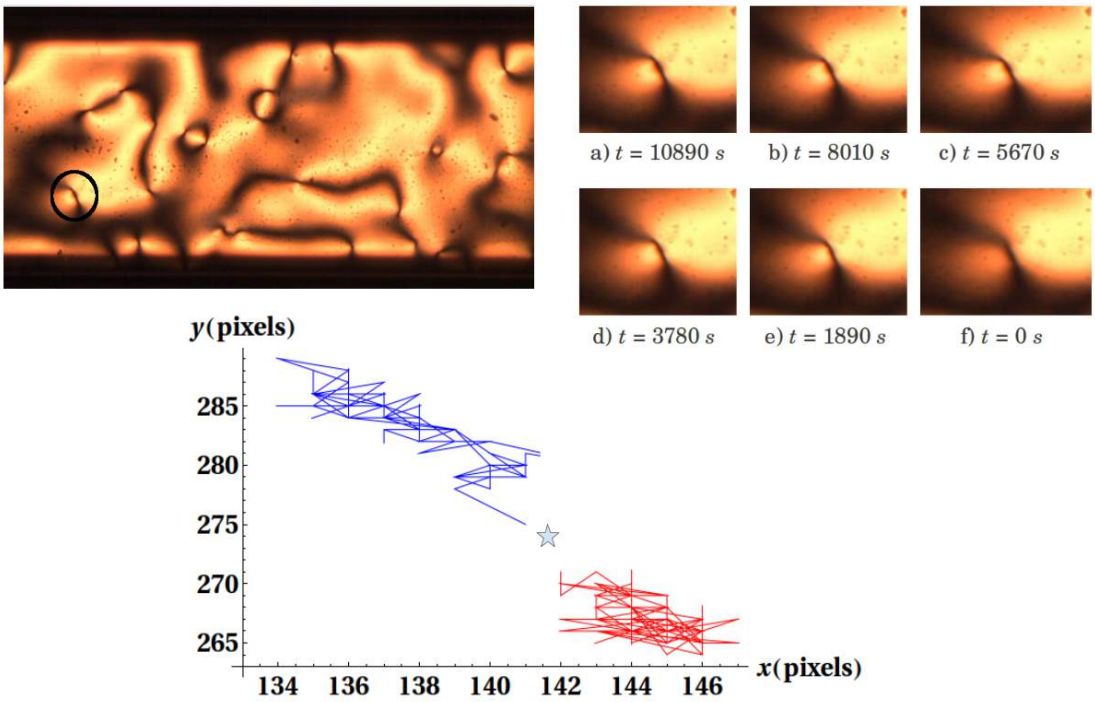

Figura C.22: Análise 22 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

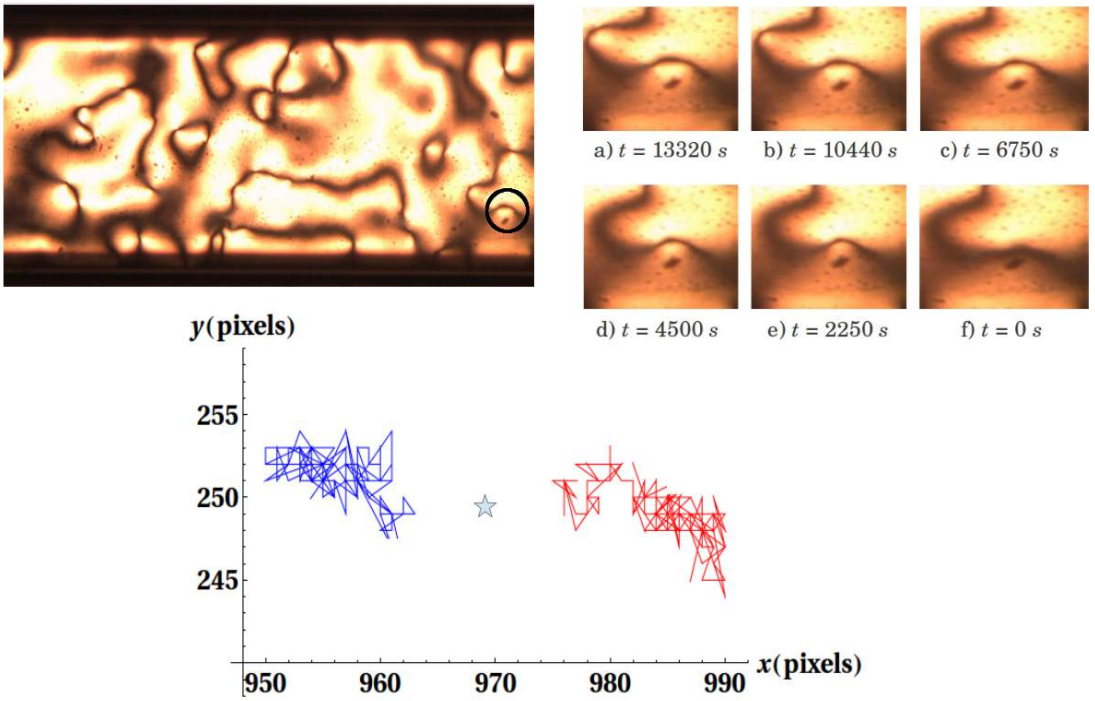

Figura C.23: Análise 23 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

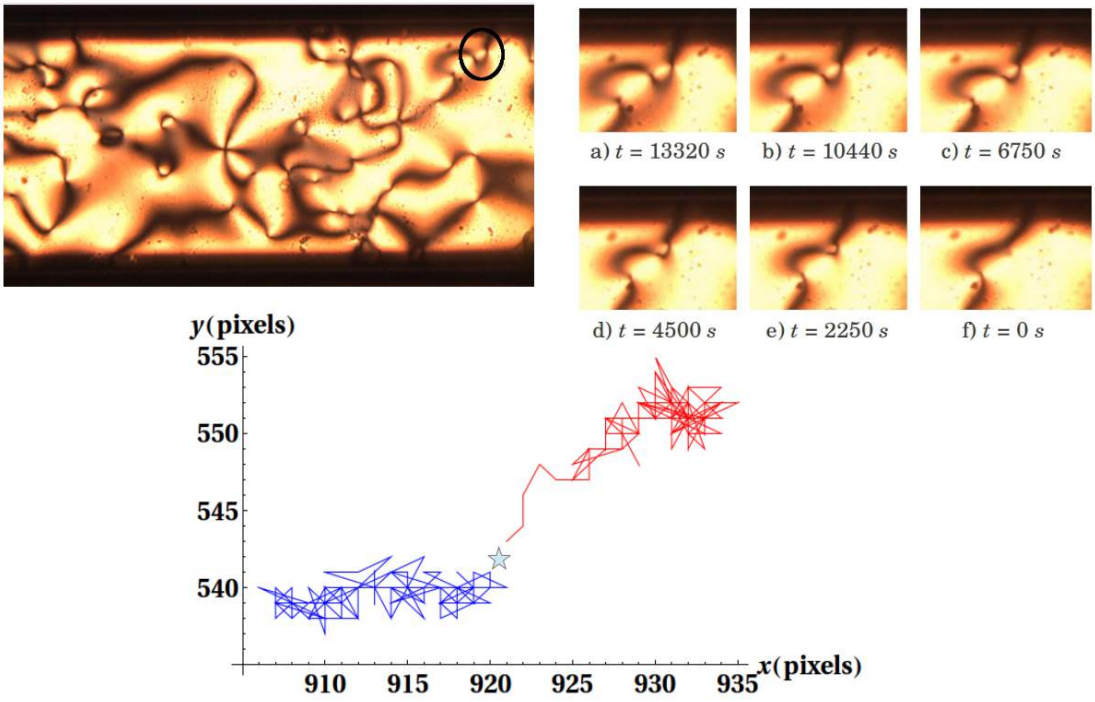

Figura C.24: Análise 24 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

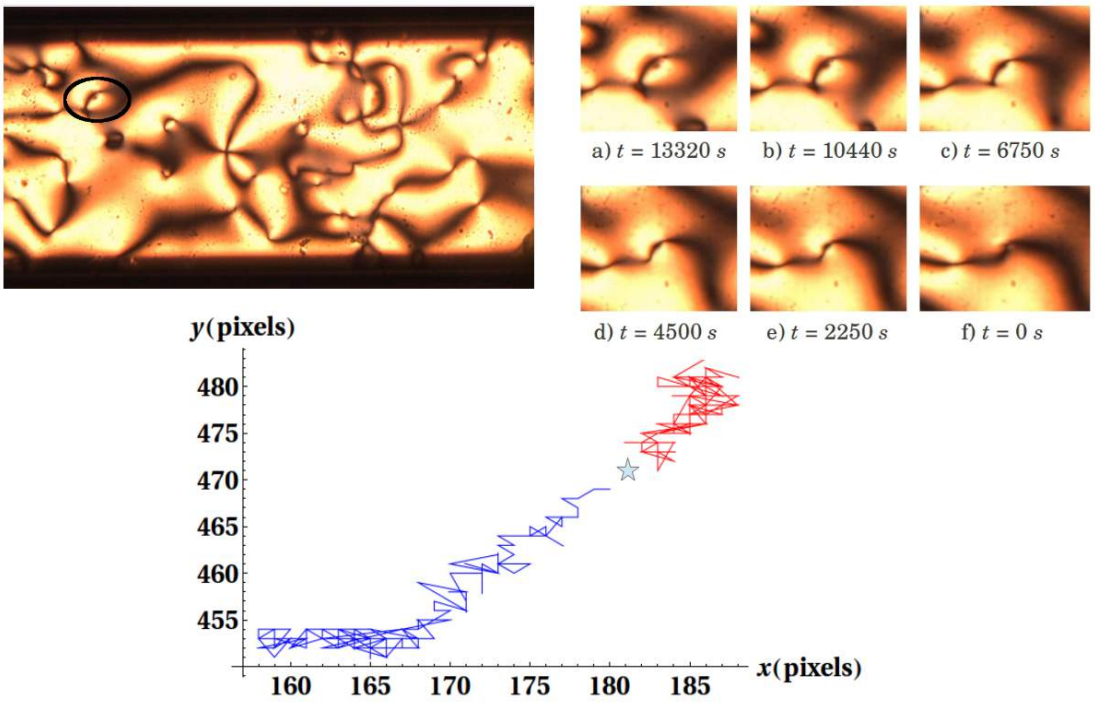

Figura C.25: Análise 25 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

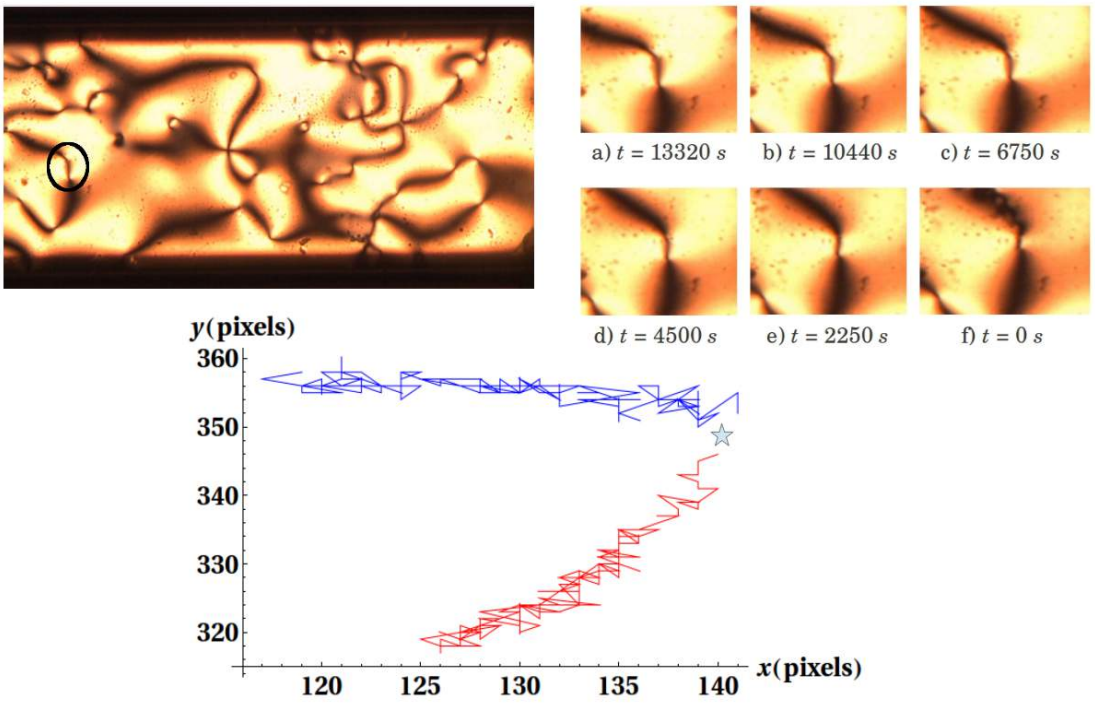

Figura C.26: Análise 26 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

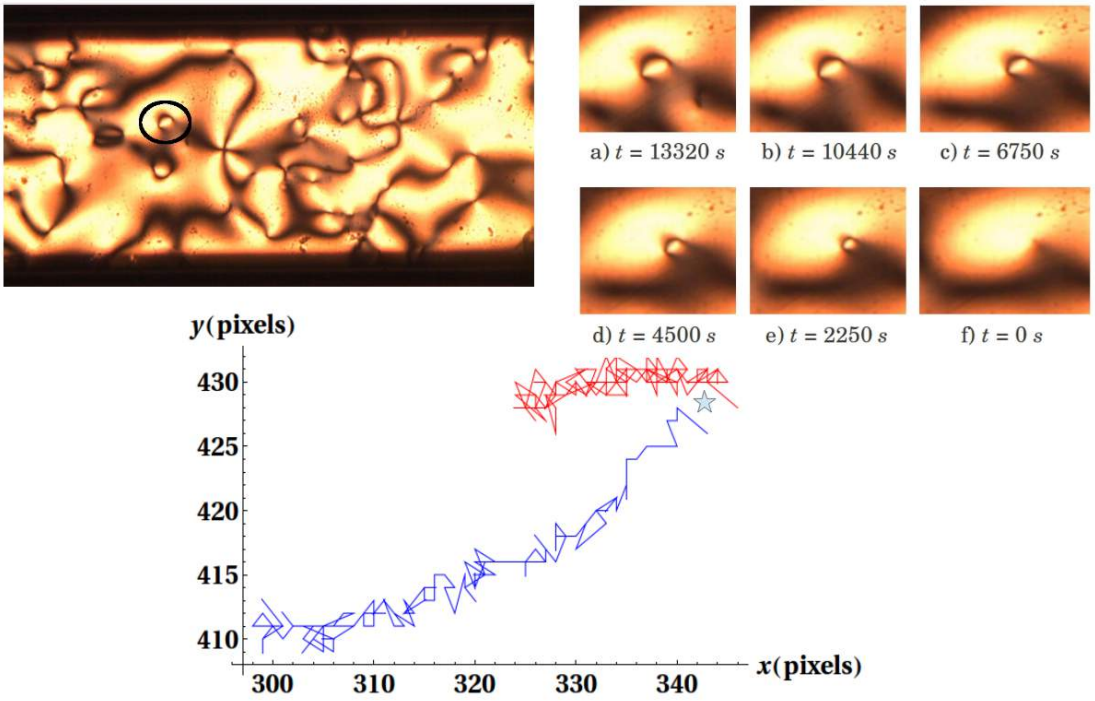

Figura C.27: Análise 27 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

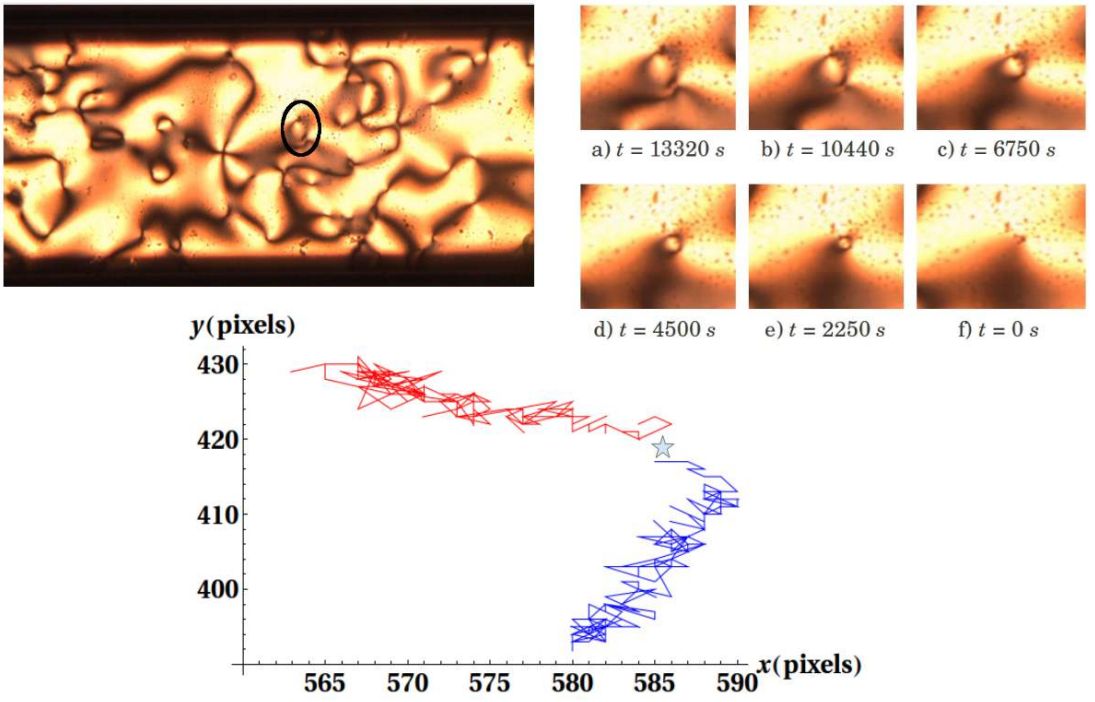

Figura C.28: Análise 28 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

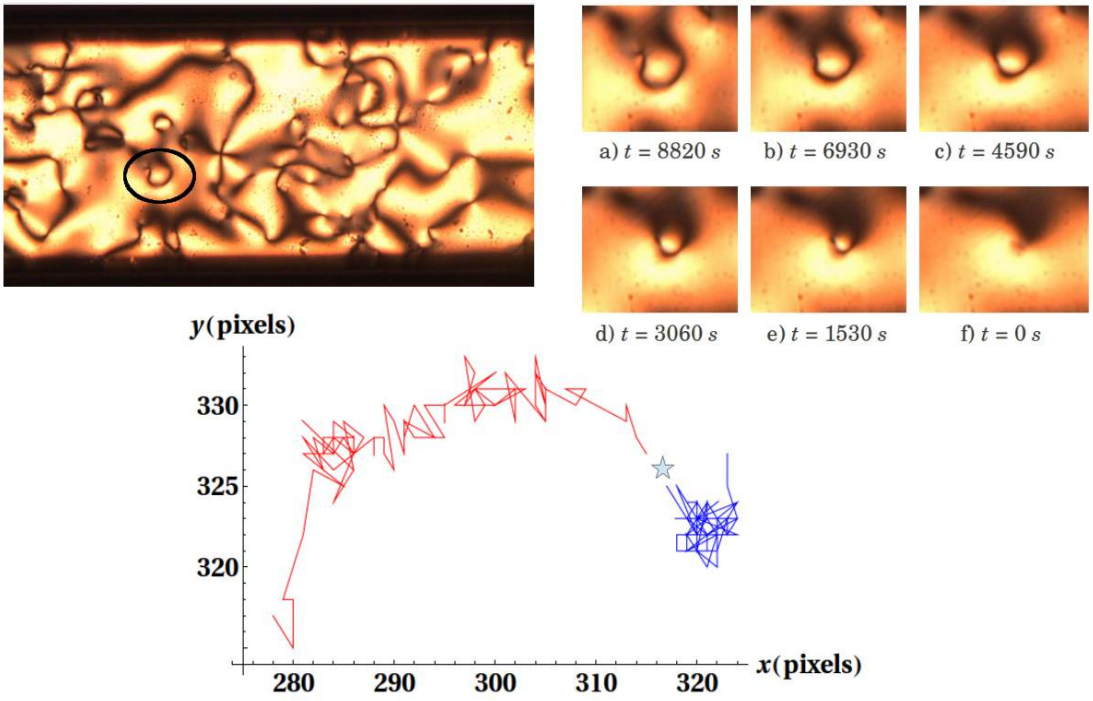

Figura C.29: Análise 29 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

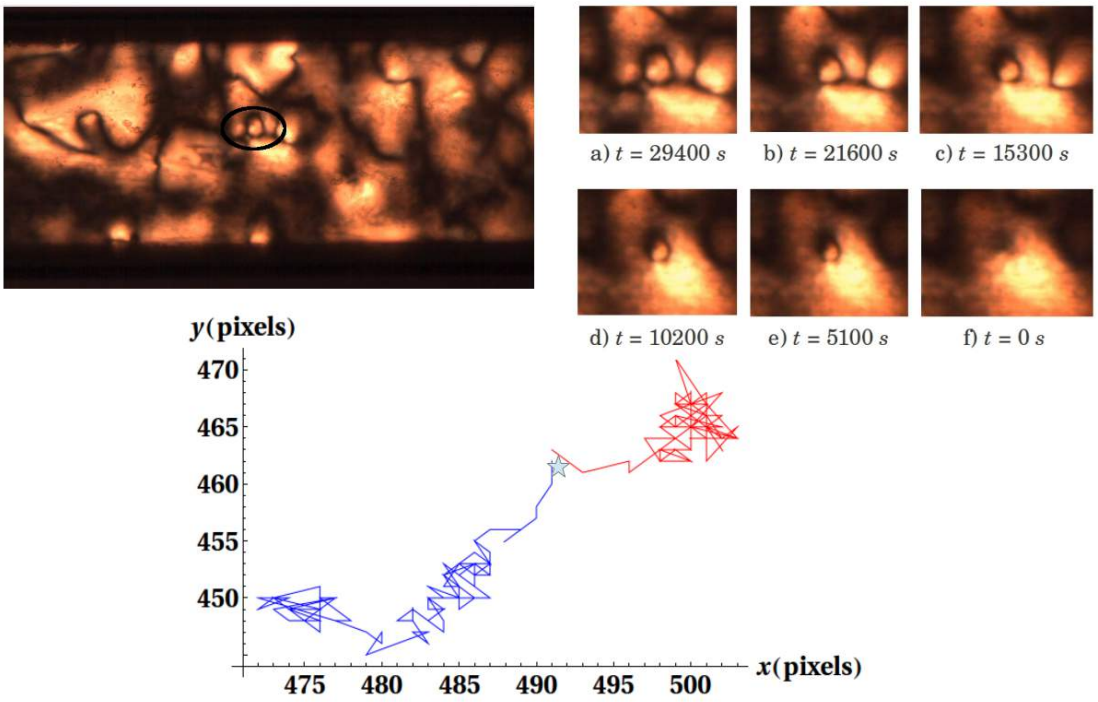

Figura C.30: Análise 30 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

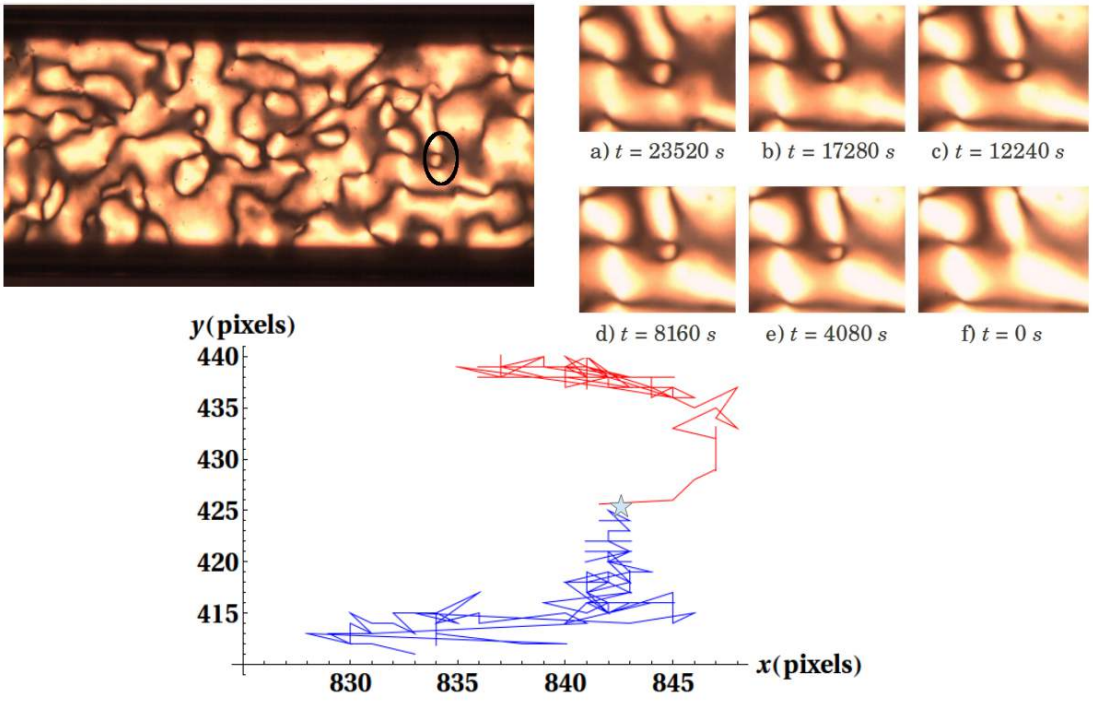

Figura C.31: Análise 31 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

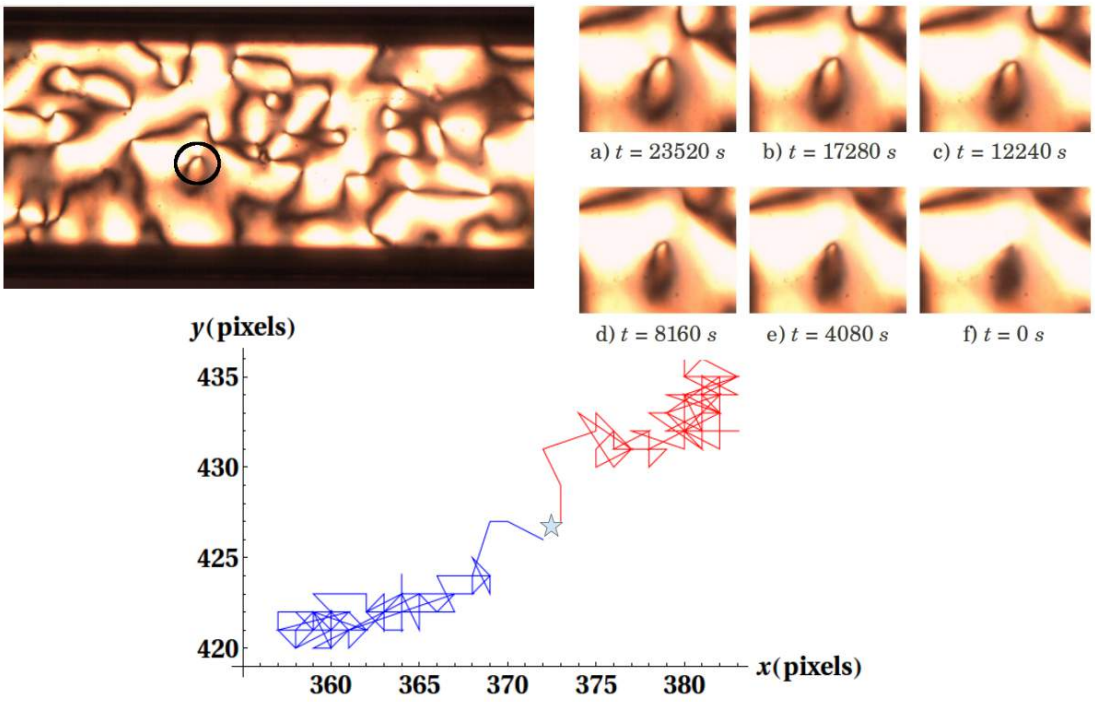

Figura C.32: Análise 32 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

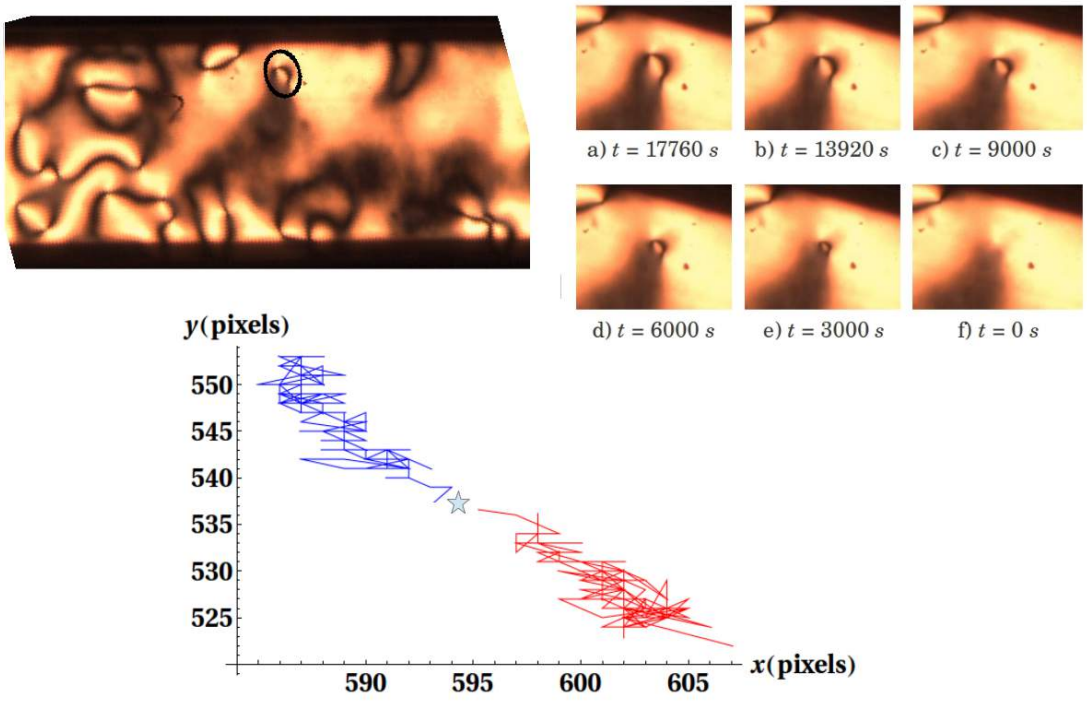

Figura C.33: Análise 33 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

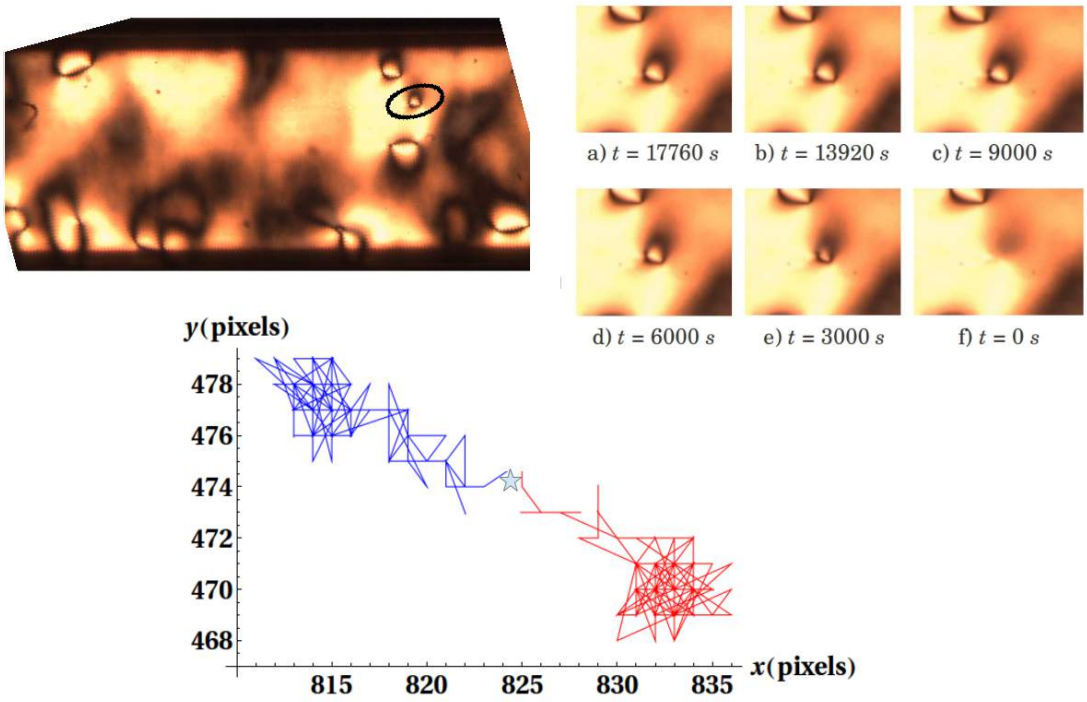

Figura C.34: Análise 34 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

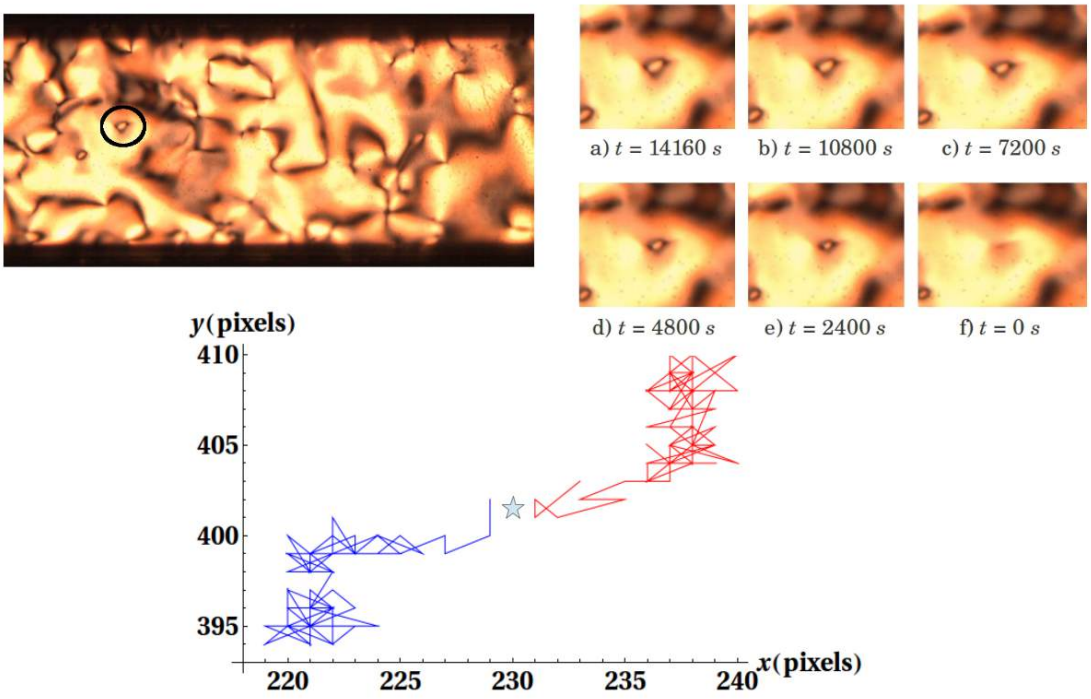

Figura C.35: Análise 35 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

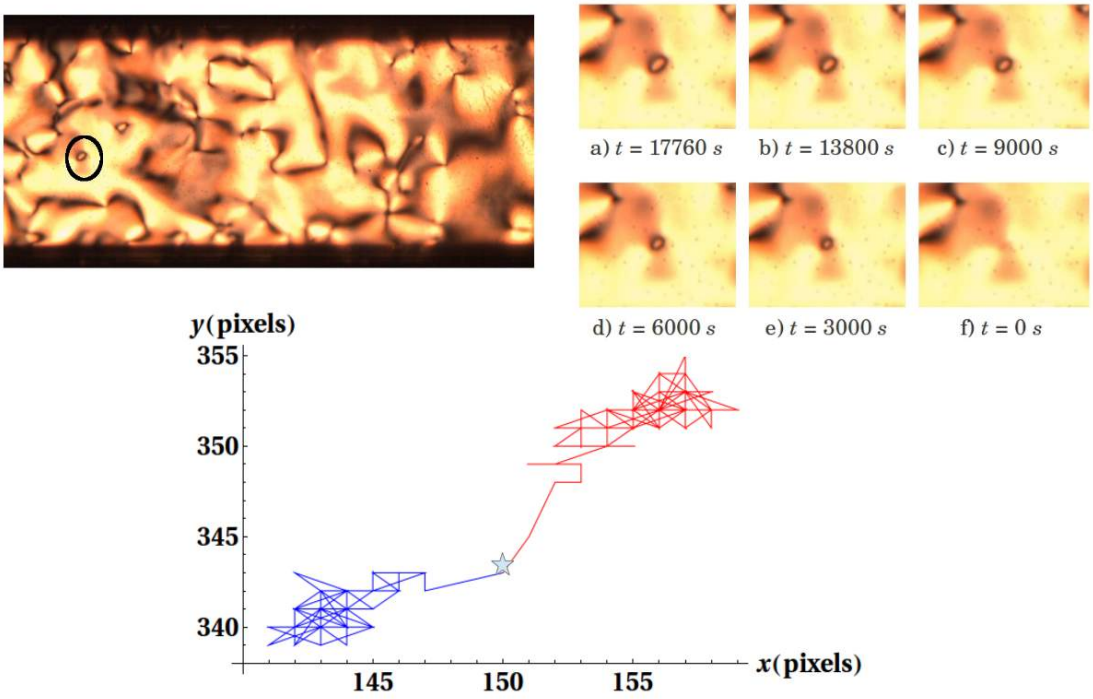

Figura C.36: Análise 36 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

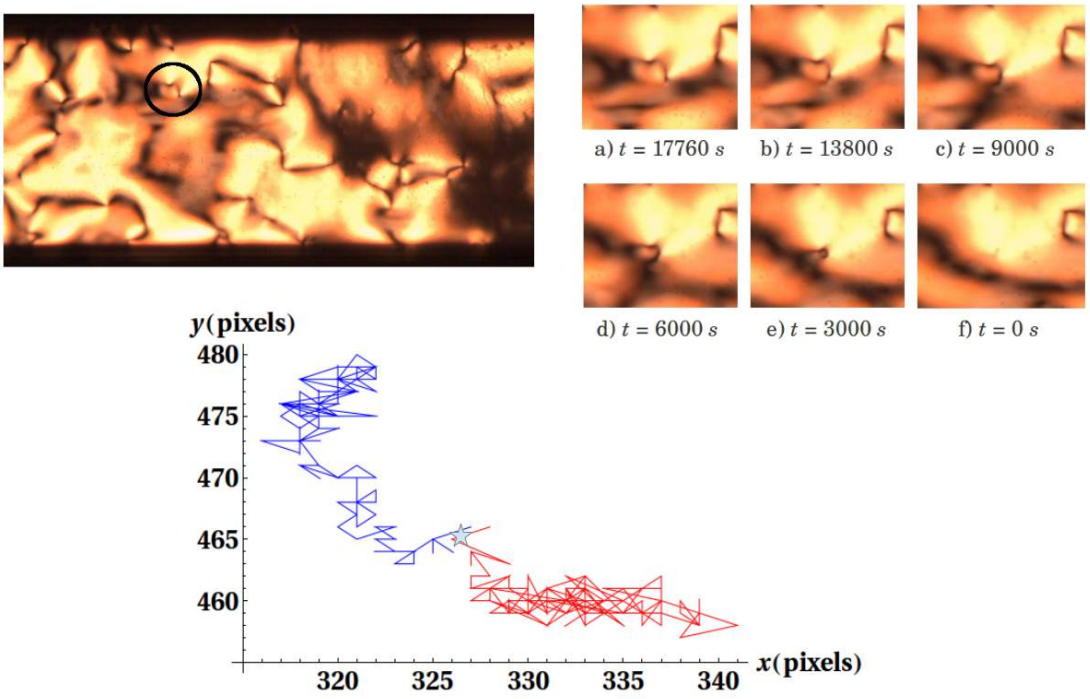

Figura C.37: Análise 37 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

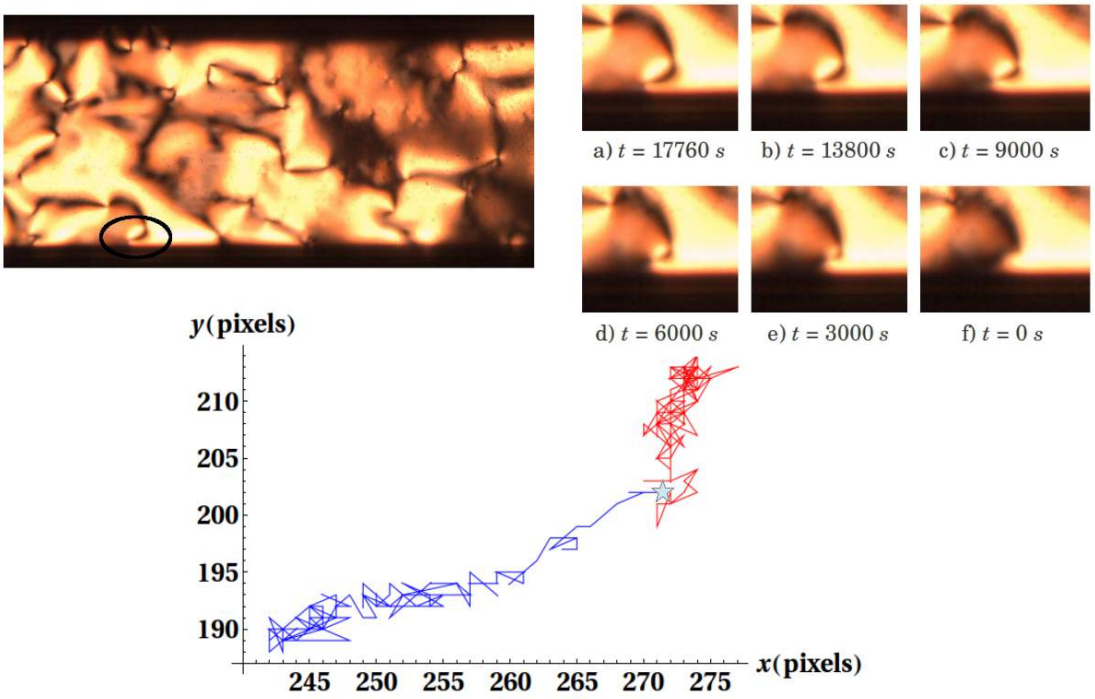

Figura C.38: Análise 38 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

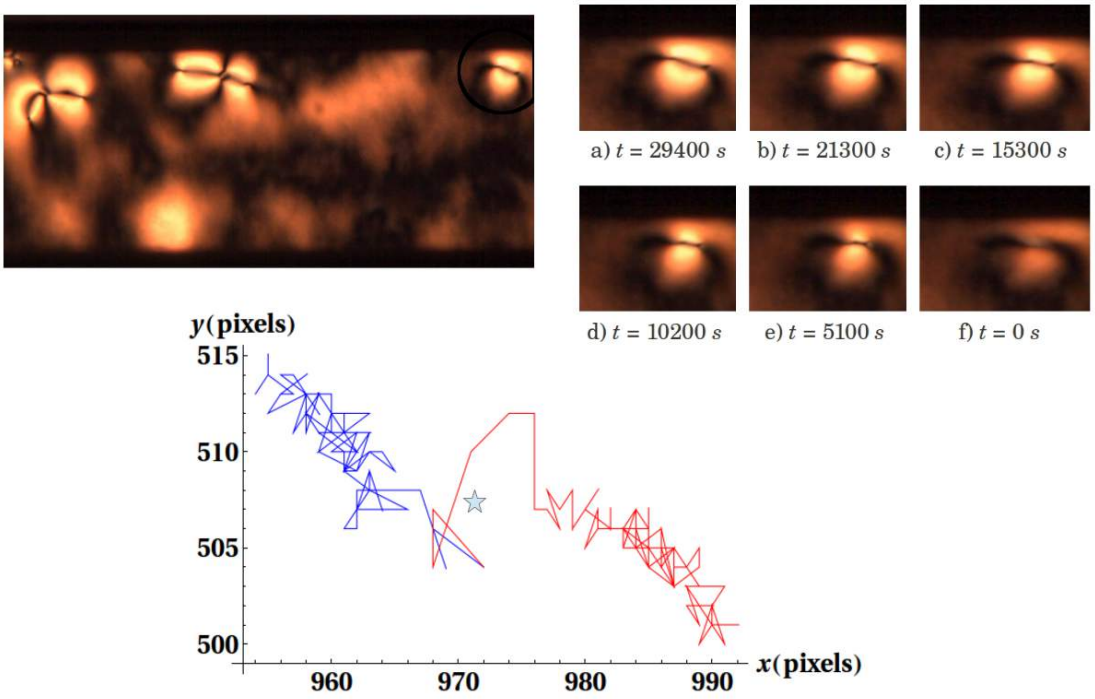

Figura C.39: Análise 39 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

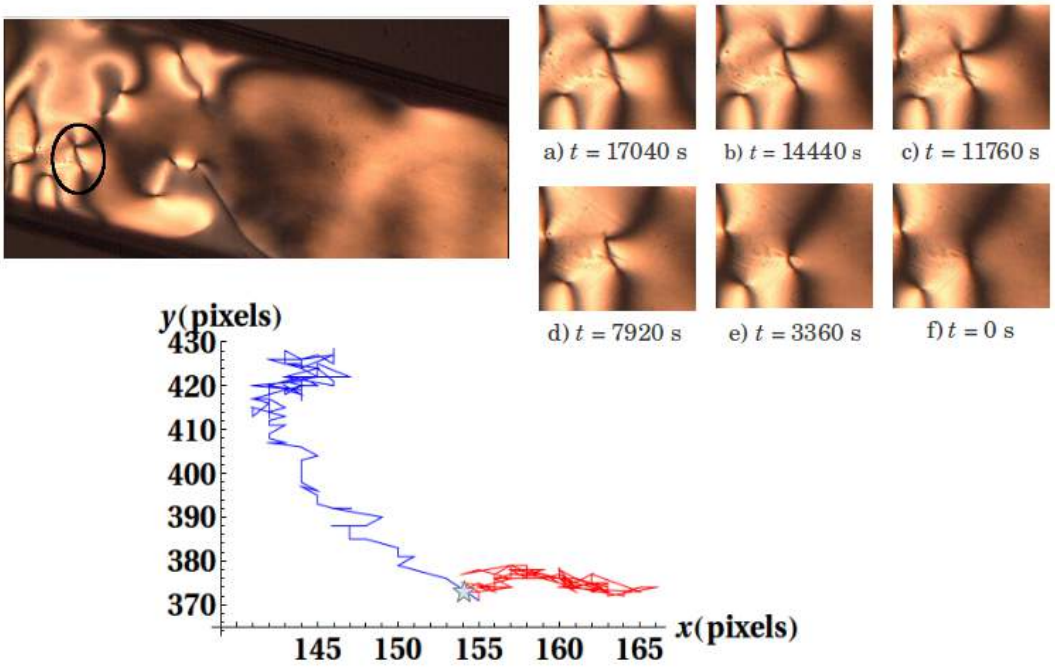

Figura C.40: Análise 40 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

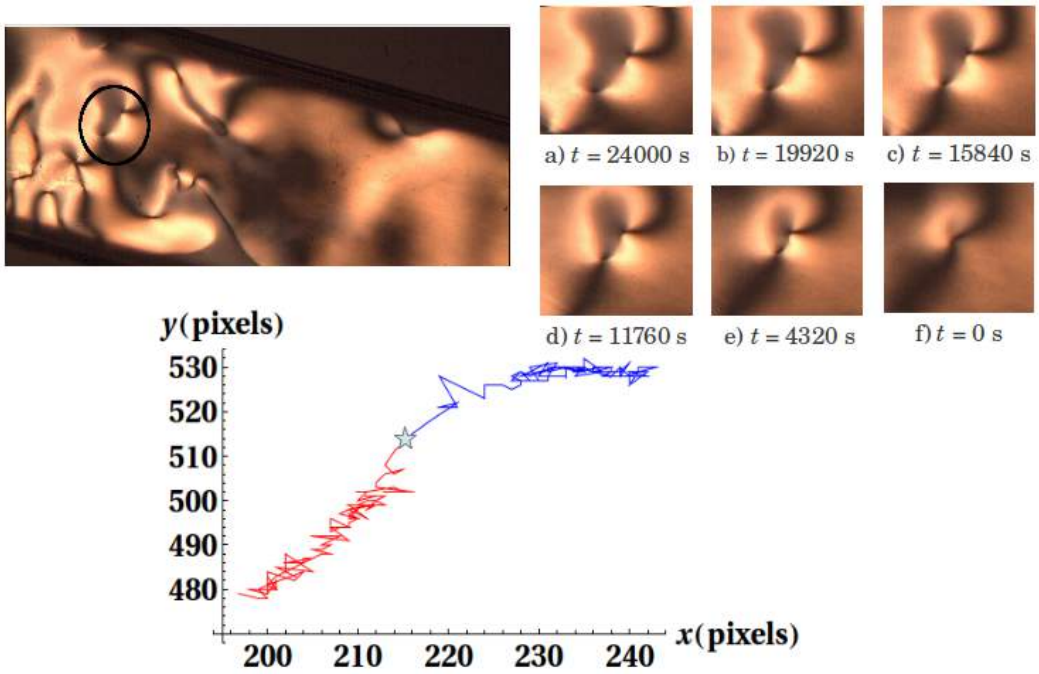

Figura C.41: Análise 41 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

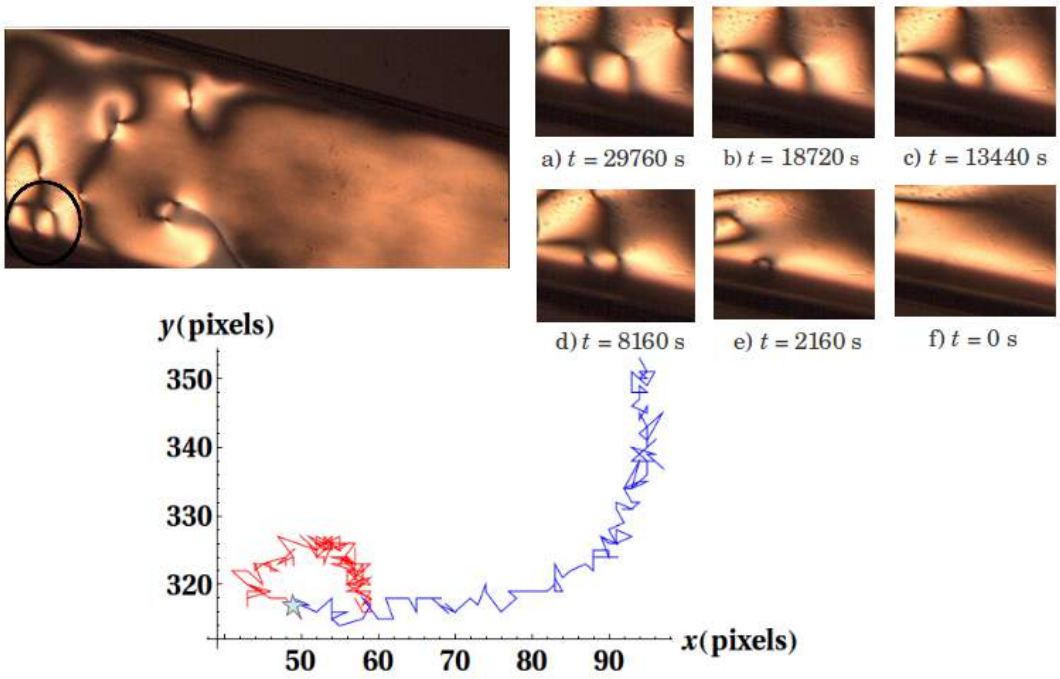

Figura C.42: Análise 42 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

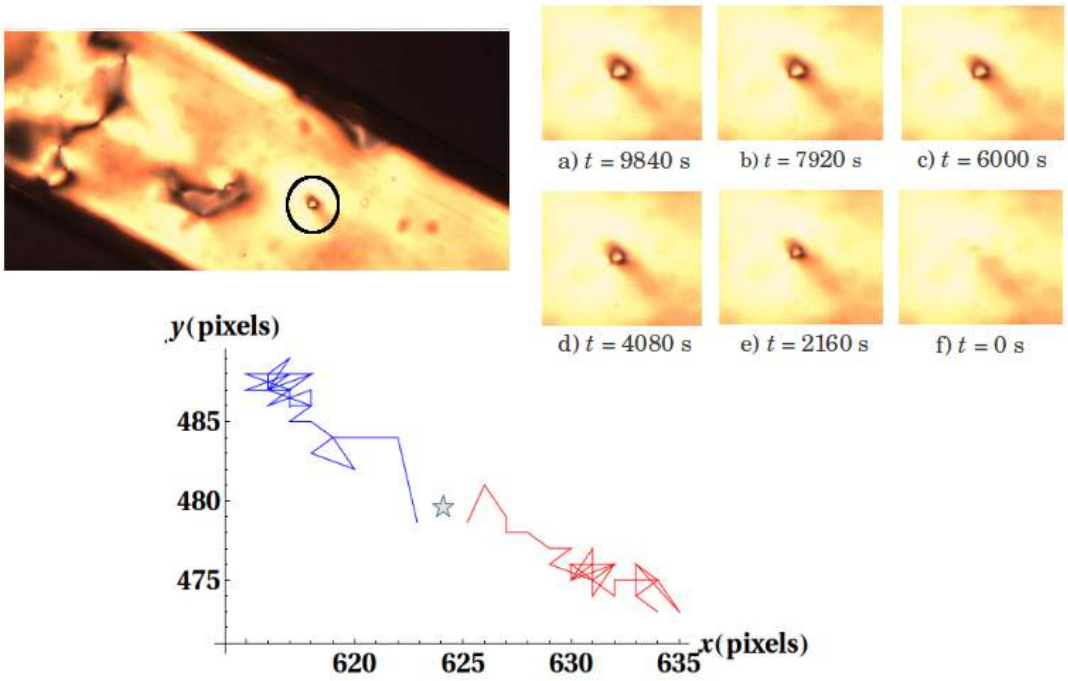

Figura C.43: Análise 43 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

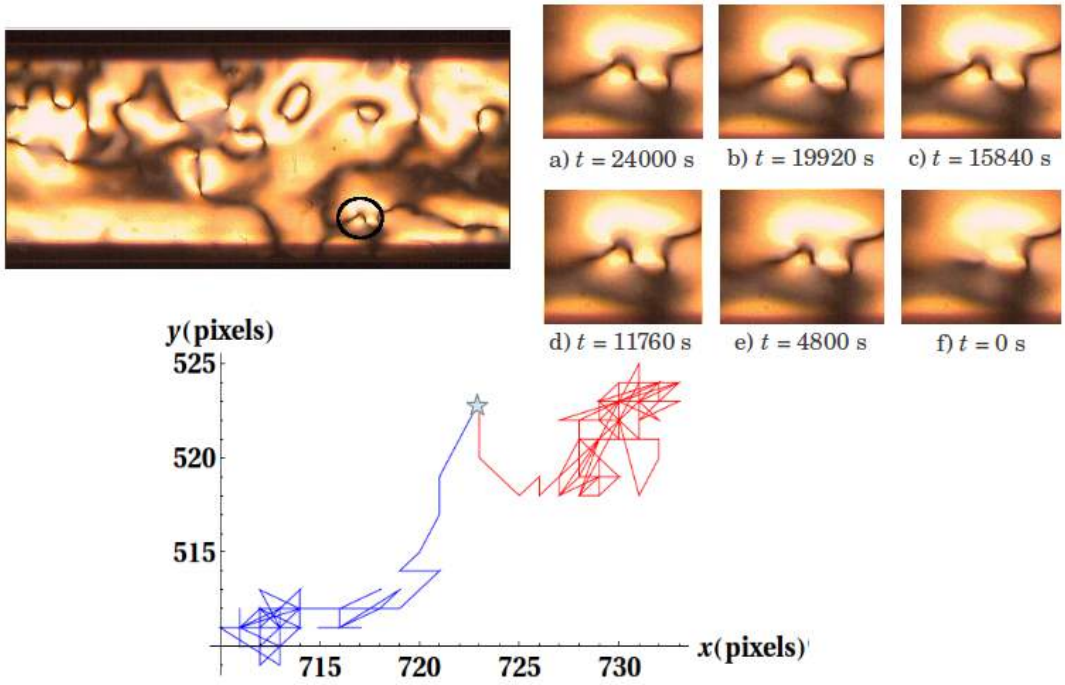

Figura C.44: Análise 44 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

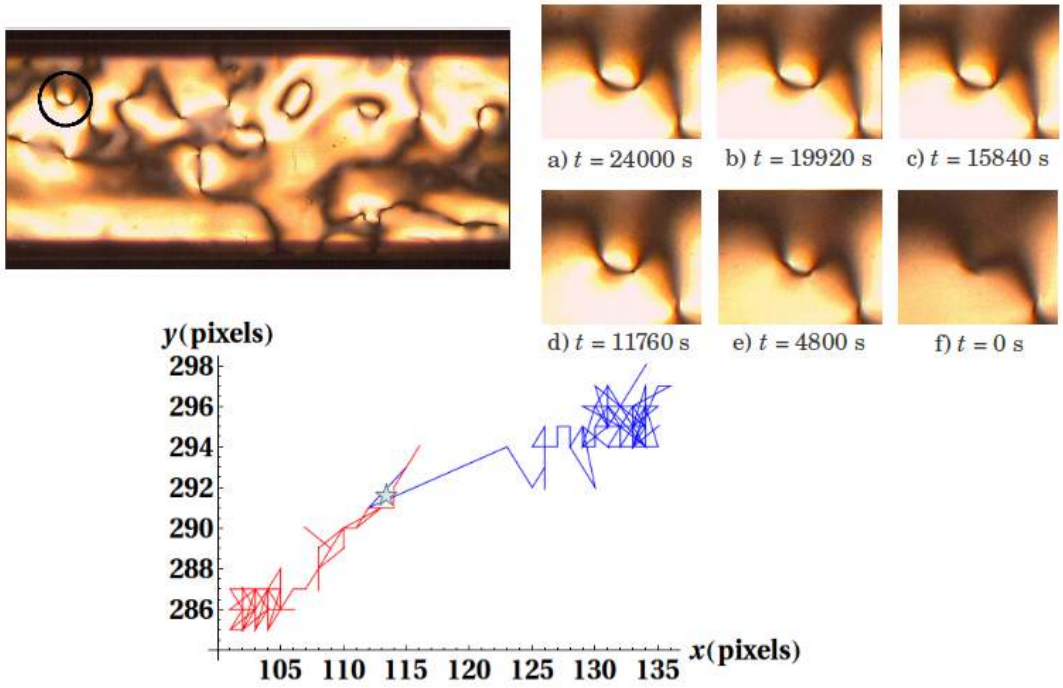

Figura C.45: Análise 45 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

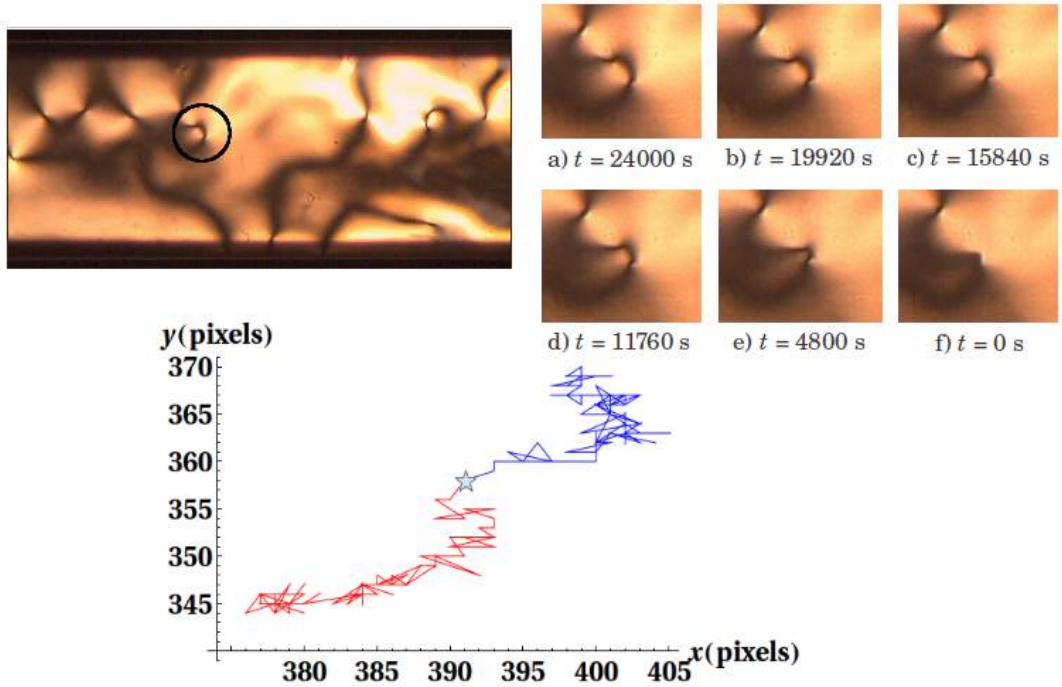

Figura C.46: Análise 46 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

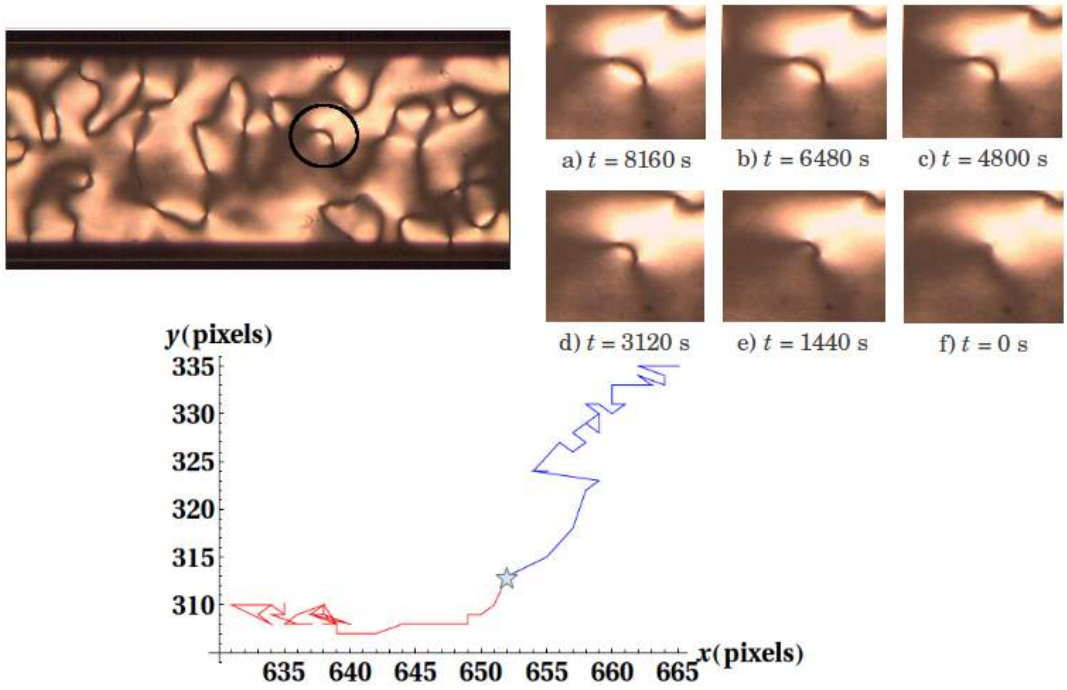

Figura C.47: Análise 47 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

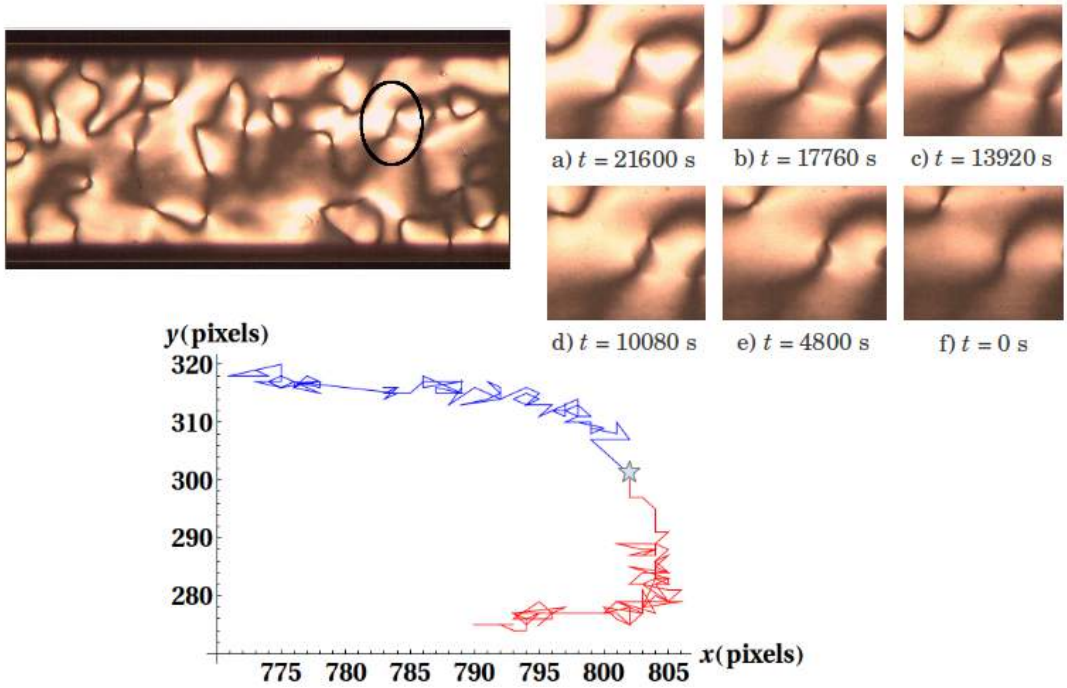

Figura C.48: Análise 48 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

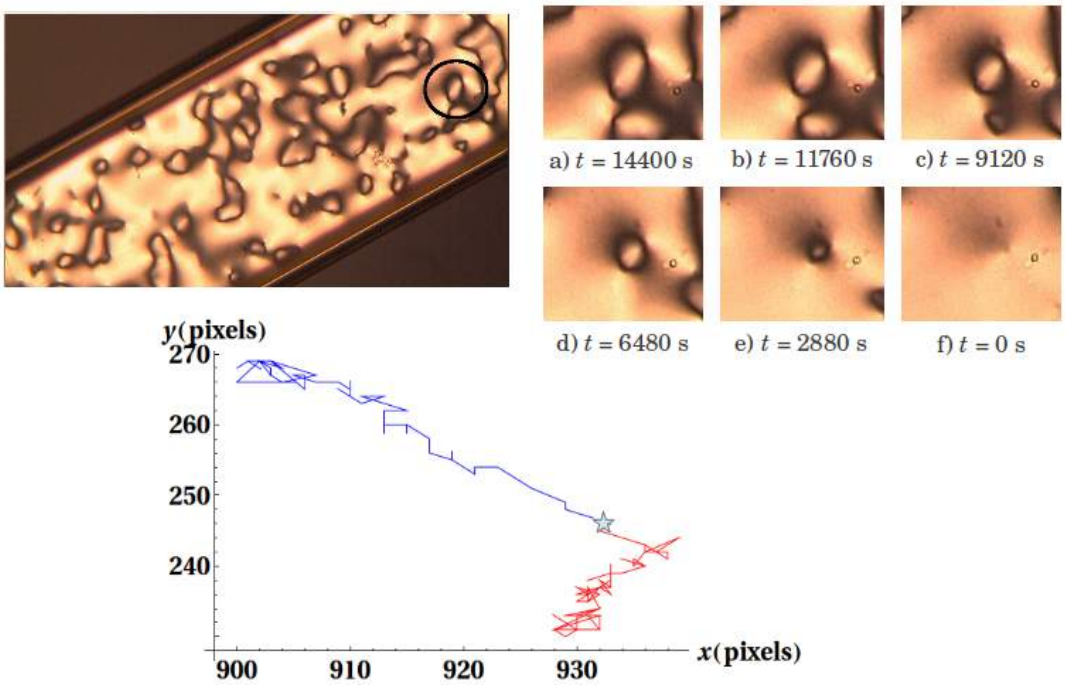

Figura C.49: Análise 49 - Acima à esquerda, localização do par na amostra e, à direita, a sequência mostrando a aniquilação entre os defeitos, em que t é o tempo restante para ela ocorrer. O gráfico $y(pixels)$ *vs* $x(pixels)$ mostra as trajetórias dos defeitos até a aniquilação no ponto representado pela estrela.

Referências Bibliográficas

[1] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. 2. ed. Oxford, UK: Clarendon Press, 1995.

[2] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. 1. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1980.

[3] V. Vakaryuk. Stability of topological defects in chiral superconductors: London theory. *Phys. Rev. B* ***84***, 214524 (2011).

[4] C. Filgueiras and B. F. de Oliveira. Electron on a cylinder with topological defects in a homogeneous magnetic field. *Annalen Der Physik* ***523***, 898-909 (2011).

[5] N. Petit-Garrido, R. P. Trivedi, J. Ignes-Mullol, J. Claret, C. Lapointe, F. Sagues, and I. I. Smalyukh. Healing of defects at the interface of nematic liquid crystals and structured langmuir-blodgett monolayers. *Phys. Rev. Lett.* ***107***, 177801 (2011).

[6] N. Abu-Libdeh and D. Venus. Dynamics of topological defects in a two-dimensional magnetic domain stripe pattern. *Phys. Rev. B* ***84***, 094428 (2011).

[7] J. Carvalho, C. Furtado, and F. Moraes. Dirac oscillator interacting with a topological defect. *Phys. Rev. A* ***84***, 032109 (2011).

[8] I. Chuang, R. Durrer, N. Turok, and B. Yurke. Cosmology in the laboratory: defect dynamics in liquid crystals. *Science* ***251***, 1336-1342 (1991).

[9] I. Chuang, N. Turok, and B. Yurke. Late-time coarsening dynamics in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.* ***66***, 2472-2479 (1991).

[10] B. F. de Oliveira, P. P. Avelino, F. Moraes, and J. C. R. E. Oliveira. Nematic liquid crystal dynamics under applied electric fields. *Phys. Rev. E* ***82***, 041707 (2010).

[11] I. Dierking, O. Marshall, J. Wright, and N. Bulleid. Annihilation dynamics of umbilical defects in nematic liquid crystals under applied electric fields. *Phys. Rev. E* ***71***, 061709 (2005).

[12] A. Pargellis, N. Turok, and B. Yurke. Monopole-antimonopole annihilation in a nematic liquid-crystal. *Phys. Rev. Lett.* ***67***, 1570-1573 (1991).

[13] A. N. Pargellis, P. Finn, J. W. Goodby, P. Panizza, B. Yurke, and P. E. Cladis. Defect dynamics and coarsening dynamics in smectic-c films. *Phys. Rev. A* ***46***, 7765-7776 (1992).

[14] B. Yurke, A. N. Pargellis, T. Kovacs, and D. A. Huse. Coarsening dynamics of the xy model. *Phys. Rev. E* ***47***, 1525-1530 (1993).

[15] M. Zapotocky, P. M. Goldbart, and N. Goldenfeld. Kinetics of phase ordering in uniaxial and biaxial nematic films. *Phys. Rev. E* ***51***, 1216-1235 (1995).

[16] H. Toyoki. Cell-dynamics simulation for the phase ordering of nematic liquid-crystals. *Phys. Rev E* ***47***, 2558-2561 (1993).

[17] S. Dutta and S. K. Roy. Dynamical scaling in two-dimensional quenched uniaxial nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E* ***71***, 026119 (2005).

[18] O. Lehmann. *Flüssige Kristalle*. Engelmann, Leipzig, 1970.

[19] G. Friedel. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys. (Paris)* ***18***, 272-474 (1922).

[20] C. W. Ossen. The theory of liquid crystals. *Transactions of the Faraday Society* ***29***, 883-900 (1933).

[21] F. C. Frank. On the theory of liquid crystals. *Discussions of the Faraday Society* ***25***, 19-28 (1958).

[22] J. Friedel and P. G. de Gennes. Disclination loops in liquid crystals. *C. R. Acad. Sci. Paris* ***268***, 257-261 (1969).

[23] A. I. da Silva. *Estudo de um Fluido Complexo visando uma Aplicação Cosmológica*. Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2010.

[24] M. Kleman and O. D. Lavrentovich. *Soft Matter Physics: An Introduction*. Springer, 2003.

[25] W. H. Zurek. Cosmological experiments in superfluid-helium. *Nature* ***317***, 505-508 (1985).

[26] E.W. Kolb and M.S. Turner. *The Early Universe*. Frontiers in physics. Boulder, USA: Westview Press, 1994.

[27] T. W. B. Kibble. Topology of cosmic domains ans strings. *Journal of Physics A* ***9***, 1387-1398 (1976).

[28] S. Digal, R. Ray, and A. M. Srivastava. Observing correlated production of defects and antidefects in liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.* ***83***, 5030-5033 (1999).

[29] 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 of view. *Phys. Rev. E* ***75***, 061704 (2007).

[30] F. J. Antonio. *Estudos de Defeitos Topológicos em Cristais Líquidos do Ponto de Vista Cosmológico*. Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2009.

[31] T. Shiwaku, A. Nakai, H. Hasegawa, and T. Hashimoto. Ordered strucuture of thermotropic liquid-crystal polymers .1. characterization of liquid-crystal domains texture. *Macromolecules* ***23***, 1590-1599 (1990).

[32] H. Mukai. *Sistemas integrados de gestão de design, qualidade, ambiente, saúde e segurança no trabalho: aplicação às pequenas e médias empresas do setor moveleiro*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Produção, UFSC/SC, 2012.

[33] F. Reinitzer. Beiträge zur kenntniss des cholesterins. *Monatsh. Chem.* ***9***, 421-441 (1888).

[34] T. Sluckin. *Fluidos Fora da Lei, A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia.* Hamilton, Canada: IST Press, 2006.

[35] Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/isomerismo>. acesso em: 28 set. 2012.

[36] R. Virchow. Ueber eine im gehirn und rückenmark des menschen aufgefundene substanz mit der chemischen reaction der cellulose. *Arch. Pathol. Anat. Physiol. Klin. Med.* ***6***, 135-140 (1854).

[37] C. Mettenheimer. *Corresp. Ver. Gem. Arb. Förd. Wiss. Heilkd.* ***24***, 331 (1857).

[38] W. Loebisch. Zur kenntniss des cholesterins. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* ***5***, 510-514 (1872).

[39] M. B. Rayman. *Bull. Soc. Chim. Paris* ***47***, 898 (1887).

[40] Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/cholesteryl_benzoate>. acesso em: 28 set. 2012.

[41] Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/151114?lang=pt&region=br>. acesso em: 28 set. 2012.

[42] O. Lehmann. Uber fliessende krystalle. *Z. Phys. Chem.* ***4***, 462-472 (1889).

[43] A. G. Petrov. *The lyotropic state of matter - molecular physics and living matter physics.* Singapore: Gordon and Breach Science Publishers, 1999.

[44] Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/hipotálamo>. acesso em: 12 out. 2012.

[45] J. W. McBain and W. C. Sierichs. The solubility of sodium and potassium soaps and the phase diagrams of aqueous potassium soaps. *J. Am. Oil Chem. Soc.* ***25***, 221-225 (1948).

[46] A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties.* Oxford, UK: Oxford University Press, 2005.

[47] P. Ekwall and L. Mandell. Solutions of alkali soaps and water in fatty acids. i. region of existence of solutions. *Kolloid-Z* ***233***, 938-944 (1969).

[48] V. Luzzati and P. A. Spegt. Polymorphism of lipids. *Nature* ***215***, 701-704 (1967).

[49] J. Rogers and P. A. Winsor. Change in the optic sign of the lamellar phase (g) in the aerosol ot/water system with composition or temperature. *J. Colloid Interface Sci.* ***30***, 247-257 (1969).

[50] Disponível em: <http://lince.cii.fc.ul.pt/∼pedros/fcl/historia/historia.htm>. acesso em: 28 out. 2012.

[51] H. Zöcher. The effect of a magnetic field on the nematic state. *Transactions of the Faraday Society* ***29***, 945-957 (1933).

[52] K. D. Lawson and T. J. Flautt. Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases. *J. Am. Chem. Soc.* ***89***, 5489-5491 (1967).

[53] Deng-Ke Yang and Shin-Tson Wu. *Fundamentals of liquid crystal devices*. Chicester, England: Wiley, 2006.

[54] I. Dierking. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.

[55] Disponível em: <http://moebius.physik.tu-berlin.de/lc/lc.html>. acesso em: 12 ago. 2012.

[56] Disponível em: <http://www.ipc.uni-stuttgart.de/∼giesselm/ag_giesselmann/forschung/fluessigkristalle/fluessigkristalle.html>. acesso em: 28 set. 2012.

[57] Disponível em: <http://www.d-foam.com/sitebuilder/images/surfactant_molecule7-294x237.jpg>. acesso em: 28 set. 2012.

[58] C. Tanford. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. New York, USA: Wiley, 1980.

[59] W. C. Preston. Some correlating principles of detergent action. *J. Phys. Colloid Chem.* ***52***, 84-97 (1948).

[60] A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, USA: Interscience, 1960.

[61] H. S. Frank and M. W. Evans. Free volume and entropy in condensed systems iii. entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. *J. Chem. Phys.* ***13***, 507-532 (1945).

[62] P. Ekwall. *In Advances in Liquid Crystals*. v. 1. New York, USA: Academic Press, 1975.

[63] W. U. Malik and A. K. Jain. On use of co58 in determining critical micelle concentration of potassium laurate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* ***29***, 2825-2826 (1967).

[64] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut, and L. Liébert. Pseudo-lamellar ordering in uniaxial and biaxial lyotropic nematics - a syncrothon x-ray-diffraction experiment. *J. Phys. (Paris) Lett.* ***46***, L499-L505 (1985).

[65] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert. Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics. *J. Chem. Phys.* ***87***, 1851-1855 (1987).

[66] B. S. L. Honda. *Utilização da técnica de efeito miragem colinear para o estudo de transições de fase em cristais líquidos liotrópicos*. Dissertação de Mestrado, IFUSP-SP, 2004.

[67] N. March and M. Tosi. *Polymers, Liquid Crystals and Low Dimensions Solids*. New York, USA: Plenum Press, 1984.

[68] P. R. G. Fernandes. Birrefringência induzida por movimento de matéria em mesofases liotrópicas na fase isotrópica. Dissertação de Mestrado, IFUSP-USP, 1990.

[69] O. M. S. Ritter. *Síntese e Caracterização de Novos Materiais Líquido-Cristalinos Derivados de Bifenilcarboxilatos e 3,5-Isoxazolinas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, 2005.

[70] M. M. B. Cardoso. *Contribuição para o Estudo da Fase Nemática Biaxial em Dendrímeros Líquido-Cristalinos Termotrópicos*. Dissertação de Mestrado, Intituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, 2007.

[71] B. F. de Oliveira. *Estudos numéricos da formação e da dinâmica de defeitos em cristais líquidos nemáticos*. Tese de Doutorado, DF/UFBP, 2012.

[72] Disponível em: <http://fep.if.usp.br/∼gfcxhp/os_cristais_liquidos.pdf>. acesso em: 28 set. 2012.

[73] Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/daniel_vorländer>. acesso em: 28 set. 2012.

[74] H. Arnold and H. Sackmann. Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flussigen phasen .4. mischbarkeit in binaren systemen mit mehreren smektischen phasen. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* ***63***, 1171-1177 (1959).

[75] H. Sackmann and D. Demus. Polymorphism of liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ***2***, 81-102 (1966).

[76] S. T. Lagerwall. Comments on liquid-crystal terminology, nomenclature and conventions. *Ferroelectrics* ***85***, 885-889 (1988).

[77] M. Báron. Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals - (iupac recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.* ***73***, 845-895 (2001).

[78] N. S. dos Santos. *Análise da Estabilidade das Distorções Periódicas em Cristais Líquidos Nemáticos na presença de Campos Externos e Termos Elásticos de Superfície*. Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2006.

[79] K. Radley, L. W. Reeves, and A. S. Tracey. Effect of counterion substitution on type and nature of nematic lyotropic phases from nuclear magnetic-resonance studies. *J. Phys. Chem.* ***80***, 174-182 (1976).

[80] L. J. Yu and A. Saupe. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.* ***45***, 1000-1003 (1980).

[81] F. Fujiwara, L. W. Reeves, M. Suzuki, and J. A. Vanin. *In Solution Chemistry of Surfactants*. v. 1. New York, USA: Plenum Press, 1979.

[82] J. Charvolin, A. M. Levelut, and E. T. Samulski. Lyotropic nematics - molecular aggregation and susceptibilities. *J. Phys. (Paris) Lett.* ***40***, L587-L592 (1979).

[83] Y. Hendrikx and J. Charvolin. Structural relations between lyotropic phases in the vicinity of the nematic phases. *J. Phys. (Paris)* ***42***, 1427-1440 (1981).

[84] K. Radley and A. Saupe. Cholesteric states of micellar solutions. *Mol. Phys.* ***35***, 1405-1412 (1978).

[85] M. C. V. Lopes and A. M. Figueiredo. Influence of the microscopic shape anisotropy of the micelles on the pitch in a cholesteric lyotropic liquid-crystal. *Phys. Rev. A* ***38***, 1101-1104 (1988).

[86] A. Ferrarini, S. Peraccini, S. Masiero, and G. P. Spada. Chiral amplification in a cyanobiphenyl nematic liquid crystal doped with helicene-like derivatives. *Beilstein J. Org. Chem.* ***5***, 50 (2009).

[87] A. G. da Silva. *Introdução ao Estudo de Transições de Fase em Cristais Líquidos*. Trabalho de Graduação - DFI/UEM-PR, 2011.

[88] Disponível em: <http://cftc.cii.fc.ul.pt/prisma/capitulos/capitulo3/modulo7/topico4.php>. acesso em: 28 set. 2012.

[89] F. Ely, M. H. O. Hamanaka, and A. P. Mammana. Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores. *Química Nova [online]* ***30***, 1776-1779 (2007).

[90] Paulo Ricardo Garcia Fernandes. Sensor de vibrações mecânicas utilizando cristal líquido, Nov 1998. Patente N PI-9805500-3.

[91] INPI. Brazil, Aug 2000. Patente N PI-9903473-5.

[92] INPI. Brazil, Nov 1998. Patente N PI-9805500.

[93] P. R. G. Fernandes, H. Mukai, S. M. Shibli, and B. S. L. Honda. Induction of order in the isotropic phase of the lyotropic liquid crystal by pulsed light. *Liquid Crystal* ***33***, 367-371 (2006).

[94] H. Mukai, P. R. G. Fernandes, and S. M. Shibli. Orientational order studies by magneto-optical and light effects in lyotropic liquid crystal. *J. Mol. Liq.* ***135***, 53-56 (2007).

[95] P. R. G. Fernandes, H. Mukai, and I. M. Laczkowski. Magneto-optical effect in lyotropic liquid crystal doped with ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* ***289***, 115-117 (2005).

[96] P. R. G. Fernandes and A. M. Figueiredo Neto. Flow-induced birrefringence in lyotropic liquid crystal in the isotropic phase. *Phys. Rev. E* ***56***, 6185-6188 (1997).

[97] P. R. G. Fernandes and A. M. Figueiredo Neto. Flow birrefringence in lyotropic mixture in the isotropic phase. *Phys. Rev. E* ***51***, 567-569 (1995).

[98] D. A. Oliveira and P. R. G. Fernandes. Resonance effect in isotropic phase of lyotropic liquid crystal. *Brazilian Journal of Physics* ***32***, 531-534 (2002).

[99] D. A. de Oliveira. *Ressonância na fase isotrópica de cristais líquidos*. Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2001.

[100] P. R. G. Fernandes. *Birrefringência induzida por gradientes de velocidades na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico*. Tese de Doutorado, IFUSP/SP, 1996.

[101] L. B. Gonçalves. *Indução de ordem nas fases isotrópicas de cristais líquidos: uma investigação experimental.* Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2012.

[102] T. P. Formariz, M. C. C. Urban, A. A. S. Junior, and M. P. D. Gremi ao A. G. Oliveira. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* ***41***, 301-313 (2005).

[103] F. D. Gunstone and F. A. Norris. *Lipids and Foods.* Oxford, UK: Pergamon Press, 1983.

[104] A. G. Oliveira, M. V. Scarpa, M. A. Correa, L. F. R. Cera, and T. P. Formariz. Microemulsions: structure and application as drug delivery systems. *Quim. Nova* ***27***, 131-138 (2004).

[105] Disponível em: <http://www.epocacosmeticos.com.br/product.aspx?idproduct=99304&iddept=diga40181113&partner=buscape>. acesso em 07 abr. 2012.

[106] B. F. de Oliveira. *Estudos em meio líquido cristalino como um laboratório para análise cosmológica.* Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2006.

[107] A. Cherman. *Cosmo o quê? Uma introdução a Cosmologia.* Fundação Planetário - Rio de Janeiro, 2000.

[108] Disponível em: <http://es.wikipedia.org/wiki/birrefringencia>. acesso em: 28 set. 2012.

[109] Disponível em: <http://www.ige.org/epages/ige_org.sf/es_es/?objectpath=/shops/ige_org/products/curso-03gemologia-portugues>. acesso em: 19 nov. 2011.

[110] P. A. Santoro. *Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica.* Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2002.

[111] V. N. Tsvetkov. *Acta Physicochim* ***16***, 132-147 (1942).

[112] Luiz Roberto Evangelista. *A Short Course on Elastic Theory, Adsorption Phenomena, and Diffusion Problems in Liquid Crystals.* Notas de Aula, Departamento de Física, UEM, 2012.

[113] G. Barbero and L.R. Evangelista. *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals.* The liquid crystals book series. London, UK: Taylor & Francis, 2006.

[114] N. M. Kimura. *Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico.* Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2003.

[115] G. Barbero and L. R. Evangelista. *An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals.* World Scientific, 2001.

[116] T. Kroin, A. J. Palangana, and A. M. Figueiredo. Determination of the bend elastic-constant and the anisotropy of diamagnetic suscepticility of lyotropic nematic calamitic liquid-crystals. *Phys. Rev. A* ***39***, 5373-5377 (1989).

[117] I.C. Khoo. *Liquid crystals.* Wiley series in pure and applied optics. New Jersey, USA: Wiley-Interscience, 2007.

[118] P. J. Collings and M. Hird. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*. London, UK: Taylor & Francis, 1997.

[119] P. A. de Castro, A. J. Palangana, and L. R. Evangelista. Micellar shape anisotropy and elastic constants in discotic lyotropic liquid crystals. *Phys. Rev. E* ***60***, 6195-6198 (1999).

[120] M. Sim oes, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, W. S. Braga, and F. S. Alves. Bend and splay elastic constants at a reentrant isotropic-calamitic-nematic phase transition. *Phys. Rev. E* ***72***, 031707 (2005).

[121] J. Kezdzierski, Z. Raszewski, E. Nowinowski-Kruszelnicki, M. A. Kojdecki, W. Piecek, P. Perkowski, and E. Miszczyk. Composite method for measurement of splay, twist and bend nematic elastic constants by use of single special in-plane-switched cell. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ***544***, 57-68 (2011).

[122] R. Repnik, L. Mathelitsch, M. Svetec, and S. Kralj. Physics of defects in nematic liquid crystals. *Eur. J. Phys.* ***24***, 481-492 (2003).

[123] B. Yurke, A. N. Pargellis, I. Chuang, and N. Turok. Coarsening dynamics in nematic liquid crystals. *Physica B* ***178***, 56-72 (1992).

[124] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Mechanics*. Course of theoretical physics. Butterworth-Heinemann, 1976.

[125] Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/teorema_de_noether>. acesso em: 28 set. 2012.

[126] Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/introduction_to_gauge_theory>. acesso em: 28 set. 2012.

[127] K. Minoura, Y. Kimura, K. Ito, and R. Hayakawa. Dynamics of annihilation process of disclination pairs in nematic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ***302***, 345-355 (1997).

[128] D. K. Ding and E. L. Thomas. Structures of point integer disclinations and their annihilation behavior in thermotropic liquid-crystal polyesters. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* ***241***, 103-117 (1994).

[129] J. L. Ericksen. *Liquid Crystals and Ordered Fluids*. New York, USA: Plenum Press, 1970. p. 181.

[130] S. Komura and H. Furukawa. *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*. New York, USA: Plenum, 1988.

[131] N. D. Mermin. The topological theory of defects in ordered media. *Rev. Mod. Phys.* ***51***, 591-648 (1979).

[132] I. M. Lifschitz. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* ***42***, 1354 (1962).

[133] H. Pleiner. Dynamics of a disclination point in smectic-c and -c* liquid-crystal films. *Phys. Rev. A* ***37***, 3986-3992 (1988).

[134] C. Y. Young, R. Pindak, N. A. Clark, and R. B. Meyer. Light-scattering study of two-dimensional molecular-orientation fluctuations in a freely suspended ferroelectric liquid-crystal film. *Phys. Rev. Lett.* ***40***, 773-776 (1978).

[135] Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/equação_de_langevin>. acesso em: 28 set. 2012.

[136] C. D. Muzny and N. A. Clark. Direct observation of the brownian motion of a liquid-crystal topological defect. *Phys. Rev. Lett.* ***68***, 804-807 (1992).

[137] R. E. Blundell and A. J. Bray. Phase-ordering dynamics of nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A* ***46***, R6154-R6157 (1992).

[138] I. Chuang, B. Yurke, A. N. Pargellis, and N. Turok. Coarsening dynamics in uniaxial nematic liquid-crystals. *Phys. Rev E* ***47***, 3343-3356 (1993).

[139] M. Zapotocky and W. Zakrzewski. Kinetics of phase ordering with topological textures. *Phys. Rev. E* ***51***, R5189-R5192 (1995).

[140] A. N. Pargellis, J. Mendez, M. Srinivasarao, and B. Yurke. Dynamics of monopole annihilation by type-1/2 strings in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E* ***53***, R25-R28 (1996).

[141] K. Minoura, Y. Kimura, K. Ito, and R. Hayakawa. Annihilation of a wedge disclination pair in a hybrid aligned nematic cell. *Phys. Rev. E* ***58***, 643-649 (1998).

[142] W. Wang, T. Shiwaku, and T. Hashimoto. Experimental study of dynamics of topological defects in nematic polymer liquid crystals. *J. Chem. Phys.* ***108***, 1618-1625 (1998).

[143] F. Rojas and A. D. Rutenberg. Dynamical scaling: The two-dimensional xy model following a quench. *Phys. Rev. E* ***60***, 212-221 (1999).

[144] C. Denniston, E. Orlandini, and J. M. Yeomans. Phase ordering in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E* ***64***, 021701 (2001).

[145] M. Svetec, S. Krajl, Z. Bradac, and S. Zumer. Annihilation of nematic point defects: Pre-collision and post-collision evolution. *Eur. Phys. J. E* ***20***, 71-79 (2006).

[146] A. M. Figueiredo Neto, L. Libert, and Y. Galerne. Temperature and concentration range of the biaxial nematic lyomesophase in the mixture potassium laurate/1-decanol/deuterium oxide. *J. Phys. Chem.* ***89***, 3737-3739 (1985).

[147] D. A. de Oliveira. *Microscopia óptica e parâmetro de ordem em fases nemáticas.* Tese de Doutorado, DFI/UEM, 2011.

[148] S. Chandrasekhar and G. S. Ranganath. The structure and energetics of defects in liquid-crystals. *Adv. in Phys.* ***35***, 507-596 (1986).

[149] David J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics.* 3. ed. New Jersey, USA: Prentice Hall, 1999.

[150] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill. *Physical Properties of Liquid Crystals.* 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1999.

[151] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini, S. L. Gómez, and A. J. Palangana. Nonlinear refractive index measurements of discotic and calamitic nematic lyotropic phases. *Phys. Rev. E* **74**, 062701 (2006).