

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – CCE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DFI
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RENAN LAFAYETE BIAGIO

**FORMAÇÃO DE LISTRAS NA TRANSIÇÃO DE FASE ISOTRÓPICA-
COLESTÉRICA PELO MÉTODO DE MONTE CARLO**

ORIENTADOR: PROF. DR. RAFAEL SOARES ZOLA

COORIENTADOR: PROF. DR. RODOLFO TEIXEIRA DE SOUZA

MARINGÁ
FEVEREIRO, 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – CCE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DFI
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RENAN LAFAYETE BIAGIO

**FORMAÇÃO DE LISTRAS NA TRANSIÇÃO DE FASE ISOTRÓPICA-
COLESTÉRICA PELO MÉTODO DE MONTE CARLO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DO DEPARTAMENTO
DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM FÍSICA.

COMISSÃO JULGADORA:

PROF. DR. RAFAEL SOARES ZOLA – PFI/UEM (ORIENTADOR – PRESIDENTE)

PROF. DR. ROBERTO ROSSATO – UTFPR/APUCARANA (MEMBRO/EXTERNO)

PROF. DR. LUIS CARLOS MALACARNE – DFI/UEM (MEMBRO/UEM)

PROF. DR. RODOLFO TEIXEIRA DE SOUZA – UTFPR/APUCARANA (COORIENT. – SUPLENTE/EXTERNO)

PROF. DR. LUIZ ROBERTO EVANGELISTA – DFI/UEM (SUPLENTE/UEM)

MARINGÁ
FEVEREIRO, 2016

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

B576f Biagio, Renan Lafayette
Formação de listras na transição de fase isotrópica-colestérica pelo método de Monte Carlo / Renan Lafayette Biagio. -- Maringá, 2016.
148 f. : il. color., tabs., figs. graf.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola.
Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

1. Método de Monte Carlo. 2. Interação molecular. 3. Algoritmo de Metropolis. 4. Transição de fase. 5. Formação de listras. 6. Texturas simuladas. I. Zola, Rafael Soares, orient. II. Souza, Rodolfo Teixeira de, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física.

CDD 21. ed. 530.429

MGC-0001421

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	–	–	–	–	–	–	–	21
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 1	–	–	–	–	–	–	–	25
2.	FÍSICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	–	–	–	–	–	–	–	27
	2.1. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	–	–	–	–	–	–	–	28
	2.1.1. LIOTRÓPICOS	–	–	–	–	–	–	–	28
	2.1.2. TERMOTRÓPICOS	–	–	–	–	–	–	–	29
	2.1.2.1. Moléculas Discóticas	–	–	–	–	–	–	–	30
	2.1.2.2. Moléculas Calamíticas	–	–	–	–	–	–	–	31
	2.2. ORDEM DAS MOLÉCULAS	–	–	–	–	–	–	–	35
	2.3. TEORIA DE MAIER-SAUPE	–	–	–	–	–	–	–	37
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 2	–	–	–	–	–	–	–	40
3.	FÍSICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	–	–	–	–	–	–	–	43
	3.1. PROPRIEDADES ELÁSTICAS	–	–	–	–	–	–	–	43
	3.2. ANISOTROPIA DIELETRICA E ÓPTICA, E A INTERAÇÃO COM O CAMPO ELÉTRICO	–	–	–	–	–	–	–	47
	3.2.1. ANISOTROPIA DIELETRICA E INTERAÇÃO COM O CAMPO ELÉTRICO	–	–	–	–	–	–	–	48
	3.2.2. ANISOTROPIA ÓPTICA	–	–	–	–	–	–	–	49
	3.3. EFEITOS DE SUPERFÍCIE E ENERGIA DE ANCORAMENTO	–	–	–	–	–	–	–	50
	3.3.1. ANCORAMENTO	–	–	–	–	–	–	–	51
	3.3.2. ENERGIA DE ANCORAMENTO	–	–	–	–	–	–	–	51
	3.4. MODELOS PARA A INTERAÇÃO MOLECULAR	–	–	–	–	–	–	–	52
	3.4.1. O POTENCIAL DE LEBWOHL-LASHER	–	–	–	–	–	–	–	53
	3.4.2. INTERAÇÃO MOLECULAR PROPOSTA POR GRUHN-HESS	–	–	–	–	–	–	–	54
	3.4.3. O MODELO DE LUCKHURST PARA OS NEMÁTICOS	–	–	–	–	–	–	–	56
	3.4.4. O MODELO DE LUCKHURST PARA OS COLESTÉRICOS	–	–	–	–	–	–	–	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 3	–	–	–	–	–	–	–	62

4.	SOBRE O MÉTODO DE MONTE CARLO E A SIMULAÇÃO EM CRISTAIS LÍQUIDOS	–	–	–	–	–	–	–	64
	4.1.	ALGORITMO DE METROPOLIS	–	–	–	–	–	–	66
	4.2.	MODELO DE ISING BIDIMENSIONAL	–	–	–	–	–	–	68
	4.3.	O POTENCIAL LEBWOHL-LASHER	–	–	–	–	–	–	70
	4.4.	O POTENCIAL DE LUCKHURST E A QUIRALIDADE	–	–	–	–	–	–	73
	4.5.	MATRIZES DE MÜLLER PARA O MODELO ÓPTICO	–	–	–	–	–	–	76
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 4	–	–	–	–	–	–	79
5.	O MOLHAMENTO E O PADRÃO DE FORMAÇÃO DE LISTRAS NA TRANSIÇÃO DE FASE ISOTRÓPICA-COLESTÉRICA	–	–	–	–	–	–	–	81
	5.1.	O MOLHAMENTO E O ÂNGULO DE CONTATO	–	–	–	–	–	–	82
	5.2.	CRISTAIS LÍQUIDOS EM SUBSTRATOS	–	–	–	–	–	–	84
	5.3.	NEMÁTICOS E COLESTÉRICOS NA TRANSIÇÃO DE FASE	–	–	–	–	–	–	85
	5.4.	TRANSIÇÃO DE ORDEM NOS COLESTÉRICOS	–	–	–	–	–	–	88
	5.5.	DEFORMAÇÕES E DEFEITOS NOS CRISTAIS LÍQUIDOS	–	–	–	–	–	–	90
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 5	–	–	–	–	–	–	93
6.	COMPARAÇÃO DAS SIMULAÇÕES POR MONTE CARLO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	–	–	–	–	–	–	–	94
	6.1.	O POTENCIAL DE INTERAÇÃO NA TRANSIÇÃO DE FASE SIMULADA	–	–	–	–	–	–	95
	6.2.	DIAGRAMA DE FASE DAS CONSTANTES ELÁSTICAS E A TRANSIÇÃO DE ORDEM	–	–	–	–	–	–	99
	6.3.	SEPARAÇÃO DE FASE INDUZIDA PELA SUPERFÍCIE E A FORMAÇÃO DOS PADRÕES DE LISTRAS DOS COLESTÉRICOS	–	–	–	–	–	–	104
	6.4.	DEFORMAÇÕES E DEFEITOS NAS SIMULAÇÕES	–	–	–	–	–	–	108
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 6	–	–	–	–	–	–	113
7.	CONCLUSÃO	–	–	–	–	–	–	–	114
	APÊNDICE A – INTRODUÇÃO HISTÓRICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	–	–	–	–	–	–	–	117
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – APÊNDICE A	–	–	–	–	–	–	127
	APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO DO POTENCIAL DE INTERAÇÃO ENTRE PARES	–	–	–	–	–	–	–	130
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – APÊNDICE B	–	–	–	–	–	–	141

APÊNDICE C – DETALHES TÉCNICOS DA SIMULAÇÃO	–	–	–	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – APÊNDICE C	–	–	–	147

DEDICATÓRIA

*“À Deus, como gratidão pelo dons
concedidos e aos meus pais por
simplesmente tudo”.*

AGRADECIMENTOS

Nesta página mais que especial deste trabalho, quero expor os meus agradecimentos.

Em primeiro lugar, agradeço ao Ser mais poderoso de todo o Universo pelo dom da vida, DEUS.

Aqui, de maneira solene, agradeço ao senhor Pascoal Biagio e à senhora Selma Cristina Lafayete Biagio, pai e mãe, por simplesmente tudo. Meu carinho por vocês será sempre ímpar. Meu legado na vida deve ter os teus como exemplo.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq por todo o suporte financeiro e incentivo ao estudo, do qual sem, dificilmente teria sido realizado.

Agradeço de forma singular ao Prof. Dr. Rafael Soares Zola, por ter muita paciência comigo como orientador, visto que me deparei com várias dificuldades nesta nova fase da vida, o mestrado, além de ter fornecido várias fotos de amostras experimentais. De maneira igual, quero deixar meus agradecimentos ao Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza por não desistir de um caso que era praticamente perdido. Este fez um papel importantíssimo como coorientador.

Não posso me esquecer de agradecer aos meus amigos Denner Serafim Vieira e Vinícius Granatto Camargo pelos momentos “pós-graduations” e por tantos outros que ficaram inesquecíveis. Vocês são mais que amigos. Sim, vocês são meus irmãos.

Não deixo de agradecer a todos os amigos da Pós-Graduação por estarem sempre radiantes de felicidades, mesmo diante de problemas difíceis com as pesquisas de cada um de vocês. Menciono aqui alguns nomes, dentre muitos, que já peço desculpas se estiver esquecido de alguém, de forma alguma foi intencional: Otávio Augusto e Vitor Santaella (os irmãos que me ajudaram demais quando precisei), ao Renato Guimarães (força sensacional em comandos do Mac), Veridiana Guimarães (pelos bolos), Elton Savi, Leandro Herculano, Patrick Simonário, Leandro Santana, Bergerson Van Hallen, Maike A.F.S., Thiago Moreno, Thiago Petrucci, Pablo Portes, dentre tantos outros.

Agradeço aos meus amigos queridos que compartilham da mesma fé que possuo. Estes marcaram muito minha vida durante este período de mestrado.

Agradeço de forma pura aos meus professores de música, Demilson Silva e Camilla Rocha, professores de piano e violoncello, respectivamente. Vocês são pessoas eruditas do

qual admiro muito e me inspiro tremendamente. A música tem um poder incrível na vida do ser humano.

Agradeço de coração aos meus familiares em geral por sempre me recepcionarem muito bem quando fui os visitar, porque sair da rotina e passar horas tendo uma boa conversa é extremamente restaurador para a parte profissional.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma maneira, direta ou indiretamente, para a produção desta obra.

RENAN L. BIAGIO.

PRÓLOGO

Durante o período de graduação, em sua maior parte do tempo, além de estudar o convencional (as disciplinas de graduação), fiz parte de projetos de pesquisa extracurriculares (PIBIC's) em parceria com o departamento de Matemática. As linhas de pesquisas estavam relacionadas com sistemas dinâmicos caóticos, sistemas iterados de funções, uma breve introdução de geometria hiperbólica e análises vetoriais em tal geometria.

Após formado, surgiu uma oportunidade muito interessante de ingressar como aluno de mestrado e participar do grupo de Fluidos Complexos, no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, enfrentando o desafio de avançar os estudos em Cristais Líquidos (CL) estudando especialmente os Nemáticos e Colestéricos. Inicialmente, o plano de pesquisa visava a parte experimental fortemente, junto com a parte simulacional. Porém, conforme fora desenvolvido o trabalho, diversas dificuldades surgiram e os recursos no laboratório não foram suficientes para os avanços ideais. Diante dos impasses encontrados, o rumo da pesquisa mudou vigorosamente para os métodos de simulação em cristais líquidos.

Portanto, tal trabalho está fortemente vinculado com a pesquisa voltada às simulações computacionais. Diversos exemplos estão abordados para melhor compreensão do problema principal da pesquisa, focando a transição de fase isotrópica-nemática simulada pela linguagem de programação C.

RENAN L. BIAGIO.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho contém 7 capítulos (do qual o último é a conclusão do trabalho) e 3 apêndices.

O primeiro capítulo aborda a introdução retratando brevemente a base de toda a pesquisa que está contida nos capítulos posteriores.

O segundo trata os CL's de uma maneira geral, especificando o que é um CL, suas classificações, enfatizando também sobre o parâmetro de ordem e a teoria de Maier-Saupe.

O terceiro está separado somente para os nemáticos e colestéricos, mostrando suas propriedades elásticas, as anisotropias dielétrica e óptica, bem como a interação com um campo externo, efeitos de superfície e energia de ancoramento, e por fim alguns modelos de interação molecular entre pares de domínios vizinhos bem orientados. Os principais discutidos são os modelos de Lebwohl-Lasher (LL), de Gruhn-Hess (GH) e o de Luckhurst.

As simulações (ou métodos numéricos) e o método de Monte Carlo no CL entram em curso no capítulo quarto. Este esclarece perguntas como o porquê de usar simulações, especificando o que é o Método de Monte Carlo, como também o Algoritmo de Metropolis, exemplos de simulação (o modelo de Ising 2D, o modelo LL e de Luckhurst) e por fim os detalhes breves de como obter as texturas de CL's simuladas pelas matrizes de Müller.

O capítulo quinto está reservado para o molhamento e a formação de listras na transição de fase dos colestéricos em amostras experimentais. Seus tópicos estão relacionados com o molhamento e o ângulo de contato, como o CL se comporta dentro de substratos e também as deformações e defeitos dos CL's.

O capítulo 6 traz as comparações entre as simulações de Monte Carlo e os resultados experimentais. Neste capítulo é relatado como o potencial de Luckhurst pode ser útil para a reprodução da formação de padrões durante a transição de fase isotrópica-nemática dos colestéricos, reproduzindo o surgimento de listras na transição de fase experimental conforme se abaixa a temperatura. Além de comparações entre texturas, há outras figuras que tornam-se úteis para melhor compreensão de como os domínios se comportam em cada região da amostra conforme as listras/franjas se formam. Novamente os defeitos são abordados, mas agora para o ponto de vista da simulação. Por fim, um diagrama de fase entre as constantes elásticas e alguns gráficos do parâmetro de ordem ajudam a esclarecer e interpretar alguns resultados interessantes.

Os apêndices estão separados em introdução histórica (A), trazendo consigo os principais acontecimentos da história dos CL's desde sua descoberta, a demonstração do po-

tencial de interação entre os pares para os modelos de Luckhurst nemático e colestérico (B), e finalmente, o último apêndice (C) mostra alguns detalhes técnicos fundamentais para a simulação se tornar possível.

RENAN L. BIAGIO.

RESUMO

Esta dissertação está focada na formação de padrões durante a transição de fase isotrópica-nemática num colestérico do ponto de vista simulacional. Experimentalmente, essa formação ocorre logo após uma transição de molhamento e foi reproduzida por simulações utilizando o método de Monte Carlo juntamente com o algoritmo de Metropolis. O cristal líquido é considerado como uma mesofase entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. Dentre esse intervalo de estados existem mesofases. A nemática é uma delas. Em uma região no meio nemático, o vetor diretor (representante da direção média de alinhamento das moléculas em um pequeno domínio) é obtido pela análise nas torções encontradas no volume da amostra. Tais torções foram ferramentas fundamentais, quando estudadas em pequenas escalas, para encontrar a densidade de energia livre no volume de uma amostra de cristal líquido. Ponto de grande interesse, a interação entre os domínios bem orientados é encontrada usando alguns modelos moleculares, tais como o modelo proposto por Lebwohl-Lasher (a interação depende apenas do ângulo entre os diretores de cada domínio no nemático), o modelo de Gruhn-Hess-Romano-Luckhurst (a interação GHRL é dependente das três constantes elásticas provenientes das torções estudadas, além do ângulo entre os diretores do nemático) e o modelo de Luckhurst (a interação GHRL é proposta para os colestéricos). Amostras experimentais de colestéricos foram analisadas durante a transição de fase isotrópica-nemática. Algumas delas apresentam, após o molhamento, a formação de listras/franjas de acordo com a variação do passo. Além disso, há defeitos que surgem nas listras dos quais também são abordados brevemente. O método de Monte Carlo entra em ação na simulação juntamente com o modelo do potencial de interação obtido para os colestéricos gerando texturas simuladas. Listras e defeitos surgiram, possibilitando a comparação com a fenomenologia experimental, que até então não fora feita antes por este método. Tanto a formação de listras (primeira ou segunda ordem) quanto o seu comportamento (formação de defeitos, rotação, etc.) foram reproduzidas com fidelidade ao experimento. As simulações também podem prever o *range* de constantes elásticas para os quais as listras se formam e os resultados podem ser interpretados em termos dos parâmetros fenomenológicos presentes na simulação com o potencial de interação entre pares de Luckhurst.

Palavras-Chave: Método de Monte Carlo, interação molecular, algoritmo de Metropolis, transição de fase, formação de listras, texturas simuladas.

ABSTRACT

This dissertation is focused in the pattern formation during the isotropic-nematic phase transition in a cholesteric from the simulation viewpoint. Experimentally, this formation occurs immediately after the wetting transition and has been reproduced by simulations using the Monte Carlo method attached with Metropolis algorithm. The liquid crystal is considered as a mesophase between the solid crystalline state and isotropic liquid. Among these states interval there are mesophases. The nematic is one of them. In a nematic medium, the director vector (the representative of alignment average direction of molecules in a little domain) is obtained by analysing the torsions found in the bulk. These torsions were fundamental tools, when studied in short scales, to find the free energy density in the bulk of a liquid crystal sample. Topic of great interest, the interaction between pairwise domains well ordered is found by using some molecular models, like the proposed by Lebwohl-Lasher (the interaction depends just on the angle between the directors of each domain in nematic), the Gruhn-Hess-Romano-Luckhurst (the GHRL interaction depends on the three elastic constants stemming from the torsions studied, in addition to angle between the directors of nematic) and the Luckhurst one (the GHRL interaction is proposed for cholesterics). Experimental samples of cholesterics have been studied in the isotropic-nematic phase transition. Some of them present, after the wetting, the stripe/fringe formation according to the pitch variation. Besides, there are defects that arise in the stripes, which are treated briefly too. The Monte Carlo method takes action in simulation together with the interaction potential model obtained for the cholesterics generating simulated textures. Stripes and defects have been arisen, enabling a comparison with the experimental phenomena, what heretofore has never been done by this method. Either the stripes formation (first or second order) or its behaviour (topological defects formation, rotation, etc.) has been reproduced faithfully to experiment. The simulations can also predict the elastic constants range for which stripes arise and the results can be interpreted in terms of phenomenological parameters present in the simulation with the Luckhurst pairwise potential.

Keywords: Monte Carlo method, molecular interaction, Metropolis algorithm, phase transition, stripes formation, simulated textures.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Esquematização das texturas (a) planar, (b) focal-cônica e (c) *fingerprint*. 21
- Figura 2.1.** A fórmula química e sua representação que estão na parte superior da figura representam uma molécula anfifílica, possuindo um lado polar (a cabeça do lado direito) e outra apolar (cauda na parte esquerda). Abaixo está a representação de uma micela, formada por várias moléculas anfifílicas. Repare que a parte polar está voltada para fora na micela da esquerda, fornecendo a ideia de que o solvente é polar. Caso o solvente for apolar, a parte anfifílica estará voltada para o exterior como na micela da direita, e esta então é dita ser uma micela reversa. 29
- Figura 2.2.** Esquematização dos modelos (a) teórico, (b) estrutural e (c) químico para os CL's termotrópicos. Na parte superior está a representação da molécula discótica e na inferior a molécula calamítica. A estrutura química na parte superior é um fenilacetileno macrocíclico com vários radicais do tipo C_7H_{15} [13] ao passo que na parte inferior é referente à molécula do 5CB. 30
- Figura 2.3.** Representação esquemática das fases com moléculas em forma de disco. Na parte superior está a representação de uma molécula discótica em relação às ligações moleculares. Na parte inferior, à esquerda, está a representação da fase colunar, ao meio a fase nemática e à direita a fase lamelar. 31
- Figura 2.4.** Esquematização da transição de fase ao incrementar temperatura. Da esquerda para a direita é possível ver as moléculas fixadas em uma posição fornecendo uma estrutura rígida, formando um cristal sólido. A fase seguinte é caracterizada pela rotação das moléculas em torno de seu próprio eixo molecular longo, isto é, há uma desordem rotacional. Para a próxima fase as moléculas começam a perder a ordem translacional. Incrementando um pouco mais de temperatura, a quarta figura mostra a fase nemática, onde as moléculas possuem apenas em longo alcance uma ordem orientacional média. A última, representa a fase isotrópica (um líquido amorfo), em que a desordem é completa. 32
- Figura 2.5.** Esquematização do passo de um colestérico. Cada plano fornece uma direção média das moléculas. Pela natureza da quiralidade, o diretor \vec{n} rotaciona 360° ao percorrer o eixo de propagação da hélice (ortogonal à direção do passo). A distância necessária para ocorrer um giro completo é definida como o passo P do colestérico. 33
- Figura 2.6.** Esquematização da amostra planar à esquerda e da amostra homeotrópica à direita. 35
- Figura 2.7.** Ilustração dos vetores \hat{a} e \vec{n} para a molécula calamítica (formato de bastão/cilindro). 36
- Figura 2.8.** Representação do parâmetro de ordem S na transição nemática isotrópica. O parâmetro de ordem S salta de aproximadamente 0.43 para 0 na temperatura de transição $T_R \cong 0.147$. Este é o primeiro resultado da teoria que está de acordo com os experimentos. 39
- Figura 3.1.** Ilustração dos três tipos de variações possíveis do diretor no espaço.¹ A parte superior de cada item esquematiza a torção do diretor em formas vetoriais. Nas figuras inferiores estão a representação de como seria a torção em um aglomerado de diretores ao percorrer o espaço. (a) Nesta figura a deformação tratada é do tipo *splay*. A figura (b) representa uma torção denominada *twist*. E por fim, na figura (c), uma deformação do tipo *bend*. 46
- Figura 3.2.** Representação da rotação das moléculas após aplicado o campo elétrico. A parte superior retrata uma anisotropia positiva, $\Delta\epsilon > 0$, o que implica em um dipolo resultante na mesma direção do eixo molecular longo da molécula. Já na parte inferior, a rotação tende a deixar a molécula perpendicular ao campo elétrico porque $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{\parallel}$, e portanto a anisotropia é negativa $\Delta\epsilon < 0$. 48

¹ O desenvolvimento dos cálculos levou em conta apenas uma das duas moléculas representadas.

- Figura 3.3.** Representação do índice de refração da molécula calamítica. O vetor de onda \vec{k} representa a direção de propagação de um feixe de luz. 50
- Figura 3.4.** Ilustração das configurações dos diretores mostrando como cada torção aparece de acordo com os ajustes de a_j , a_k e b_{jk} . 56
- Figura 3.4.(ii).** Esquema da configuração de *twist*. Repare que conforme \vec{n}_j rotaciona em torno do eixo de \vec{s} , c_{jk} deve variar sua contribuição entre os valores máximo e mínimo. Seu máximo deve ocorrer quando \vec{n}_j está configurado como na figura (paralelo ao produto vetorial de \vec{n}_k com \vec{s}) e deve atingir seu mínimo quando \vec{n}_j for paralelo à \vec{n}_k ou à \vec{s} , indicando ausência de rotação ou *twist*. 59
- Figura 4.1.** Gráficos da média do momento magnético de spin do sistema. No caso em que a rede é pequena (10×10), próximo à temperatura de transição de fase, $2.2 < T_R < 2.5$, a imprecisão é bastante perceptível. Este erro tende a ser minimizado quanto maior a rede se torna, por exemplo no caso da rede de tamanho 25×25 . 70
- Figura 4.2.** Gráficos (a) do desvio quadrático médio e (b) da susceptibilidade magnética, para todos os tamanhos de rede simulados pelo método de Monte Carlo. Perceba que quanto maior é a rede menor são os valores do desvio padrão do momento magnético. 70
- Figura 4.3.** Gráfico do parâmetro de ordem do modelo de LL em função da temperatura reduzida T_R . A descontinuidade do parâmetro de ordem indica uma transição de fase de primeira ordem nas proximidades de uma temperatura crítica de aproximadamente $T_c \simeq 1.12$. 72
- Figura 4.4.** Ilustração das moléculas ao término da simulação. Perceba a forma da hélice rotacionando no sentido do eixo z^* . Os eixos estão escalados pelo tamanho da célula unitária A , isto é, x^* , y^* , e z^* são x , y , e z , divididos por A , respectivamente. 75
- Figura 4.5.** Gráfico de n_x^2 em função da posição z^* ($= z/A$). O *fit* neste caso é melhor representado como uma função cossenoidal quadrática. 75
- Figura 4.6.** Representação de uma fatia da amostra variando na direção z . 76
- Figura 4.7.** Da esquerda para a direita, estão representados os planos $z^* = 2, 4$ e 6 . Pelo gráfico da Figura 4.5 é possível estimar o valor do quadrado da componente x do diretor. Estas figuras representam seções transversais do plano x^*y^* para diferentes valores de z^* . 76
- Figura 4.8.** Representação da textura do colestérico pelo método que calcula numericamente as matrizes de Müller. 78
- Figura 5.1.** Ilustração da aderência de um fluido em contato com uma superfície sólida. (i) Para o ângulo $\theta = 0^\circ$ o molhamento é considerado completo. (ii) O ângulo de contato é considerado pequeno (caso hidrofílico). (iii) O ângulo é razoavelmente grande (caso hidrofóbico). (iv) No último caso, quando $\theta = 180^\circ$, a gota possui a menor área de contato com a superfície. 82
- Figura 5.2.** Esquematização de como as tensões atuam sobre a interface de um fluido em contato com um sólido. Neste caso, está sendo considerado uma gota de água em uma superfície sólida e envolta de ar. 83
- Figura 5.3.** Esquematização de como ocorre uma transição de fase. (a) Em uma transição de fase isotrópica-nemática usual as gotas azuis representam a fase nemática surge por todo o volume enquanto que (b) na transição de fase induzida pela superfície, a fase nemática surge primeiramente pelo molhamento completo na superfície por causa do tratamento que favorece a fase mais ordenada. 84
- Figura 5.4.** A figura (a) mostra os estados iniciais da transição de molhamento. O que ocorre aqui é semelhante ao que está representado na Figura 5.3 (b). Já a figura (b) mostra a textura planar (domínios laranjas) nucleando dos espaçadores e das impurezas do nemático; a parte verde representa a camada molhada e os contornos amarelados são domínios isotró-

picos presentes no volume.

- Figura 5.5.** Fotomicrografias da transição de fase do nemático E7 dopado com 2.10% de S811 (dopante levogiro) gerando um passo de 4.33 μm . Em (i) o CL começa a adquirir ordem passando da fase isotrópica para a nemática em aproximadamente 58.6°C. Em (ii) e (iii) é possível perceber as listras formadas no campo de visão rodando levemente para a esquerda (por causa do dopante utilizado) juntamente com vários defeitos percorrendo a amostra. Em (iv), as listras em outras direções começam a surgir a partir dos defeitos. A figura (v) representa o momento em que as camadas de molhamento entram em contato deixando alguns domínios isotrópicos visíveis e a figura (6) mostra a textura planar ganhando espaço por ser a configuração mais estável. 87
- Figura 5.6.** Fotomicrografia do nemático E7 dopado com 0.80% de R811, com passo de aproximadamente 11.36 μm . Neste caso o espaçamento entre as listras é bem maior que o colestérico da Figura 5.5. 88
- Figura 5.7.** Amostras experimentais mostrando a diferença entre as transições estruturais de primeira e segunda ordem. (a) Nemático E7 dopado com 1.10% de R811, fornecendo um passo de 8.26 μm). Neste caso a transição é de primeira ordem pois as listras crescem e se espalham continuamente a partir de um defeito. (b) E7 dopado com 2.20% de R811 (passo de 4.13 μm). Já para esta, as listras surgem já formadas por todo o espaço homogeneamente. 89
- Figura 5.8.** Diagrama de dois defeitos com carga $s = +1/2$ (figura (i)) e outro com carga dada por $s = -1/2$ (figura (ii)). Os diagramas representados na figura (iii) mostram a transformação da disclinação $+1/2$ para a $-1/2$. 91
- Figura 5.9.** Diagrama das principais disclinações dos tipos λ e τ nos CL's colestéricos. 91
- Figura 5.10.** Zoom da Figura 5.5 (3). As listras nas amostras experimentais se quebram, formando muitos defeitos, tal como o exemplificado na imagem, pelos defeitos do tipo λ^+ e λ^- . 92
- Figura 6.1.** Esquematisação da configuração inicial da simulação. As figuras (a) e (b) mostram um corte nos eixos x^* e y^* , respectivamente. O primeiro plano de z^* representa o CL em contato com o substrato em um ancoramento forte. Os dois planos seguintes representam a fina camada mais orientada induzida pela superfície. O quarto plano é a interface nemática-isotrópica (NI). Esta é a representação do eixo fácil na interface. 97
- Figura 6.2.** Sistema após a camada de molhamento ficar um pouco mais espessa que o tamanho inicial. Conforme a interface NI sobe, os diretores de cada domínio vão se organizando buscando a configuração de menor energia. Abaixo da interface NI, estão as camadas que representam a fase mais orientada induzida pela superfície. A razão entre as constantes elásticas $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ para esta representação é dada por 0.50:1.00:1.50. 98
- Figura 6.3.** Comparação entre os resultados da formação de listras pela amostra experimental (E7 dopado com 3.0% de R811 com passo de 3.30 μm) em um *slab*, na parte superior de cada uma delas, e a formação de listras pelo método de Monte Carlo, na parte inferior em que a razão $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ vale 0.50:1.00:0.50. A figura (a) exhibe o início da nucleação das listras conforme a razão da espessura pelo passo da amostra atinge um valor crítico para formação das listras, já figura (b) compara como as listras se organizam formando também os defeitos pelo campo de visão e por fim, as figuras (c) e (d) comparam as franjas completamente formadas com diversos defeitos espalhados no volume. As texturas simuladas em (a), (b), (c) e (d) foram gravadas quando a interface se encontrava no plano 4 com 4k passos de Monte Carlo, no plano 4 com 20k passos, no plano 6 com 38k passos e no plano 7 com 34k passos, respectivamente. 100
- Figura 6.4.** Gráfico da razão h_{min}^*/p^* em função de K_{33}/K_{22} , com $K_{11}/K_{22} = 0.50$. Repare que a espessura mínima deve crescer linearmente com a constante de torção elástica do tipo *bend*. 101

- Figura 6.5.** Simulação ajustada em $K_{11}/K_{22} = 0.75$ e $K_{33}/K_{22} = 0.75$ mostrando a organização das listras conforme a interface sobe em uma pequena região do volume. Após a formação do padrão de listras e o sistema já possuir a forma ondulada, tanto os planos x^*z^* e y^*z^* contém eixos de hélices que estão normais à eles. 102
- Figura 6.6.** Comparação das listras que surgem em outras direções nos resultados experimentais (figura (a)) com as de simulação (figura (b)). Repare que em ambas as texturas formadas, as listras que surgem em outras direções crescem em uma direção quase que perpendicular às formadas no início da transição de estrutura. Esta textura experimental é o nemático E7 dopado com 2.10% de S811, com passo de $4.33 \mu\text{m}$, e a textura simulada foi encontrada para as constantes elásticas ajustadas em $K_{11}/K_{22} = 0.75$ e $K_{33}/K_{22} = 0.75$. 103
- Figura 6.7.** Domínios representados por cilindros mostram como as listras em direções quase perpendiculares surgem conforme a camada de molhamento já está grande. Neste caso, a interface está na camada 13, mas este plano é um corte na camada 8. Veja que na ponta inferior da listra que cresce ao meio, na região de $(x^*, y^*) = (50, 115)$ o passo da hélice agrega a diferença de fase adquirida. 103
- Figura 6.8.** Diagrama de fase contendo informações sobre quando ocorrem formação de listras para os 25 conjuntos simulados. Além disso, é possível estimar uma região que ocorre transição estrutural de primeira e outra de segunda ordem. 104
- Figura 6.9.** (a) Transição de primeira ordem, onde a mudança de estrutura, ou o crescimento das listras, ocorre continuamente em vários pontos da amostra. A amostra experimental possui um passo de $8.26 \mu\text{m}$ enquanto que as razões entre as constantes na amostra simulada é de $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.50:1.00:1.00$. (b) Transição de segunda ordem mostrando que estrutura das listras aparece homogeneamente por todo o campo de visão da amostra, tanto no experimento quanto na simulação. A amostra experimental tem passo de $4.13 \mu\text{m}$ enquanto que as constantes possuem a relação $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.75:1.00:1.25$. 105
- Figura 6.10.** Gráficos do parâmetro de ordem do plano 4 nas simulações para (a) $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.50:1.00:1.00$ e (b) $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.75:1.00:1.25$. Em (a), as propriedades físicas se modificam em uma transição de primeira ordem, enquanto que em (b) a queda significativa do parâmetro de ordem sugere que uma transição de segunda ordem ocorreu muito rápido. 107
- Figura 6.11.** Sequência de texturas mostrando um defeito do tipo $\lambda^+ + \lambda^-$ se deslocando pelo espaço da rede. Para estas figuras, as constantes elásticas possuem a relação $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ igual a $1.00:1.00:0.50$. Neste caso o defeito parece se deslocar linearmente com a evolução do sistema. 109
- Figura 6.12.** (a) Textura simulada enfatizando o defeito topológico formado pela rotação das listras sem um eixo central principal. (b) Esquema tridimensional do quadrado enfatizado na figura (a) mostrando o defeito pelos diretores em forma de cilindros. Pela figura (b) é possível compreender como a formação ondulada se espalha por toda a amostra abrindo mão de uma configuração muito energética para uma mais favorável. As constantes elásticas neste caso são dadas pelas razões $0.75:1.00:1.25$. 110
- Figura 6.13.** As figuras acima representam os cortes no eixo x^* na mesma região citada na Figura 6.12. Ao percorrer este eixo em vários cortes é possível perceber a adaptação da hélice evitando acumular mais energia elástica para o sistema. (a) O núcleo da ondulação em $(x^*, y^*) = (75, 120)$ se desloca para a esquerda (b) por volta de $(x^*, y^*) = (65, 114)$, e mais ainda para a esquerda em (c) $(x^*, y^*) = (55, 100)$ aproximadamente. Na figura (b) é possível perceber os indícios em $(x^*, y^*) = (65, 124)$ de uma nova ondulação, ou listra, surgindo/atravessando a região observada. 110

- Figura 6.14.** À medida que a amostra experimental (a) é resfriada as listras rotacionam e o ângulo das listras variam linearmente com o decréscimo de temperatura. Semelhantemente, (b) as listras encontradas nas simulações variam de modo que o ângulo com o ancoramento do substrato seja praticamente linear com os passos de Monte Carlo. Estes dados de rotação experimental são encontrados para uma amostra de E7 dopado com 1.60% de R811, com passo de 5.68 μm , enquanto as razões entre as constantes elásticas na simulação são as mesmas da amostra analisada na Figura 6.11, com $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 1.00:1.00:0.50$. 111
- Figura A.1.** Trecho da página 529 retirado da revista alemã *Zeitschrift Für Elektrochemie* de 1905. Em vários trechos em que aparecem o conjunto de palavras “Ew. Königl. Hoheit”, que menciona a realeza como uma figura importante dos eventos de pesquisas científicas. 118
- Figura A.2.** Cópia da página 951 da revista alemã *Zeitschrift Für Elektrochemie* de 1905. Aqui, há referências à Lehmann como cientista excepcional e à Reinitzer, ambos envolvidos com o trabalho nos CL’s. 118
- Figura A.3.** Representação esquemática do microscópio de Merz. Acredita-se que este foi o microscópio utilizado na exploração inicial do CL. 120
- Figura A.4.** Foto representando a micrografia feita por Lehmann enviada para Reinitzer no dia 04 de Abril de 1888. 120
- Figura A.5 e Figura A.6.** Trecho da monografia de C. W. Oseen em que ele desenvolve a energia potencial elástica de um CL. 122
- Figura B.1.** Esquematização extrapolada das pequenas deformações entre os diretores vizinhos. Em cada caso, o vetor que une os diretores está apontado para um único eixo do sistema de coordenadas. 132
- Figura C.1.** Representação da configuração inicial da simulação mostrando claramente a preferência à fase ordenada mais próximo ao substrato (pequena camada molhada) e a fase desordenada acima da interface. Os eixos x^* , y^* e z^* são apenas eixos escalados pelo tamanho da célula unitária que abriga o diretor (cilindro). Esta gravura mostra a rede em 3D de uma parte de todo o CL simulado dentro do *slab*, onde o primeiro plano está com ancoramento forte no substrato, e as duas primeiras camadas acima possuem alinhamento perpendicular ao substrato. 143
- Figura C.2.** Esquematização da precessão em torno de um eixo qualquer. Para o caso deste problema em especial, a rotação pode ser limitada entre um intervalo de ângulo dado por $-\pi/2 \leq \psi \leq \pi/2$, mas este intervalo varia com a evolução dos passos de Monte Carlo. 144

LISTA DE TABELAS

- Tabela 6.1.** Conjuntos de valores das constantes elásticas para os quais foram realizadas as simulações. Para cada valor de K_{11}/K_{22} há 5 valores que K_{33}/K_{22} assume, formando 5 conjuntos de $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ diferentes. Portanto, foram varridos o domínio de $0.50 \leq K_{11}/K_{22} \leq 1.50$ e $0.50 \leq K_{33}/K_{22} \leq 1.50$, em intervalos de 0.25, simulando o problema em 25 conjuntos diferentes de constantes elásticas. 98
- Tabela 6.2.** As tabelas contém os valores das razões entre as constantes elásticas e qual deve ser o plano h_{min}^* que a interface precisa atingir para que a espessura seja suficiente para formar a hélice de acordo com cada passo. As tabelas de (a) até (e) fornecem, cada uma, os dados para K_{11}/K_{22} variando de 0.50 a 1.50 em intervalos de 0.25. Repare que na verdade estão representados todos os conjuntos de valores, mas somente os conjuntos que formam listras possuem dados precisos para esta análise. 100/101
- Tabela B.1.** Tabela contendo todas as deformações possíveis para os casos apresentados na energia livre de Frank. Note que na tabela de baixo o termo $(1 - \zeta)^2$ na energia não sobrevive porque $1 - \zeta$ é um valor muito pequeno, e o seu quadrado é menor ainda. Rigorosamente falando, ξ e η são muito maiores que $1 - \zeta$ e seus quadrados darão contribuições muito maiores que $(1 - \zeta)^2$. 133
- Tabela B.2.** Tabela contendo todas as deformações possíveis para os casos apresentados no potencial discretizado. Repare que as expressões são simplificadas em cada caso pelos polinômios de quarto grau A, B e C. 134
- Tabela B.3.** Tabela comparando as energias de interação para pequenos deslocamentos na expressão de Frank e na expressão discretizada. 134
- Tabela B.4.** Tabela contendo os principais resultados diferentes do modelo dos nemáticos para o modelo dos colestéricos. Estes resultados são obtidos pela densidade de energia livre de Frank para os colestéricos. 136
- Tabela B.5.** Tabela contendo todas as deformações possíveis para os casos apresentados no potencial discretizado nos colestéricos. 139
- Tabela B.6.** Tabela comparando as energias de interação para pequenos deslocamentos na expressão de Frank e na expressão discretizada. Os termos de quarta ordem também são desprezados tal como no caso dos nemáticos. Note também que foi utilizado direto o resultado $\mu = -3(\lambda + \rho)$. 140

*“NÃO TO MANDEI EU? SÊ FORTE E CORAJOSO,
NÃO TEMAS NEM TE ESPANTES, PORQUE O SE-
NHOR TEU DEUS É CONTIGO POR ONDE QUER
QUE ANDARES”.*

JOSUÉ 1: 9 – EU SOU.

1. Introdução

A física dos cristais líquidos (CL's) vem se tornando cada vez mais atrativa no aspecto científico pelo fato de ser parte de tecnologias altamente aplicáveis na área industrial. Gradativamente, ocorrem avanços do uso dos CL's em dispositivos, principalmente eletrônicos, tais como aparelhos celulares, câmeras digitais, laptops e computadores desktop, aparelhos de televisão e projetores. Sua utilização também está voltada para a área industrial, no qual o CL vem sendo usado em aparelhos fotônicos como o direcionador de feixes de laser, os atenuadores ópticos variáveis, dentre outros. Em outras palavras, esta ciência permeia por quase todos os segmentos da sociedade [1-3].

Os CL's colestéricos são ótimos campos de testes e de critérios para diferentes teorias de ordem nemática. Nenhuma teoria é considerada viável se ela só deve ser considerada para os nemáticos sem possibilidade de extensão aos colestéricos para descrever a torção da hélice. As fases intermediárias apresentadas pelos colestéricos são ótimas ferramentas para observar interações intermoleculares. O passo da hélice parece ser o parâmetro macroscópico mais sensível à pequenas mudanças na estrutura molecular. Portanto, os colestéricos estão necessariamente envolvidos com a termodinâmica estatística fornecendo meios para estudos destas pesquisas [4].

Um conjunto de propriedades em muitos materiais na natureza são analisados por suas texturas. Para os colestéricos, os três principais tipos de texturas são: textura planar (o eixo da hélice é normal às superfícies que delimitam o CL, mas essa configuração não tem efeitos sobre a quiralidade do meio), a textura focal-cônica (estrutura onde o meio está dividido em domínios mesoscópicos, com o eixo da hélice orientado ao acaso em cada domínio) e a textura *fingerprint* (as moléculas tendem a se alinhar perpendicularmente à normal da superfície) [5].

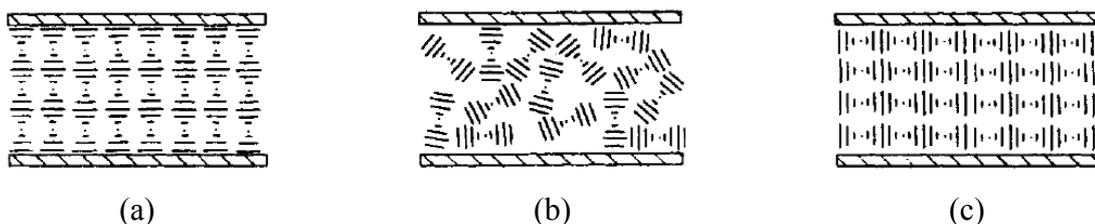


Figura 1.1. Esquematização das texturas (a) planar, (b) focal-cônica e (c) *fingerprint*.
Fonte: Coles, H. [5] (adaptada).

O campo de interesse desta dissertação está voltado para os nemáticos que rotacionam no espaço, mais especificamente para sistemas com indução de quiralidade por meio de dopantes opticamente ativos (DOA's). Estes dopantes tendem a fazer a hélice rotacionar em sentido horário ou anti-horário e a rotação final será determinada pelo dopante em excesso [4].

Existem diversas técnicas de estudo do passo da hélice, tais como a reflexão seletiva das texturas planares, pelo espectro de transmissão seletivo, pela difração de Bragg da textura focal-cônica, entre outras. Mas, uma técnica que vem sendo bastante utilizada recentemente, obtendo informações difíceis de serem verificadas experimentalmente, é a simulação computacional. Este último método, se torna bastante vantajoso porque as rotinas possuem influências de flutuações provenientes dos algoritmos usados. Nesta dissertação, é apresentada uma abordagem a respeito da simulação apontada aos CL's pelo método de Monte Carlo [4].

Desde a descoberta dos CL's, honrada a Friedrich Reinitzer, até os dias atuais, a maior parte teórica desenvolvida foi pelo método de estudo voltado às soluções analíticas. Diante disso, é muito comum esbarrar-se em problemas que não possuem uma solução analítica simples de ser encontrada com as ferramentas matemáticas desenvolvidas até hoje. Isso incentiva um estudo do mesmo caso investigado com uma perspectiva voltada à simulação. Aqui está a motivação dessa pesquisa. Tais soluções, baseadas em métodos numéricos, veem ampliando as análises dos CL's e perseveram projeções cada vez mais positivas para esta área da física da matéria condensada [6-8].

Vários fenômenos interessantes são produzidos pela quebra de simetria dos CL's no volume gerada por um substrato sólido, e um desses fenômenos é transições de molhamento [9]. Esta ocorre para o caso onde o ângulo de contato das duas fases coexistentes se torna zero em relação ao substrato sólido conforme a temperatura é modificada [10,11]. As medidas experimentais em colestéricos foram realizadas em um "sanduíche" do CL entre duas placas de vidro (ou de quartzo), separadas por um espaçador (Mylar), permitindo o armazenamento de uma fina camada de CL. Estas placas, ou substratos, foram revestidas por um material (PI2555) que favorece a fase nemática sobre a isotrópica [12]. Em geral, na transição isotrópica-nemática em sistemas de CL's confinados a separação de fases pode ser regida pela superfície, onde o parâmetro de ordem é maior [13]. O fenômeno da transição de molhamento em um sistema confinado de CL colestérico com substratos tratados com a PI2555 (fazendo com que apareça uma separação de fase induzida pela superfície) tem sido estudado recentemente [14]. Neste sistema, em vez da transição isotrópica-nemática ocorrer no volume, a fase líquido

crystalina surge primeiramente nas superfícies, por causa da alta afinidade com o material tratado na superfície. Assim, após ser atingida a temperatura de coexistência enquanto o sistema é resfriado, a fase isotrópica fica aglomerada na região do meio no volume enquanto as camadas de CL crescem pelas bordas (substratos). Neste sistema confinado, a quiralidade, a anisotropia elástica, o ancoramento da superfície e as forças de molhamento ditam a orientação do CL. Um padrão de listras é observado no material devido à sua natureza quiral e à um ancoramento tendencioso na superfície de contato da fase isotrópica com a fase nemática. Este eixo fácil na interface faz com que as listras se formem quando a camada de molhamento atinge uma espessura crítica, para certos valores das constantes elásticas, e para certos passos do colestérico tratado. Uma simulação reproduzindo a relaxação do sistema foi feita utilizando a formulação do tensor Q de Landau e de Gennes ($Q = S(n_i n_j - \delta_{ij}/3)$). Aqui, a anisotropia elástica e a razão entre as constantes elásticas, de *splay*, *twist* e *bend*, desempenham um papel crítico na formação de listras encontradas.

As simulações em CL's pelo método de Monte Carlo têm reproduzido de forma muito satisfatória o comportamento do campo do diretor em redes nematogênicas [15,16]. Nestas reproduções computacionais, o CL é caracterizado por um conjunto de diretores numa rede espacialmente fixada. Durante o processo, é gerado uma configuração de equilíbrio no campo do diretor do nemático sob a influência de um campo externo sujeito à interações com condições de contorno de acordo com o problema. O algoritmo utilizado é baseado na minimização da energia livre de Frank com as três constantes elásticas e na discretização do potencial de interação (que conserva a simetria nemática). Este potencial discretizado entre pares de domínios (este domínio é representados por um diretor médio de uma pequena região no volume) reproduz aproximadamente a densidade de energia livre de Frank para as deformações elásticas de um CL nemático.¹ Neste potencial, foi investigado as transições de Fréedericksz e a célula de Schadt-Helfrich. Os resultados simulados mostram que o potencial prove bons resultados de acordo com as soluções analíticas da teoria do contínuo. Tal potencial fornece um bom modelo para estudar o comportamento elástico de nemáticos com constantes elásticas diferentes [18]. Luckhurst *et al.* [19] propôs um termo de correção na expansão do potencial de interação entre pares para descrever os fenômenos de quiralidade nos colestéricos. Este termo extra, agora, descreve de maneira bastante satisfatória o comportamento da hélice formada pela natureza dos nemáticos quirais.

¹ Originalmente, o potencial discretizado foi proposto por Gruhn e Hess [15] e parametrizado por Romano [17].

A união dos dois últimos parágrafos formam o foco principal desta pesquisa. O objetivo é testar as predições do modelo de interação entre pares para as distribuições do diretor em uma amostra de colestérico pelo método de Monte Carlo. O ápice dos resultados é a comparação da formação dos padrões de listras gerados experimentalmente com as reproduzidas em texturas simuladas. A simulação discutida no parágrafo anterior, já realizada para estudar a formação das franjas, consiste no método que resolve a equação de Euler-Lagrange para encontrar a configuração de menor energia [14]. Firmados nesses resultados de simulação do potencial de interação na rede nematogênica, a motivação do trabalho está baseada em reproduzir o mesmo problema pela simulação de Monte Carlo. Isto é, a intenção é reproduzir a relaxação do sistema conforme a espessura da camada mais ordenada cresce. Este crescimento representa a transição isotrópica-nemática. Assim, é possível observar como será regida a organização da rede. Esse método pode ajudar a entender como ocorre a formação do padrão de listras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 1

- [1] Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals – Second Edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [2] de Gennes, P. G. & Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals – Second Edition* (Claredon, Oxford, 1993).
- [3] Khoo, I.-C. *Liquid Crystals – Second Edition* (Wiley, New Jersey, 2007).
- [4] Chilaya, G. S. & Lisetski, L. N. Cholesteric Liquid Crystals: Physical Properties and Molecular-Statistical Theories. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 243 – 286 (1986).
- [5] Coles, H. “Chapter IV: Chiral Nematic Liquid Crystals”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 2A: Low Molecular Weight Liquid Crystals* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [6] Landau, D. P. & Binder, K. *A Guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [7] Rubinstein, R. Y. & Kroese, D. P. *Simulation and the Monte Carlo Method* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2008).
- [8] Allen, M. P. & Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [9] Aya, S., Le, K. V., Sasaki, Y., Araoka, F., Ishikawa, K. & Takezoe, H. Critical behavior in an electric-field-induced anchoring transition in a liquid crystal. *Phys. Rev. E*, **86**, 010701 (2012); Dhara, S., Kim, J. K., Jeong, S. M., Kogo, R., Araoka, F., Ishikawa, K. & Takezoe, H. Anchoring transitions of transversely polar liquid-crystal molecules on perfluoropolymer surfaces. *Phys. Rev. E*, **79**(6), 060701 (2009); Ryschenkow, G. & Kleman, M. Surface defects and structural transitions in very low anchoring energy nematic thin films. *J. Chem. Phys.*, **64**, 404 – 412 (1976); Patel, J. S. & Yokoyama, H. Continuous anchoring transition in liquid crystals. *Nature*, **362**, 525 (1993); Nazarenko, V. G. & Lavrentovich, O. D. Anchoring transition in a nematic liquid crystal composed of centrosymmetric molecules. *Phys. Rev. E*, **49**, R990 (1994); McUmber, A. C., Noonan, P. S. & Schwartz, D. K. Surfactant–DNA interactions at the liquid crystal–aqueous interface. *Soft Matter*, **8**, 4335 – 4342 (2012).
- [10] Nakanishi, H. & Fisher, M. E. Multicriticality of wetting, prewetting, and surface transitions. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1565 (1982).
- [11] Cahn, J. W. Critical point wetting. *J. Chem. Phys.*, **66**, 3667 – 3672 (1977).
- [12] Yokoyama, H., Kobayashi, S. & Kamei, H. Boundary dependence of the formation of new phase at the isotropic-nematic transition. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **99**, 39 – 52 (1983).
- [13] Sonin, A. A. *The surface physics of liquid crystals*. (Gordon & Breach Publishers, New York, 1995).

- [14] Zola, R. S., Evangelista, L.R., Yang, Y.-C. & Yang, D.-K. Surface Induced Phase Separation and Pattern Formation at the Isotropic Interface in Chiral Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 057801 (2013).
- [15] Gruhn, T. & Hess, S. Monte Carlo Simulation of the Director Field of a Nematic Liquid Crystal with Three Elastic Coefficients. *Z. Naturforsch.* **51**, 1 – 9 (1996).
- [16] Luckhurst, G. R. & Romano, S. Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential. *Liq. Cryst.*, **26**, 871 – 884 (1999).
- [17] Romano, S. Elastic constants and pair potentials for nematogenic lattice models. *Int. J. Mod. Phys. B*, **12**, 2305 – 2323 (1998).
- [18] LE Masurier, P. J., Luckhurst, G. R. & Saielli, G. Monte Carlo lattice simulations of the elastic behaviour of nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, **28**, 769 – 778 (2001).
- [19] Luckhurst, G. R. & Saielli, G. A pairwise additive potential for the elastic interaction energy of a chiral nematic. *Mol. Liq. Cryst.*, **395**, 183 – 192 (2003).

2. Física dos Cristais Líquidos

O QUE É UM CRISTAL LÍQUIDO?

Os cristais líquidos (CL's) estão dentro da classe dos fluidos complexos e fornecem vários interesses para a sociedade, seja ela em aplicações tecnológicas nas indústrias, e também em interesses físicos (detalhes da transição de fase, as forças intermoleculares, as condições de contorno de uma abordagem específica, etc.).¹ Na área industrial, forneceram avanços para a produção de cosméticos, lubrificantes e principalmente aplicações tecnológicas em *displays*. Há ainda interesses no campo biológico, no DNA e em outros pontos da medicina, no qual podem também ser considerados para desempenhar algum papel em vários estados de doença do homem, como por exemplo, no endurecimento das artérias, na formação de cálculos biliares, na anemia falciforme e na esclerose múltipla [1]. De fato, por existirem tantas áreas de aplicações dos CL's a interdisciplinaridade beneficiou seu desenvolvimento, na química, na óptica e na mecânica, fornecendo análises qualitativas e quantitativas de grande importância para seu desenvolvimento [2].

As principais formas ou estados da matéria são o sólido, o líquido e o gasoso. Um determinado material pode sofrer uma transição de fase de acordo com as variações de temperatura e/ou de pressão em que está sujeito.² No entanto, alguns materiais orgânicos não apresentam uma transição simples entre uma fase e outra. Mais especificamente, estes materiais podem apresentar propriedades mecânicas e simétricas intermediárias. Neste caso, eles podem ter tanto as características dos sólidos cristalinos quanto dos líquidos amorfos. Por este motivo, tais materiais que apresentam outras fases entre essa transição são caracterizados como CL's.^{3,4} Por esta razão, o grau de ordem molecular dos CL's é intermediário entre as ordens orientacional e posicional dos sólidos cristalinos e a desordem dos líquidos isotrópicos. Assim, a simetria está correlacionada diretamente com os graus de liberdade orientacional e translacional. Os CL's geralmente mostram anisotropias em suas propriedades ópticas, elétri-

¹ Fluidos que possuem auto-organização.

² Uma transição de fase está relacionada com a quebra ou a formação de ordem das moléculas, incrementando ou diminuindo os graus de liberdade dos sistema.

³ Um sólido cristalino apresenta uma ordenação espacial ao longo de uma grande região, o contrário do que acontece em sólidos amorfos. A mesma ideia vale para os líquidos amorfos.

⁴ Estes estados intermediários são também ditos como estados mesomórficos.

cas e magnéticas, e manifestam fluidez.⁵ O mesomorfismo está ligado diretamente com a forma anisométrica das moléculas, já a quantidade de fases intermediárias até a transição alcançar a fase líquida isotrópica depende da estrutura molecular deste material.⁶ Se a mudança entre os estados mesomórficos ocorre pela alteração da temperatura, o mesomorfismo é dito termotrópico; caso aconteça por meio de solventes, é dito mesomorfismo liotrópico; por último, caso tenha ocorrido pela influência da pressão, têm-se o mesomorfismo barotrópico [2-7]. Em geral, a pressão é o fator que menos influencia na transição de fase em comparação com a influência da temperatura e da concentração no solvente, e por esse motivo as duas maiores divisões dos CL's estão entre os termotrópicos e os liotrópicos [8].

Este capítulo servirá como introdução aos conceitos básicos dos CL's. Nele, será discutido as classificações e as características das moléculas que formam um CL liotrópico ou termotrópico, além de tratar a ordem das moléculas em uma região do espaço. Por último, como importante aplicação, a teoria de Maier-Saupe será também estudada para esclarecer alguns conceitos de transição de fase para os próximos capítulos.

2.1. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Embora os CL's sejam divididos em liotrópicos, poliméricos e termotrópicos, é necessário esclarecer que na pesquisa deste trabalho utilizamos somente CL's que mudavam suas propriedades com a variação da temperatura. Assim o rumo da leitura deste material será organizada para o leitor compreender os fenômenos nos materiais tratados. Resumindo, será detalhado somente a natureza dos CL's termotrópicos, focando nas fases nemática e colestérica. Quanto aos liotrópicos, a abordagem será bem simplificada.

2.1.1. LIOTRÓPICOS

Os CL's liotrópicos são formados pela adição de solventes em quantidades apropriadas em compostos químicos. Para determinadas concentrações as moléculas tendem a se organizar formando várias geometrias bem definidas de tamanhos que podem ser diferentes, mas não possuem um número fixo de moléculas. Para este tipo de CL a variação de temperatura fornece um grau de liberdade adicional para o sistema. A aplicação dos liotrópicos em *displays* não mostra ser muito vantajosa por apresentar mudança de fase ao ter evaporação nos

⁵ Anisotropia é o termo usado para dizer que uma propriedade física pode variar para uma ou mais direções do espaço.

⁶ A estrutura depende do arranjo e conformação das moléculas e também das interações intermoleculares, visto que o tamanho das moléculas são da ordem de nanômetros.

solventes, por mostrar baixa anisotropia dielétrica e diamagnética e por ter baixa birrefringência [8].

O solvente polar de maior importância para os sistemas biológicos é a água, mas não é uma regra os CL's liotrópicos serem formados somente com este solvente. Há também a possibilidade de usar solventes variando do metanol, em uma ponta polar, até uma longa cadeia de alcanos, na outra ponta apolar. Além da anisotropia, os compostos que formam os CL's liotrópicos possuem um comportamento anfifílico [9].⁷ Este comportamento molecular é responsável pela formação das micelas [2]. Uma micela é um aglomerado de moléculas anfifílicas que varia em sua estrutura, como esclarecido anteriormente. Caso o solvente seja polar as moléculas se amontoarão formando uma estrutura com a parte apolar voltada para dentro da estrutura e conseqüentemente, a parte polar para fora, como representado na Figura 2.1. Provavelmente, o maior interesse científico dos sistemas liotrópicos está voltado à biologia. Isto se deve ao fato de existir muitas características semelhantes às organelas celulares, como a mitocôndria, à membrana celular, às estruturas intercelulares e às estruturas não-celulares, como filamentos proteicos musculares e a lente dos olhos [7].^{8,9}

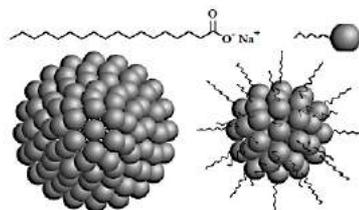


Figura 2.1. A fórmula química e sua representação que estão na parte superior da figura representam uma molécula anfifílica, possuindo um lado polar (a cabeça do lado direito) e outra apolar (cauda na parte esquerda). Abaixo está a representação de uma micela, formada por várias moléculas anfifílicas. Repare que a parte polar está voltada para fora na micela da esquerda, fornecendo a ideia de que o solvente é polar. Caso o solvente for apolar, a parte anfifílica estará voltada para o exterior como na micela da direita, e esta então é dita ser uma micela reversa.

Fonte: Woltman, S. J., Crawford, G. P. & Jay, G. D. [11] (adaptada).

Apesar de possuir diversas mesofases semelhantes aos termotrópicos, a nomenclatura dos liotrópicos não é universalmente aceita. Porém, assim como os termotrópicos, a principal ferramenta de identificação das fases é o microscópio de luz polarizada [12].

2.1.2. TERMOTRÓPICOS

O mesomorfismo está ligado diretamente com a forma anisométrica das moléculas, como um formato de bastão (cilindro) e um disco. De acordo com G. Friedel, os CL's es-

⁷ As moléculas anfifílicas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda carbônica (apolar), ou seja, por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica.

⁸ Organela celular responsável pela respiração celular [10].

⁹ A fase liotrópica na membrana celular é formada da dissolução dos fosfolipídios na água [11].

tão subdivididos nas mesofases esmética, nemática e colestérica [14]. Essa separação foi baseada nas análises em termotrópicos, que até então naquela época, era o único tipo de CL conhecido. As moléculas dos CL's possuindo formas de bastão são chamadas de calamíticas e as que possuem formato de disco são ditas discóticas (Figura 2.2). Formas mais exóticas como “bananas” podem ser encontradas também [15].

Embora a molécula por si só não seja perfeitamente um cilindro ou um disco, no modelo teórico ela pode ser tratada como tal. Este argumento pode ser levado em conta pelo seu comportamento físico realizando rotações muito rápidas (o período é da ordem de $10^{-9}s$) em torno do seu longo eixo molecular, originada pela movimentação térmica [13], como mostrado na Figura 2.2.

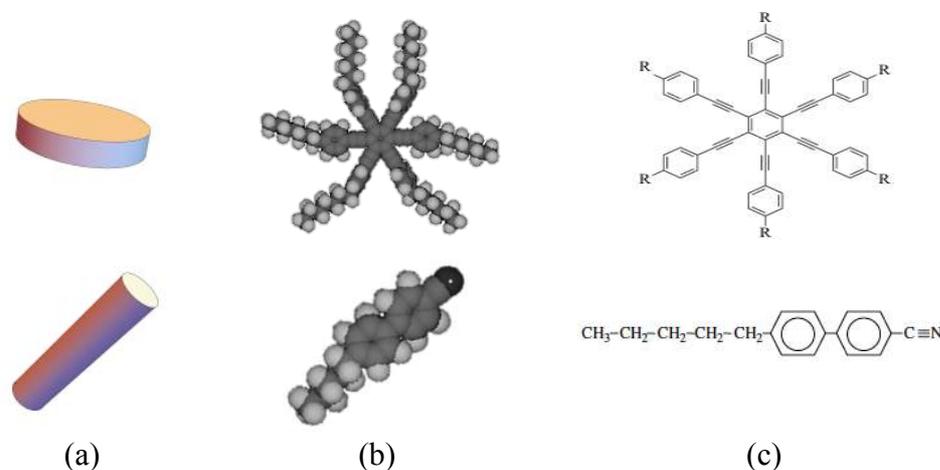


Figura 2.2. Esquemática dos modelos (a) teórico, (b) estrutural e (c) químico para os CL's termotrópicos. Na parte superior está a representação da molécula discótica e na inferior a molécula calamítica. A estrutura química na parte superior é um fenilacetileno macrocíclico com vários radicais do tipo C_7H_{15} [13] ao passo que na parte inferior é referente à molécula do 5CB.^{10,11}

Fonte: (b) e (c): Yang, D.-K. & Wu, S.-T. [13] (adaptadas).

As próximas seções esclarecem brevemente a diferença entre as moléculas discóticas e calamíticas, juntamente com as principais fases que elas estão presentes na maioria dos casos.

2.1.2.1. MOLÉCULA DISCÓTICA

Logo após ser descoberto a existência de moléculas em formato de discos o termo “fase discótica” e seus derivados foram atribuídos a elas para haver distinção entre as mesofases formadas pelas calamíticas [16,17]. Não se trata de mesofases discóticas, mas sim de moléculas em forma de disco. A molécula é basicamente formada por um conjunto de núcleos aromáticos rígido envolto com uma cauda flexível de alcalinos (Figura 2.3). O núcleo aromá-

¹⁰ O fenilacetileno macrocíclico é uma macromolécula que possui o nome químico dado por *hexakis[4-(4-methylnonanyl)phenylethynyl]benzene*.

¹¹ O nome químico do 5CB é *4'-n-pentyl-4-cyano-biphenyl*.

tico possibilita que cargas possam ser transferidas permitindo que os CL's discóticos sejam semicondutores. Essa informação procede pelo fato de aplicações serem feitas em aparelhos com células fotovoltaicas [18], em OLED [19], e nanofios de líquidos cristalinos [20].^{12,13} As mesofases são classificadas em nemática [21], colunar [22], e lamelar [23]. Os fatos experimentais recomendam fortemente que a formação de CL's discóticos está totalmente ligada com a presença de uma grande cadeia de moléculas [24].

Um detalhamento de cada mesofase para as moléculas discóticas está bem fornecido no *review Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics* [18].

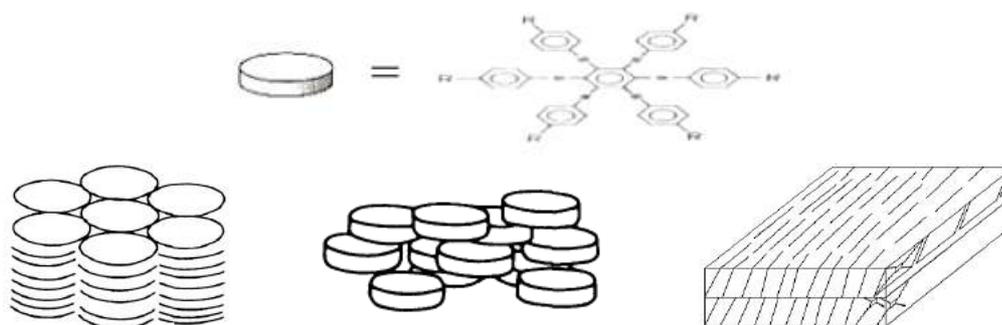


Figura 2.3. Representação esquemática das fases com moléculas em forma de disco. Na parte superior está a representação de uma molécula discótica em relação às ligações moleculares. Na parte inferior, à esquerda, está a representação da fase colunar, ao meio a fase nemática e à direita a fase lamelar.

Fonte: Chandrasekhar, S. [24] (adaptadas).

2.1.2.2. MOLÉCULA CALAMÍTICA

Os CL's formados por moléculas calamíticas (fase formada por moléculas em forma de bastão) fornecem um debate interessante sobre quais são os atributos estruturais que realmente formam o estado líquido-cristalino. Pelo fato da sua natureza ser termotrópica o gradiente de temperatura cria uma variação das mesofases estáveis termodinamicamente entre o estado sólido e o estado líquido. O primeiro passo na transição de fase é distinguido pela perda de ordem das moléculas na rotação e oscilação em torno de um ou mais eixos. O segundo passo na transição é diferenciado pelo alcance da ordem posicional.¹⁴ Isto é, há uma mudança de longo alcance para a ordem posicional de curto alcance, todavia a ordem orientacional permanece de longo alcance.¹⁵ O terceiro passo, por fim, é a perda geral de ambas as or-

¹² A célula fotovoltaica é um dispositivo elétrico capaz de converter a luz em energia elétrica pelo efeito fotovoltaico.

¹³ OLED é a sigla em inglês para o diodo emissor de luz orgânico, que é um aparelho onde a luz é gerada por uma excitação elétrica.

¹⁴ Diz-se que há ordem posicional em um material quando suas moléculas possuem, em média, uma separação entre si bem definida em torno de uma região mesoscópica.

¹⁵ A ordem orientacional é observada quando, em média, as moléculas de um material em uma dada região mesoscópica estão apontadas para uma direção bem definida (determinada pelo vetor diretor \vec{n}).

dens, posicional e orientacional, obtendo as características de um líquido isotrópico (moléculas desordenadas pelo espaço chegando ao estado de líquido amorfo) [25], tal como representa a Figura 2.4.¹⁶ Estas moléculas formam CL's que possuem várias mesofases em função da temperatura, e dentre elas as principais são as mesofases esmética, nemática e colestérica.

A mesofase esmética tem várias ramificações de acordo como estão organizados os arranjos de posição e estrutura das moléculas. Esta mesofase é um sólido unidimensional com relação as suas camadas separadas periodicamente mas, ao mesmo tempo, é um líquido bidimensional. Isso acontece porque as moléculas conseguem se movimentar pela camada em que ela se encontra.¹⁷ Apesar dessa movimentação não ter correlação com as moléculas vizinhas, a inclinação de uma molécula fornece um alinhamento tendencioso às outras ao seu redor [26].

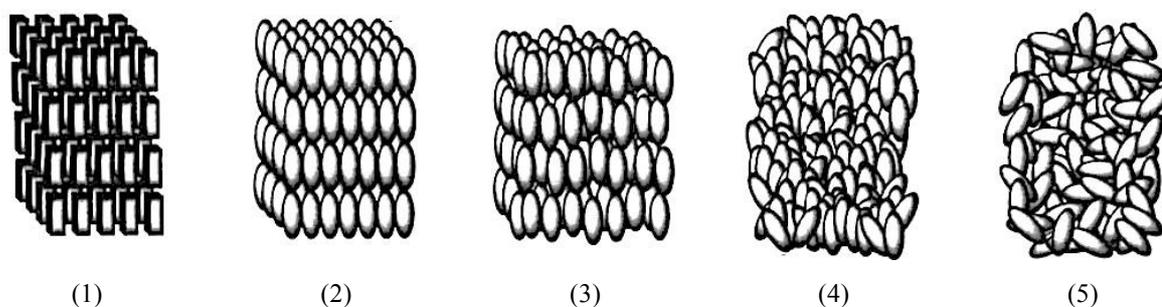


Figura 2.4. Esquematisação da transição de fase ao incrementar temperatura. Da esquerda para a direita é possível ver as moléculas fixadas em uma posição fornecendo uma estrutura rígida, formando um cristal sólido. A fase seguinte é caracterizada pela rotação das moléculas em torno de seu próprio eixo molecular longo, isto é, há uma desordem rotacional. Para a próxima fase as moléculas começam a perder a ordem translacional. Incrementando um pouco mais de temperatura, a quarta figura mostra a fase nemática, onde as moléculas possuem apenas em longo alcance uma ordem orientacional média. A última, representa a fase isotrópica (um líquido amorfo), em que a desordem é completa.

Fonte: Goodby, J. W. [25] (adaptadas).

Ao incrementar a temperatura na fase esmética ocorre uma mudança de fase para a mesofase nemática. Esta é a fase em que as moléculas possuem uma orientação preferida conforme elas se difundem pelo espaço. Nesta mesofase a simetria rotacional, ou simetria central com relação ao eixo longo, ainda existe, embora não haja mais ordem posicional.¹⁸ É importante atentar que não são todas as moléculas que fornecem essa orientação exata para qual direção estão apontadas. É necessário observar uma região mesoscópica e notar que, em média, um ensemble de moléculas possui uma orientação preferida que é determinada pelo vetor diretor unitário \vec{n} [5,7,11]. Assim, as propriedades físicas em um sentido do espaço são

¹⁶ Tanto o eixo curto quanto o eixo longo da molécula (bastão) podem apontar para qualquer direção no espaço, ou no volume da amostra.

¹⁷ As atrações entre as camadas não são fortes comparadas com as forças laterais. As forças laterais são internas na camada e são as responsáveis pela movimentação das moléculas na mesma.

¹⁸ A posição de cada molécula no espaço é totalmente aleatória similar às moléculas de um líquido.

as mesmas no sentido oposto, isto é, as propriedades físicas são as mesmas direcionadas tanto para \vec{n} quanto para $-\vec{n}$.¹⁹

Uma variação da fase nemática é a fase colestérica e sua estrutura é estatisticamente idêntica à fase nemática, com um alinhamento preferencial em torno de uma região, mas a diferença aqui está relacionada com a quiralidade da molécula.²⁰ As propriedades físicas são as mesmas dos nemáticos, porém nos nemáticos quirais, ou simplesmente colestéricos, as moléculas tendem a formar uma distorção helicoidal macroscópica pelo espaço (Figura 2.5). O motivo é que existe uma assimetria após a síntese do CL nemático com moléculas quirais, ou dopantes quirais com moléculas não mesogênicas [28,29]. Se a hélice rotaciona para a esquerda, o dopante forneceu uma estrutura levogira, caso a rotação seja para a direita a estrutura é chamada de dextrogira.

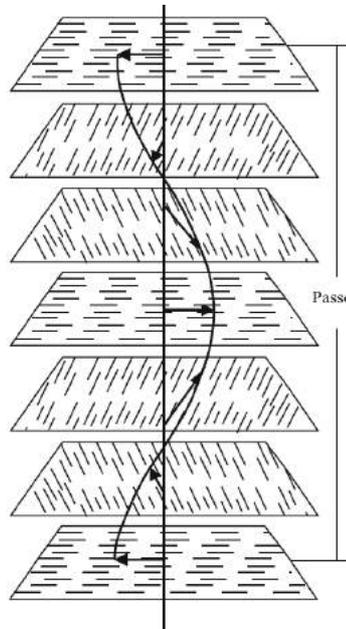


Figura 2.5. Esquemática do passo de um colestérico. Cada plano fornece uma direção média das moléculas.²¹ Pela natureza da quiralidade, o diretor \vec{n} rotaciona 360° ao percorrer o eixo de propagação da hélice (ortogonal à direção do passo). A distância necessária para ocorrer um giro completo é definida como o passo P do colestérico.

Fonte: Chandrasekhar, S. [2] (adaptada).

Ao lidar com hélices e periodicidades é conveniente usar, pela definição de vetor de onda [5], o período P , que é definido como

$$P = \frac{2\pi}{q_0}. \quad (2.1)$$

¹⁹ Caso uma molécula individual possua um momento de dipolo, elas se ajustarão na amostra de modo que o momento total se anule.

²⁰ Um objeto quiral é aquele que não pode ser transformado em sua imagem espelhada por meio de rotação ou translação. Portanto a quiralidade é a ausência de simetria de reflexão e é uma grandeza que não possui definição quantitativa [27].

²¹ Esses planos são simplesmente uma definição imaginária para a compreensão da formação da hélice no colestérico. É preciso lembrar que as moléculas estão muito próximas umas das outras e não em planos discretos espaçados na amostra.

Por analogia direta à Figura 2.5, o período P necessário para uma onda completar um ciclo é análogo à distância necessária para o diretor \vec{n} rotacionar 360° , definida como o passo P . Portanto, a equação (2.1) também é entendida como o passo do colestérico.

Os campos de interesses dessa dissertação também envolvem os sistemas colestéricos induzidos. Estes, nada mais são do que sistemas colestéricos com quiralidade induzida por algum tipo de dopante opticamente ativo. Para os dopantes quirais misturados ao nemático, a hélice formada adquire um passo P definido como

$$P = \frac{1}{HTP_{Dopante} \cdot w_{Dopante \text{ no Nemático}}}. \quad (2.2)$$

No caso da equação (2.2), o HTP é o poder de *twist* da hélice do dopante e w é a concentração do dopante no nemático [11]. Essa expressão não é válida para uma concentração maior ou equivalente a 10%, porque caso seja muito grande, o passo e a hélice se tornam não lineares [30].²² Em outras palavras, o poder de *twist* é fortemente influenciado pela relação estrutural do quiral dissolvido no solvente, tendo altos valores quando a concentração do quiral dissolvido se torna parecida com a quantidade do nemático hospedeiro [31]. Assim, as propriedades mesomórficas são perdidas para $w > 10\%$ [32].

Quando a amostra de CL colestérico está sendo observada no microscópio de luz polarizada a rotação do plano de polarização pode ser observada pela atividade óptica percebida, alterando a intensidade de luz transmitida. Mas, caso a mistura seja racêmica a amostra se comporta como um nemático e a luz transmitida não é desviada nem para a esquerda nem para a direita, seguindo seu caminho normal.²³

Sob o ponto de vista da equação (2.2) o passo dependerá da concentração do enantiômero em excesso, ou seja, a concentração que será utilizada na equação é da diferença de concentração entre os dopantes levogiro e dextrogiro [33]. Para concentrações iguais, a diferença resultante é nula e o passo se torna infinito, voltando ao caso dos nemáticos, que nada mais são do que colestéricos com passo infinito.

Para analisar uma amostra em laboratório geralmente se usam placas de vidros com um espaçamento variando entre 1 e 100 μm (na maior parte dos casos) entre si para confinar o CL. Dependendo de como está tratada a superfície do vidro é plausível que as moléculas formem uma camada ancorada, ou pequeno “filme”. O ancoramento das moléculas na superfície pode ser forte ou fraco. Para o ancoramento forte as moléculas estão fixadas sem pos-

²² Dopar um nemático significa induzir a natureza colestérica nele. Um colestérico em si já possui a natureza quiral. Assim, a equação (2.2) será utilizada somente para nemáticos neste trabalho.

²³ Uma mistura é racêmica quando dois enantiômeros (moléculas quirais) estão misturados em quantidades iguais, sendo um levogiro e outro dextrogiro.

sível movimentação, e o ancoramento fraco é diferenciado porque as moléculas podem variar a sua orientação na superfície. Se as moléculas estiverem alinhadas de forma paralela à superfície, a estrutura é planar ou homogênea [2]. Se elas estiverem perpendicular à superfície a estrutura é chamada de homeotrópica (Figura 2.6).

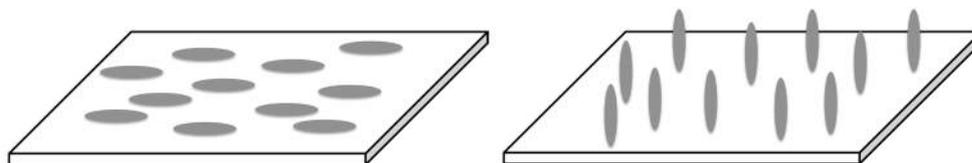


Figura 2.6. Esquemática da amostra planar à esquerda e da amostra homeotrópica à direita.

2.2. ORDEM DAS MOLÉCULAS

Para uma fase bem ordenada, a descrição das propriedades físicas do CL é muito parecida com a forma descrita para os sólidos. Por este motivo, alguns termos na descrição que são utilizados para os sólidos são também utilizados para os líquidos cristalinos.²⁴ Além do fato da fase ser bem ordenada, o CL ainda consegue fluir pelo meio em que se encontra, sugerindo ser necessário o uso da teoria hidrodinâmica para fluidos. Para o caso desordenado (caso isotrópico), a teoria usada nos fluidos anisotrópicos é bem aproveitada. Bem próximo da transição de fase isotrópica-nemática o CL sofre alguns efeitos de pré-transição, como por exemplo a sensibilidade com relação à um campo externo [5].

De acordo com o modelo teórico, a molécula calamítica possui três eixos de orientação no espaço. Um desses eixos está direcionado paralelamente ao eixo molecular longo, enquanto os outros dois estão orientados de forma perpendicular e são designados como eixo molecular curtos. Os eixos moleculares curtos não têm uma direção preferencial de orientação, e dessa maneira o CL é caracterizado como uniaxial. Caso houver resistência na rotação das moléculas o material é dito ser biaxial.²⁵

Nos CL's nemáticos, só há necessidade de especificar o eixo molecular longo para descrever apropriadamente o parâmetro de ordem. A orientação de uma molécula calamítica pode ser representada pelo vetor unitário \hat{a} representando o eixo molecular longo da molécula. Na mesofase nemática o eixo molecular longo de várias moléculas, em média, está ao longo de uma direção preferencial caracterizada pelo vetor unitário \vec{n} , chamado de diretor. A orientação do vetor \hat{a} é especificada no espaço pelos ângulos polar θ e azimutal ϕ (Figura 2.7) e

²⁴ Esta abordagem é tratada como a teoria elástica contínua.

²⁵ Na mesofase biaxial a ordem orientacional molecular é exposta em três dimensões sem ordem translacional.

sua função de distribuição é dada por $f(\theta, \phi)$.²⁶ No caso dos CL's uniaxiais a ordem azimutal não exige preferência de alinhamento e por este motivo f não deve depender do ângulo ϕ . Assim, $f(\theta, \phi) = f(\theta)$.²⁷ As moléculas calamíticas devem possuir momentos de dipolo permanentes. Se este momento de dipolo estiver paralelo ao eixo longo da molécula é preciso analisar qual será sua interação com os momentos de dipolo vizinhos.²⁸ Deste modo, caso um momento de dipolo esteja acima do outro, o estado de menor energia é aquele que os dipolos fiquem paralelos entre si; caso os momentos de dipolos estejam um ao lado do outro, o estado de menor energia é o antiparalelo. O número de dipolos alinhados na direção de \vec{n} é o mesmo que os alinhados na direção de $-\vec{n}$. Como não há polarização espontânea dos dipolos, por causa da apolaridade das fases, as propriedades tratadas na direção de \vec{n} são equivalentes às de $-\vec{n}$.

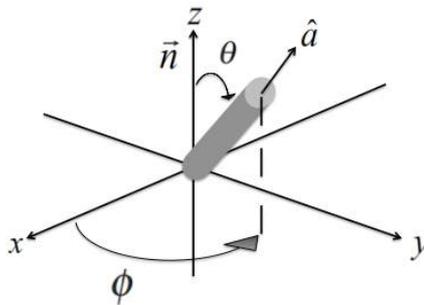


Figura 2.7. Ilustração dos vetores \hat{a} e \vec{n} para a molécula calamítica (formato de bastão/cilindro).

O parâmetro de ordem é definido para medir o grau de ordem orientacional do sistema. Se o sistema estiver muito desordenado, em altas temperaturas (fase isotrópica), o parâmetro de ordem S deve ser nulo. Se caso o CL se encontra em um regime de baixas temperaturas, na fase nemática por exemplo, S deve ser diferente de zero.

Assumindo os vetores \hat{a} e \vec{n} , descritos anteriormente, ao fazer a média da direção de cada molécula com relação ao vetor diretor do local em um ensemble de moléculas no espaço, isto é, $\langle (\hat{a} \cdot \vec{n}) \rangle = \langle \cos \theta \rangle$, é encontrado o valor nulo, porque há simetria na inversão de \vec{n} por $-\vec{n}$. Para melhor esclarecimento, considerando que a média do $\cos \theta$ pode ser escrita como

$$\langle \cos \theta \rangle = \int \cos \theta f(\theta, \phi) d\Omega / \int f(\theta, \phi) d\Omega .$$

Como o CL é uniaxial, reduzimos esta expressão à

$$S = \langle \cos \theta \rangle = \int_0^\pi \cos \theta f(\theta) \sin \theta d\theta / \int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta , \quad (2.3)$$

²⁶ A função f é a probabilidade de \hat{a} ser encontrado ao longo da direção especificada pelos ângulos θ e ϕ dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ (definido por $\sin \theta d\theta d\phi$).

²⁷ O fato de f não depender de ϕ implica que existe uma simetria cilíndrica envolvida. Para o caso isotrópico, f não deve depender de ângulo nenhum, assim deve ser uma constante.

²⁸ Caso estiver perpendicular ao eixo longo, os momentos de dipolo possuem probabilidades iguais de apontar em qualquer direção.

em que $\cos \theta$ também pode ser identificado como o polinômio de Legendre de primeira ordem de $\cos \theta$ ($P_1(\cos \theta)$). Para o caso isotrópico, $f(\theta)$ se reduz a uma constante e $\langle \cos \theta \rangle = 0$. No caso nemático, $\langle \cos \theta \rangle = 0$ também porque a probabilidade da molécula ser encontrada no ângulo θ é a mesma de ser encontrada no ângulo $\pi - \theta$. Assim $P_1(\cos \theta)$ não fornece informações suficientes para o parâmetro de ordem do sistema.

Considerando o polinômio de Legendre de segunda ordem, ($P_2(\cos \theta)$), a equação (2.3) é reescrita como

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) \sin \theta d\theta / \int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (2.4)$$

No caso isotrópico, f é uma constante e o termo do numerador zera, fornecendo $S = 0$. Para um nemático perfeitamente ordenado, f deve depender somente do próprio ângulo em que as moléculas estão orientadas e não deve fornecer nenhuma informação a mais para outros ângulos. Então, $f(\theta) = \delta(\theta)$. Quando $\theta = 0$,

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = 1.$$

Em síntese, o parâmetro de ordem é definido então como

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3(\hat{a} \cdot \vec{n})(\hat{a} \cdot \vec{n}) - 1 \rangle. \quad (2.5)$$

Ao utilizar P_1 para encontrar alguma informação sobre o parâmetro de ordem, nada foi concluído usando a média da contribuição de um dipolo. A primeira influência multipolar é a do quadrupolo, definida por P_2 . Para obter mais informações das propriedades estatísticas da orientação, é necessário envolver funções de maior grau em $\cos \theta$. Os próximos termos em S dos multipolos que não deixarão contribuição nula será P_4 , mas por conveniência, será considerado apenas as primeiras contribuições não nulas.

2.3. TEORIA DE MAIER-SAUPE

O parâmetro de ordem S é uma função que depende completamente da temperatura do sistema. Para estudar esse comportamento basta utilizar a distribuição de Maxwell-Boltzmann dada por

$$p(\theta) = \frac{e^{-U(\theta)/k_B T}}{Z(T)}, \quad (2.6)$$

em que p é a distribuição de probabilidades de se encontrar uma partícula direcionada com um ângulo θ no espaço em relação ao diretor do CL a uma temperatura T , k_B é a constante de

Boltzmann, U é o potencial efetivo que a molécula sente pelo campo interno médio produzido por todas as outras em sua volta e Z é a função de partição do sistema.²⁹

Na equação (2.6), U é dado por

$$U(\theta) = -J \langle P_2 \rangle P_2(\cos \theta), \quad (2.7)$$

introduzido por Wilhelm Maier e Alfred Saupe [34], sendo J uma constante que não depende da temperatura e é inversamente proporcional ao quadrado do volume molecular, e $\langle P_2 \rangle$ o parâmetro de ordem do sistema. Há três propriedades básicas neste potencial:

- i. ele deve ser mínimo quando a molécula se orientar ao longo do diretor do CL (direção média das moléculas da região);
- ii. sua força deve ser proporcional ao parâmetro de ordem $\langle P_2 \rangle$ porque o poço de potencial é profundo quando as moléculas estão bem orientadas (ordem orientacional) e não contribui quando as moléculas estão desorientadas;
- iii. garante que as probabilidades das moléculas apontarem tanto para cima quanto para baixo sejam iguais.

A função de partição Z do sistema na equação (2.6) é dada por

$$Z(T) = 2\pi \int_{-1}^1 e^{-U(\theta)/k_B T} d(\cos \theta) = 4\pi \int_0^1 e^{-U(\theta)/k_B T} d(\cos \theta). \quad (2.8)$$

Usando essas ferramentas e pela auto-consistência da teoria, a média de $P_2(\cos \theta)$ é dada por

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = S = \int_{-1}^1 P_2(\cos \theta) p(\theta) d(\cos \theta),$$

ou simplesmente

$$S = \int_0^1 P_2(\cos \theta) e^{JS P_2(\cos \theta)/k_B T} d(\cos \theta) / \int_0^1 e^{JS P_2(\cos \theta)/k_B T} d(\cos \theta). \quad (2.9)$$

Para um dado valor da temperatura T , a equação (2.9) pode ser resolvida por métodos numéricos, já que do ponto de vista analítico é extremamente laborioso. Um método numérico que pode ser utilizado é o método de iteração: escolhe-se um valor para o parâmetro de ordem S e o substitui do lado direito de (2.9) e calcula-se o resultado; após feito este procedimento, o valor de S encontrado no resultado do passo anterior é novamente substituído do lado direito de (2.9) e novamente se calcula o resultado; esses passos são repetidos até que o valor de S convirja para um valor e não se altera muito após um certo número de repetições do procedimento, obtendo assim um valor estável. O gráfico de S em função da temperatura reduzida, definida como $T_R = 3k_B T/2J$, está esquematizado na Figura 2.8.

²⁹ Neste caso, p faz o papel de f .

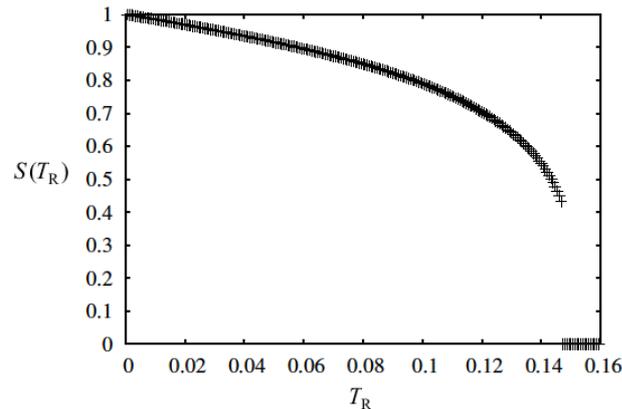


Figura 2.8. Representação do parâmetro de ordem S na transição nemática isotrópica. O parâmetro de ordem S salta de aproximadamente 0.43 para 0 na temperatura de transição $T_R \cong 0.147$. Este é o primeiro resultado da teoria que está de acordo com os experimentos.

Fonte: Souza, R. T. [35] (adaptada).

Essa teoria de Maier-Saupe é bastante importante para a os CL's nemáticos. *A priori*, essa teoria é fundada em um tratamento de campo molecular com contribuições de forças de dispersão de longo alcance para o potencial intermolecular, ignorando as forças de curto alcance. A teoria está estabelecida em uma aproximação de campo produzido pelas moléculas em uma região aplicado em um potencial anisotrópico fraco entre pares de região. O parâmetro J no potencial está vinculado com uma combinação de médias de parâmetros anisotrópicos. Apesar de ser veemente a concordância da teoria com os resultados experimentais, há alguns argumentos que criticam fortemente a teoria.³⁰ No entanto, embora os argumentos dessas grandes críticas impactem a teoria, suas considerações acabam em desacordo com os resultados experimentais. A harmonia para este dilema é encontrada considerando que ambas as forças de longo e curto alcance sejam de importâncias iguais para determinar a organização molecular nos nemáticos, porém elas trabalham em níveis diferentes. Como a parte de curto alcance da função de distribuição não muda bruscamente na transição nemática-isotrópica, será a contribuição de longo alcance no potencial entre os pares de região que determinará a transição. É por esse motivo que a descrição é bem feita tratando apenas as forças de longo alcance no modelo. Uma excelente discussão sobre este assunto está abordada em [36].

³⁰ A primeira grande crítica provem da fundação da teoria em um potencial anisotrópico entre pares que é aparentemente determinado exclusivamente pelas forças de dispersão de *London*. O segundo ponto de vista negativo é que a teoria é desenvolvida pela negligência das forças anisotrópicas repulsivas de curto alcance, que na verdade são de grande importância para as moléculas alongadas que formam a fase nemática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 2

- [1] Fisch, M. R. *Liquid crystals, laptops and life* (World Scientific, Singapore, 2004).
- [2] Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals – Second Edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [3] de Gennes, P. G. & Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals – Second Edition* (Clarendon, Oxford, 1993).
- [4] Brown, G. & Wolken, J. J. *Liquid crystals and biological structures* (Academic Press, New York, 1979).
- [5] Khoo, I.-C. *Liquid Crystals – Second Edition* (Wiley, New Jersey, 2007).
- [6] Pasechnik, S. V., Chigrinov, V. G. & Shmeliova, D. V. *Liquid Crystals – Viscous and Elastic Properties* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 2009).
- [7] Singh, S. *Liquid Crystals: Fundamentals* (World Scientific Publications, Singapore, 2002).
- [8] Bechtold, I. H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. *Rev. Bras. Ensino Fis.* **27**, 333 – 342 (2005).
- [9] Blunk, D., Praefcke, K. & Vill, V. “Chapter VI: Amphotropic Liquid Crystals”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 3: High Molecular Weight Liquid Crystals* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [10] Karp, G. *Cell and Molecular Biology: Concepts and Experiments – 5th ed.* (Wiley, New Jersey, 2008).
- [11] Woltman, S. J., Crawford, G. P. & Jay, G. D. *Liquid Crystals: Frontiers in Biomedical Applications* (World Scientific Publications, Singapore, 2007).
- [12] Fairhurst, C. E., Fuller, S., Gray, J., Holmes, M. C. & Tiddy, G. J. T. “Chapter VII: Lyotropic Surfactant Liquid Crystals”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 3: High Molecular Weight Liquid Crystals* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [13] Yang, D.-K. & Wu, S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystals Devices* (Wiley, Chichester, 2006).
- [14] Friedel, G. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys.-Paris*, **18**, 273 (1922).
- [15] Pelzl, G., Diele, S. & Weissflog, W. Banana-Shaped Compounds – A New Field of Liquid Crystals. *Adv Mater.*, **11**, 707 – 724 (1999).
- [16] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K. & Suresh, K. A. Liquid crystals of disc-like molecules. *Pramana*, **9**, 471 – 480 (1977).

- [17] Billard, J., Dubois, J. C., Tinh N. H. & Zann, A. A disk-like mesophase. *Nouv. J. Chem.*, **2**, 535 – 540 (1978).
- [18] Laschat, S., Baro, A., Steinke, N., Giesselmann, F., Haegele, C., Scalia, G., Judele, R., Kapatsina, E., Sauer, S., Schreivogel, A. & Tosoni, M. Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **46**, 4832 – 4887 (2007).
- [19] Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R. H., & MacKenzie, J. D. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, **293**, 1119 – 1122 (2001).
- [20] Steinhart, M., Zimmermann, S., Göring, P., Schaper, A. K., Gösele, U., Weder, C., & Wendorff, J. H. Liquid crystalline nanowires in porous alumina: geometric confinement versus influence of pore walls. *Nano Lett.*, **5**, 429 – 434 (2005).
- [21] Tinh, N. H., Gasparoux, H., & Destrade, C. An homologous series of disc-like mesogens with nematic and columnar polymorphism. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **68**, 101 – 111 (1981).
- [22] Praefcke, K., Singer, D., Kohne, B., Ebert, M., Liebmann, A., & Wendorff, J. H. Charge transfer induced nematic columnar phase in low molecular weight disc-like systems. *Liq. Cryst.*, **10**, 147 – 159 (1991).
- [23] Destrade, C., Tinh, N. H., Malthete, J., & Jacques, J. On a “cholesteric” phase in disc-like mesogens. *Phys. Lett. A*, **79**, 189 – 192 (1980).
- [24] Chandrasekhar, S. “Chapter VIII: Columnar, Discotic Nematic and Lamellar Liquid Crystals: Their Structures and Physical Properties”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 2-B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [25] Goodby, J. W. “Chapter I: Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 2-A: Low Molecular Weight Liquid Crystals I* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [26] Blinov, L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals* (Springer, London, 2011).
- [27] Kuball, H. G. From Chiral Molecules to Chiral Phases1: Comments on the Chirality of Liquid Crystalline Phases. *Liq. Cryst. Today*, **9**, 1 – 7 (1999).
- [28] McDonnell, D. G. “Chapter V: Thermochromic cholesteric liquid crystals” em *Thermotropic liquid crystals* (Wiley, Chichester, 1987).
- [29] Goodby, J. W. Chirality in liquid crystal. *J. Mater. Chem.*, **1**, 307 – 318 (1991).
- [30] Chilaya, G. S. & Lisetski, L. N. Helical twist in cholesteric mesophases. *Sov. Phys. Uspekhi*, **24**, 496 – 510 (1981).

- [31] Booth, C. J. “Chapter IV: Chiral Nematic Liquid Crystals”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 2-A: Low Molecular Weight Liquid Crystals I* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [32] Chilaya, G. S. & Lisetski, L. N. Cholesteric Liquid Crystals: Physical Properties and Molecular-Statistical Theories. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 243 – 286 (1986).
- [33] Kitzerow, H.-S. & Bahr, C. “Chapter I: Introduction” em *Chirality in liquid crystals* (Springer-Verlag, New York, 2001).
- [34] Maier, W. & Saupe, A. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. *Z. Naturforsch. PT A*, **13**, 564 – 570 (1959); **14**, 882 – 889 (1959); **15**, 287 – 292 (1960).
- [35] Souza, R. T. “Princípios Fundamentais – Fase Nemática” em *Efeitos de superfície em nemáticos confinados: Simulação computacional e teoria elástica* (BCE – UEM, Maringá, 2012).
- [36] Luckhurst, G. R. & Zannoni, C. Why is the Maier-Saupe theory of nematic liquid crystals so successful? *Nature*, **267**, 412 – 414 (1977).

3. Nemáticos e Colestéricos

O vetor diretor \vec{n} é uniforme no espaço quando o nemático está no estado fundamental. O que deve fazer o diretor variar são os campos externos atuando sobre o CL. Essa variação espacial do diretor custa energia. Quando a deformação que atua sobre o diretor ocorre em uma escala muito maior que o próprio tamanho das moléculas, o parâmetro de ordem não muda no nível microscópico e a perturbação no diretor é bem descrita pelas teorias clássicas.¹ Esse custo de energia é relacionado com a energia elástica e é proporcional ao quadrado da taxa de variação espacial do diretor [1].

As teorias do contínuo para os CL's surgiram com os trabalhos de C. Oseen [2] e H. Zocher [3] nos anos 1920. Um pouco mais tarde F. Frank elaborou uma teoria geral para os CL's uniaxiais [4] similar à de C. Oseen em que aparecem as constantes elásticas conhecidas atualmente.

Pelo sucesso da teoria para os nemáticos, Jürgen Nehring e A. Saupe incrementaram a teoria estudando a necessidade de adicionar um termo de superfície na energia devido à interação com uma superfície sólida [5].

Neste capítulo será desenvolvido brevemente a teoria elástica dos nemáticos e colestéricos, bem como a influência da superfície na densidade de energia. Além disso, o modelo de interação microscópica será tratado com um pouco mais de cautela visto que este é extremamente útil para a abordagem do objetivo desta pesquisa. Tal abordagem será feita pelas texturas construídas pelo modelo de interação da luz com os CL's usufruindo o conceito das matrizes de Müller.

3.1. PROPRIEDADES ELÁSTICAS

Na teoria do contínuo usualmente é empregado um campo vetorial unitário $\vec{n}(\vec{x})$, representado pelo vetor diretor, que descreve o alinhamento do eixo anisotrópico nos CL's nemáticos em uma posição \vec{x} no espaço. Porém, para qualquer ponto do espaço há uma densidade de energia associada ao campo do diretor e à variação desse campo naquele determinado espaço, ou seja, titulando essa densidade de energia como f , então

¹ Essa teoria coincide com a teoria elástica dos sólidos.

$$f = f(\vec{n}, \nabla\vec{n}). \quad (3.1)$$

Como o nemático é ausente de polaridade, \vec{n} e $-\vec{n}$ são indistinguíveis.² Isso impõe a necessidade de que

$$f(\vec{n}, \nabla\vec{n}) = f(-\vec{n}, -\nabla\vec{n}), \quad (3.2)$$

e pela invariância sob uma rotação rígida,

$$f(\vec{n}, \nabla\vec{n}) = f(\tilde{P}\vec{n}, \tilde{P}\nabla\vec{n}\tilde{P}^T), \quad (3.3)$$

em que \tilde{P} é uma matriz ortogonal própria de rotação.

Por causa da invariância na simetria e na rotação, Oseen e Frank propuseram que a densidade de energia fosse proporcional ao quadrado da variação do diretor. Um outro ponto de vista que pode levar à mesma conclusão é observar uma camada fina de substância nemática com orientações particulares nas superfícies. Estas orientações dependem da natureza do tratamento no material que confina a substância. Se estes alinhamentos em cada superfície não forem paralelos, será exigido uma torção forçada na orientação do CL. Para explicar essa curvatura é necessário alguma teoria análoga à teoria elástica para definir a forma do equilíbrio.³ Para a teoria elástica dos sólidos, a curvatura de equilíbrio calculada na torção leva em conta uma força restauradora atuando opostamente à direção da mudança. Nos líquidos não existe essa força intrínseca oposta à mudança realizada. O que deve ser feito é considerar um estresse relacionado à um torque, proporcional à deformação da curvatura. Esse procedimento é equivalente à assumir que a densidade de energia livre é uma função quadrática da deformação da curvatura, sendo os módulos elásticos os coeficientes dessas deformações [4].

Para melhor esclarecer essa proposição, considere a Figura 3.1. Há três possibilidades de deformação do vetor diretor. Para iniciar as análises, considere um diretor na origem com componente só na direção de z , ou seja, $\vec{n} = \hat{z}$; aqui será usado as coordenadas cartesianas. Considere também uma pequena variação do diretor em uma distância infinitesimal da origem.

O primeiro caso de deformação, Figura 3.1 (a), é quando o diretor vizinho possui uma variação na direção radial, em relação ao vetor que une os dois diretores. Esta variação é chamada de *splay*. No ponto localizado em $(\delta x, 0, 0)$ o diretor é dado por $\vec{n}(\delta x, 0, 0) = \delta n_x(\delta x)\hat{x} + (1 - \delta n_z(\delta x))\hat{z}$, com $\delta n_x \ll 1$ e $\delta n_z \ll 1$. Como a norma do diretor é unitária, $|\vec{n}|^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \delta n_x^2 + 1 - 2\delta n_z + \delta n_z^2 = 1$. Observe que há duas ordens no termo

² Se trata de uma manifestação da teoria fenomenológica.

³ Apesar da teoria ser alguma analogia com a teoria elástica dos sólidos, alguns aspectos são fundamentalmente diferentes.

δn_z ; usando apenas a primeira correção obtém-se $\delta n_z = \delta n_x^2/2$. O termo $\partial n_x/\partial x$ é a taxa de variação espacial e a energia correspondente é dada por

$$f_{splay} = \frac{1}{2}K_{11} \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} \right)^2, \quad (3.4)$$

em que K_{11} é a constante elástica de *splay*.

O segundo caso de deformação, na Figura 3.1 (b), é chamado de *twist*. Nesta variação o diretor se inclina na direção de variação do ângulo azimutal. No ponto $(\delta x, 0, 0)$ o diretor é dado por $\vec{n}(\delta x, 0, 0) = -\delta n_y(\delta x)\hat{y} + (1 - \delta n_z(\delta x))\hat{z}$, com $\delta n_y \ll 1$ e $\delta n_z \ll 1$. Usando o mesmo procedimento, $|\vec{n}|^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \delta n_y^2 + 1 - 2\delta n_z + \delta n_z^2 = 1$. Isto é, $\delta n_z = \delta n_y^2/2$. O termo $\partial n_y/\partial x$ é a taxa de variação espacial e a energia correspondente é dada por

$$f_{twist} = \frac{1}{2}K_{22} \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2, \quad (3.5)$$

em que K_{22} é a constante elástica de *twist*.

O terceiro caso considerado aqui é o da deformação do tipo *bend*, na Figura 3.1 (c). Ela é a única deformação possível quando se percorre o eixo z . Neste caso, o ponto a se observar é $(0, 0, \delta z)$. Repare que quando x e y são 0, o ângulo azimutal não é bem definido, então todas as variações do diretor fornecem a mesma contribuição na deformação. O diretor neste ponto é dado por $\vec{n}(0, 0, \delta z) = \delta n_x(\delta z)\hat{x} + \delta n_y(\delta z)\hat{y} + (1 - \delta n_z(\delta z))\hat{z}$, com $\delta n_x \ll 1$, $\delta n_y \ll 1$ e $\delta n_z \ll 1$. O problema pode ser simplificado. Em vez de se considerar uma variação tanto no eixo x , como no eixo y , tal como apontado na Figura 3.1 (c), sem perder a generalidade é possível considerar a variação somente em x , de tal modo que $\vec{n}(0, 0, \delta z) = \delta n_x(\delta z)\hat{x} + (1 - \delta n_z(\delta z))\hat{z}$. De maneira idêntica, como nos casos anteriores, $|\vec{n}|^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \delta n_x^2 + 1 - 2\delta n_z + \delta n_z^2 = 1$. Portanto, $\delta n_z = \delta n_x^2/2$. Aqui, o termo $\partial n_x/\partial z$ é a taxa de variação espacial e a energia correspondente é dada por

$$f_{bend} = \frac{1}{2}K_{33} \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2, \quad (3.6)$$

em que K_{33} é a constante elástica de *bend*.

Repare que pelos procedimentos utilizados, a densidade de energia relacionada ao termo de *splay* pode ser reescrito como

$$f_{splay} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2. \quad (3.7)$$

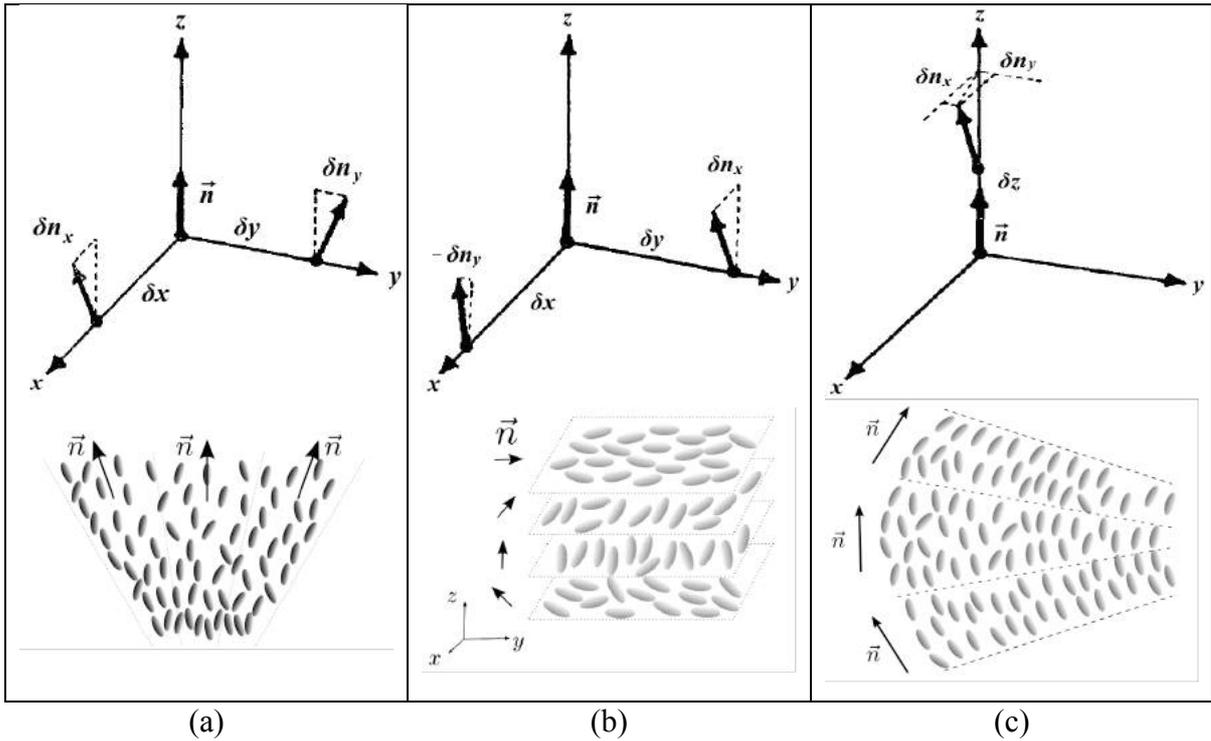


Figura 3.1. Ilustração dos três tipos de variações possíveis do diretor no espaço.⁴ A parte superior de cada item esquematiza a torção do diretor em formas vetoriais. Nas figuras inferiores estão a representação de como seria a torção em um aglomerado de diretores ao percorrer o espaço. (a) Nesta figura a deformação tratada é do tipo *splay*. A figura (b) representa uma torção denominada *twist*. E por fim, na figura (c), uma deformação do tipo *bend*.

Fonte: Superiores: Frank, F. C. [4] (adaptadas). Inferiores: dos Santos Simonário, P. [6].

O termo relacionado à deformação *twist* pode ser reescrito como

$$f_{twist} = \frac{1}{2} K_{22} \left(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \right)^2. \quad (3.8)$$

Para ficar mais claro, repare que na equação (3.5) não há derivadas em z , pois $\vec{n} = \hat{z}$. Quanto aos dois termos de $(\vec{\nabla} \times \vec{n})_z$, um se anula e o outro é o que permanece nesta equação (3.8).

Para a contribuição na densidade de energia proveniente da deformação do tipo *bend*, se o procedimento utilizado para obter a equação (3.6) fosse considerando uma deformação em ambos os eixos x e y , o resultado obtido seria

$$f_{bend} = \frac{1}{2} K_{33} \left(\left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right).$$

Este resultado pode ser reescrito como

$$f_{bend} = \frac{1}{2} K_{33} \left(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \right)^2. \quad (3.9)$$

Portanto, a densidade de energia livre para o nemático é dada por [1,4,7]

⁴ O desenvolvimento dos cálculos levou em conta apenas uma das duas moléculas representadas.

$$f_{livre} = f_{splay} + f_{twist} + f_{bend} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2. \quad (3.10)$$

A equação (3.10) é conhecida como a densidade de energia livre de Frank-Oseen e K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas de Frank.⁵ Quando o CL nemático está no estado fundamental, $f_{livre} = 0$ e isso exige que $\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = 0$, $\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = 0$ e $\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = \vec{0}$, o que significa que as moléculas estão todas alinhadas para uma única direção.

Para o caso dos colestéricos, a densidade de energia obtida na equação (3.10) sofre uma modificação apenas no termo de twist, por causa da torção natural que as moléculas tendem a seguir. A expressão final é dada por

$$f_{livre} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2. \quad (3.11)$$

Quando o colestérico se encontra no estado fundamental, $f_{livre} = 0$ e portanto, $\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = 0$, $\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = -q_0$ e $\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = \vec{0}$. Um diretor que satisfaz essa configuração pode ser representado como

$$\vec{n} = n_x \hat{x} + n_y \hat{y} + n_z \hat{z} = \cos(q_0 z) \hat{x} + \sin(q_0 z) \hat{y} + 0 \hat{z}, \quad (3.12)$$

que traz uma periodicidade de torção dada por

$$P = \frac{2\pi}{q_0}. \quad (3.13)$$

Veja que q_0 é o vetor de onda relacionado ao comprimento de onda, ou passo P do colestérico, dado pela equação (3.13).

3.2. ANISOTROPIA DIELETRICA E ÓPTICA, E A INTERAÇÃO COM O CAMPO ELÉTRICO

Se foi possível utilizar CL's em *displays* se deve ao fato de que as moléculas devem reagir de alguma maneira quando exercido um campo elétrico na região em que elas se encontram. Apesar dos efeitos da anisotropia ocorrerem em todos os tipos de CL's, o foco será apenas o que acontece nas moléculas calamíticas por causa das intenções do trabalho. Para estas, a anisotropia é manifestada em duas maneiras: pela anisotropia óptica e pela dielétrica.

⁵ É legal esclarecer que há mais um termo na equação (3.10) relacionado às deformações no volume provenientes da superfície. Esse termo é muito importante e fenomenologicamente significa toda a contribuição efetiva da superfície sobre a deformação do diretor do nemático [8].

3.2.1. ANISOTROPIA DIELÉTRICA E A INTERAÇÃO COM O CAMPO ELÉTRICO

A simetria calamítica faz com que o CL seja uniaxial. Por consequência desta simetria, a constante dielétrica deve ser diferente para cada eixo da molécula. Para o eixo longo, a constante dielétrica é representada por ε_{\parallel} enquanto que para o eixo perpendicular é dada por ε_{\perp} . A anisotropia dielétrica é então definida como a diferença da constante em cada eixo, ou seja,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}. \quad (3.14)$$

O sinal da anisotropia é muito importante porque determina como as moléculas vão se orientar quando um campo elétrico é aplicado. Elas, em geral, são eletricamente neutras na ausência de um campo, mas na presença de um, as cargas procuram as extremidades das moléculas, gerando um momento de dipolo induzido. A Figura 3.2 esquematiza como as moléculas tendem a rotacionar após aplicado o campo \vec{E} . Geralmente nas moléculas calamíticas polares $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$, o que indica que a anisotropia tende a ser positiva. Esta figura mostra a anisotropia como um momento de dipolo induzido quando aplicado um campo externo sobre a amostra, ordenando a orientação paralela ao campo. Já no caso dos CL's calamíticos polares, o momento de dipolo resultante pode ser tanto um aumentado quanto um decrescido na anisotropia após a interação com o campo. Para o caso em que $\Delta\varepsilon < 0$, as moléculas tendem a rotacionar para algum eixo perpendicular à direção do campo aplicado. A anisotropia dielétrica é dependente da temperatura e tende a se anular na fase isotrópica [9]. Tal maleabilidade da orientação das moléculas calamíticas perante a aplicação do campo elétrico permite manipular o índice de refração no meio, fornecendo a base das aplicações ópticas dos CL's.

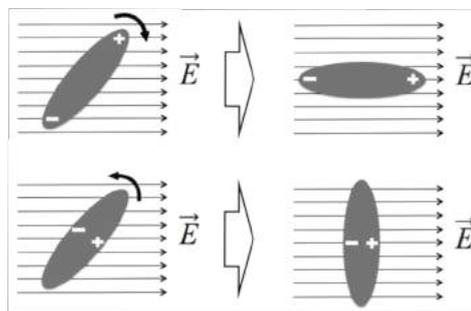


Figura 3.2. Representação da rotação das moléculas após aplicado o campo elétrico. A parte superior retrata uma anisotropia positiva, $\Delta\varepsilon > 0$, o que implica em um dipolo resultante na mesma direção do eixo molecular longo da molécula. Já na parte inferior, a rotação tende a deixar a molécula perpendicular ao campo elétrico porque $\varepsilon_{\perp} > \varepsilon_{\parallel}$, e portanto a anisotropia é negativa $\Delta\varepsilon < 0$.

Há uma característica a ser observada a partir destas abordagens que é sobre os efeitos na direção em que o campo externo está aplicado. Perceba que não deve haver diferença se ele está em um sentido ou em outro. Assim como foi feito para as pequenas deformações

espaciais na contribuição da energia livre, aqui, no caso do campo elétrico, deve haver similaridade. Esta contribuição deve depender portanto do diretor \vec{n} na região e do campo externo, que aqui tratado é o elétrico, \vec{E} . A densidade de energia livre dessa interação deve ser do tipo

$$f_{\text{campo externo}} = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\vec{n}\cdot\vec{E})^2, \quad (3.15)$$

em que ε_0 é uma constante de proporção para esta situação. Veja que para $\Delta\varepsilon < 0$, a configuração de menor energia é dada quando o diretor é perpendicular ao campo. Já para o caso que $\Delta\varepsilon > 0$, a configuração de energia mínima será dada quando o diretor for paralelo ao campo elétrico. Portanto a densidade de energia livre total em uma amostra sujeita ao campo é representada pela contribuição da densidade de energia livre mais o termo provindo da ação do campo externo. Isto é,

$$f = f_{\text{livre}} + f_{\text{campo externo}}$$

ou

$$f = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla}\cdot\vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n}\cdot(\vec{\nabla}\times\vec{n}))^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n}\times(\vec{\nabla}\times\vec{n}))^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(\vec{n}\cdot\vec{E})^2. \quad (3.16)$$

Portanto, esta é a expressão da energia livre de um nemático com um campo externo atuante no sistema.

3.2.2. ANISOTROPIA ÓPTICA

Seguindo as observações sobre a anisotropia, o fato dos CL's possuírem a habilidade de se orientar em alguma direção quando um campo externo atua sobre uma amostra leva à necessidade de esclarecer o que acontece com o índice de refração do material, uma vez que deve existir uma anisotropia óptica nas moléculas calamíticas. Os CL's uniaxiais apresentam simetria óptica, mas o modo que a luz percorre a molécula deve variar entre os eixos molecular longo e curto. De maneira semelhante às análises da anisotropia dielétrica, deve haver diferença nos índices de refração entre os eixos longo e curto, e nesse sentido é inevitável concluir que há birrefringência no material. Teoricamente, o índice de refração deveria possuir um valor diferente em cada direção do espaço, atribuindo assim os valores n_1 , n_2 e n_3 (Figura 3.3). Como há simetria uniaxial, $n_1 = n_2$ e juntos representam o índice de refração ordinário n_o . Caso o feixe de luz esteja se propagando ao longo da direção z ($\theta = 0$), n_3 representa o índice de refração extraordinário n_e fornecendo o eixo óptico da molécula.⁶

⁶ Perceba que se as três componentes do índice de refração forem iguais, o meio é isotrópico.

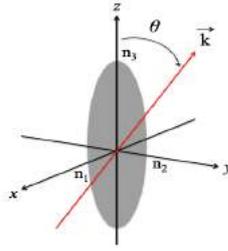


Figura 3.3. Representação do índice de refração da molécula calamítica. O vetor de onda \vec{k} representa a direção de propagação de um feixe de luz.

Dessa forma define-se a anisotropia óptica (birrefringência) como a diferença entre os dois principais índices de refração,

$$\Delta n = n_3 - n_1. \quad (3.17)$$

Neste caso, para $\theta = 0$, $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o$. Porém, se a polarização da luz não coincide com o eixo z , haverá diferença na velocidade de propagação em cada componente. Isso sugere que para um ângulo θ qualquer, o índice de refração ordinário permanece idêntico a n_{\perp} , mas o extraordinário não coincide com n_{\parallel} [10-12]. A expressão para $n_e(\theta)$ é dada por

$$n_e(\theta) = \frac{n_1 n_3}{\sqrt{(n_1 \sin \theta)^2 + (n_3 \cos \theta)^2}}, \quad (3.18)$$

em que θ é o ângulo entre a direção de propagação da luz e o eixo z , e conseqüentemente

$$\Delta n = \frac{n_1 n_3}{\sqrt{(n_1 \sin \theta)^2 + (n_3 \cos \theta)^2}} - n_1. \quad (3.19)$$

Tal como a anisotropia dielétrica, a birrefringência deve depender também da temperatura e deve tender para zero na fase isotrópica ($\Delta n \rightarrow 0$). A média do índice de refração na fase isotrópica é dada pela expressão

$$\langle n^2 \rangle = \frac{n_e^2 + 2n_o^2}{3}. \quad (3.20)$$

Dando continuidade ao assunto, o próximo tema abordado está relacionado com os efeitos da superfície e do ancoramento sobre a energia total do sistema.

3.3. EFEITOS DE SUPERFÍCIE E ENERGIA DE ANCORAMENTO

Se uma quantidade de CL está em contato com outro material uma superfície é formada nessa região de contato, e é denominada como interface. Existe um acúmulo natural de moléculas próximo a essa interface e além disso a ordem posicional deve aumentar. Em virtude disso, deve aparecer uma quebra de simetria e também uma interação entre as moléculas do CL e as moléculas do material que a superfície é composta [13,14].

3.3.1. ANCORAMENTO

Enquanto as propriedades no volume do CL dependem da estrutura e das interações moleculares, as propriedades na superfície dependem justamente das interações CL-interface. Essas interações devem influenciar criticamente na mudança de orientação das partículas gerando um efeito macroscópico na ordem do diretor nos limiares dessa interface. Assim, o ancoramento deve ser entendido como a orientação imposta pela superfície às moléculas de CL. A interface impõe uma direção preferencial chamada de direção de ancoramento ou eixo fácil. Portanto, na ausência de um torque externo, o diretor \vec{n} nos limiares da superfície com o CL se alinha espontaneamente na direção do eixo fácil imposto pela interface. Como consequência, isso gera uma mudança na contribuição da energia para a amostra, pois a energia está diretamente com o comportamento diretor do CL em determinada região. Dado uma configuração de energia, a posição de equilíbrio das moléculas será aquela que busca minimizar a energia livre no volume. Mas, além da distorção no volume contribuindo na densidade de energia, deve haver um termo de superfície que deve ser considerado por causa do ancoramento, que até então não estava sob análise. De fato, ao partir de um formalismo um pouco mais rigoroso das dependências da densidade de energia, visto que ela tem dependência espacial e das torções do diretor, é possível encontrar um termo de contribuição da superfície ao tratar uma amostra confinada em um *slab* [15]. Isto é, deve haver um termo de volume e um de superfície. A energia livre, então, é representada por

$$\mathbb{F} = \iiint f_{\tau} d^3\vec{r} + \oint f_{\text{S}} d^2\vec{r}, \quad (3.21)$$

em que f_{τ} é bem conhecido como sendo a contribuição da energia no volume, definido por f_{livre} na equação (3.16) e f_{S} é a contribuição proveniente da superfície para a energia.

O procedimento mais comum de se impor um eixo fácil em uma superfície é pelo tratamento que produz ranhuras no material fazendo com que as moléculas tendem a se alinhar paralelamente à elas. As moléculas alinhadas em paralelo não sofrem perturbação do sistema, mas as que estão alinhadas perpendicularmente devem sofrer uma torção devido o alinhamento da superfície. Essa energia de torção proveniente das ranhuras é considerada como uma energia de superfície.

3.3.2. ENERGIA DE ANCORAMENTO

Existem várias expressões possíveis para descrever a contribuição da superfície para a densidade de energia livre [16], porém a mais comum foi proposta por Rapini e Papou-

lar em 1969. Nesta forma proposta, a energia deve depender de como o diretor \vec{n} está orientado próximo à superfície e de como está o alinhamento na superfície promovido pelas ranhuras numa direção dada pelo eixo fácil \vec{n}_0 . Essa energia também deve depender de uma energia de ancoramento W que pode ser interpretada fisicamente como o trabalho necessário para rotacionar o diretor do eixo fácil para um eixo dado por \vec{n} [15,17]. Assim,

$$f_{Superfície} = -\frac{1}{2} W (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2. \quad (3.22)$$

Perceba que ela é mínima quando as moléculas próximas à interface tendem a se alinhar na mesma direção do eixo fácil. Embora ainda exista a incerteza experimental, esta teoria é a mais aceita atualmente. Por conveniência, portanto, basta o potencial de Rapini-Papoular para descrever fenomenologicamente bem os resultados tanto teóricos quanto experimentais de como o CL se comporta numa superfície com ancoramento. Mesmo que haja distorções no volume, vale considerar a aproximação de que o eixo fácil permanece fixo em uma dada direção. Esta é a melhor definição de ancoramento forte para os fins deste trabalho.

3.4. MODELOS PARA A INTERAÇÃO MOLECULAR

Tudo o que as pesquisas almejam é conhecer e controlar as configurações do diretor no CL. Estas configurações são encontradas quando a energia total é minimizada (a natureza tende ao estado que custa menos energia), mas muitas vezes é extremamente complicado encontrar analiticamente essas configurações de acordo com as constantes elásticas e as condições de contorno envolvidas. O método numérico é uma excelente ferramenta que evita alguns problemas e pode ser usado quando a energia elástica é discretizada para uma energia potencial de interação entre pares de domínios. Um domínio é representado por um diretor que expressa como as moléculas estão orientadas, em média, em uma região. Então, uma interação entre pares nada mais é do que a interação entre duas regiões que estão bem representadas por dois diretores.

Existem várias formas de construir um modelo de rede com interações que produzem aproximadamente a densidade de energia elástica livre, mas é precioso o cuidado para preservar a simetria com relação à inversão do diretor. Essa ideia de discretização na interação se mostra útil também nos limiares das transições de fases que os CL's apresentam fisicamente.

Vários modelos de interação serão citados aqui. O primeiro modelo a ser tratado brevemente é o de Maier-Saupe, dos anos de 1960. Uma década mais tarde, Lebwohl e Lasher

aprimoraram as técnicas já existentes da teoria de Maier-Saupe. Nos anos de 1990, Gruhn e Hess estenderam a teoria proposta por Lebwohl e Lasher encontrando como cada tipo de torção deve contribuir na energia de maneira discreta. No final desta década Luckhurst utiliza a mesma teoria de Gruhn e Hess com um ponto de vista diferente. A teoria de Luckhurst será muita influência para estudar os colestéricos nos capítulos posteriores. Em síntese, os modelos mais importantes deste trabalho são de grande interesse poque são teorias recentes, com cerca de 20 anos.

3.4.1. O POTENCIAL DE LEBWOHL-LASHER

Antes de começar tratando o modelo proposto por Lebwohl-Lasher (LL), é necessário fornecer algumas informações sobre o potencial proposto por Maier e Saupe (MS) porque pode gerar uma pequena confusão, já que são parecidos.

O modelo de MS consiste em uma aproximação de campo médio de um sistema de partículas uniaxiais, cujos pares de domínios moleculares emparelhados interagem entre si. Esta interação depende principalmente do ângulo médio de cada domínio, e a contribuição para o potencial é do tipo

$$U = \sum_{j,k} U_{j,k} = - \sum_{j,k} \varepsilon_{j,k} P_2(\cos \beta_{j,k}). \quad (3.23)$$

Aqui, $\varepsilon_{j,k}$ é uma constante positiva relacionada aos domínios j e k , P_2 é o polinômio de Legendre e $\beta_{j,k}$ é o ângulo entre os diretores \vec{n}_j e \vec{n}_k [18].⁷ Neste caso, todo o sistema interage com um único domínio.

Entretanto, o modelo de LL consiste num sistema de partículas uniaxiais situadas em sítios de uma rede cúbica com condições de contorno periódicas. A interação ocorre com o vizinho mais próximo e por meio do potencial de interação entre pares de pequenos domínios com orientação média bem definida, representado por

$$U = - \sum_{\langle j,k \rangle} \varepsilon_{j,k} P_2(\cos \beta_{j,k}). \quad (3.24)$$

A diferença, agora, está em $\langle j,k \rangle$ se referindo aos vizinhos mais próximos somente [19]. Um ponto importante aqui está relacionado com os graus de liberdade dos domínios moleculares. Neste modelo, o domínio pode estar apontado para qualquer direção no espaço, representando a possibilidade de adquirir infinitos graus de liberdade.

⁷ $\varepsilon_{j,k}$ depende da distância entre os domínios moleculares.

Estas diferenças são bons argumentos que justificam resultados tão bons quanto o modelo de MS. O modelo de LL é uma versão mais simples se comparada com as imposições feitas por MS. Suas características foram consideravelmente aproveitadas nos CL's nemáticos, porque estes sofrem transição para a mesofase isotrópica [20], tanto para a teoria quanto para a parte computacional

3.4.2. INTERAÇÃO MOLECULAR PROPOSTA POR GRUHN E HESS

Thomas Gruhn e Siegfried Hess propuseram um modelo (GH) a partir de uma expressão tensorial da energia livre de Frank (equação (3.10)) discretizada com três constantes elásticas, fazendo com que a simetria no nemático seja conservada [21]. Este modelo traz consigo uma expressão no potencial que distingue as contribuições das torções do tipo *splay*, *twist* e *bend*. Para encontrar a configuração de equilíbrio do campo do diretor é necessário minimizar a expressão $\mathcal{F} = \int_V f d^3r$. Como o campo vetorial do diretor é homogêneo em uma direção, ele pode ser descrito como um conjunto finito de diretores $\vec{n}(j,k)$ situados em uma rede retangular bidimensional. De (3.10), as derivadas espaciais quando discretizadas perdem a propriedade de simetria na troca do sinal, o que levaria a concluir que \vec{n} e $-\vec{n}$ não são mais equivalentes. Matematicamente, é possível reescrever essa equação de forma discretizada sem os termos de superfície e os de contribuição de campo externo como

$$f_{\text{livre}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} K_{22} (\nabla_\lambda n_\mu n_\nu) (\nabla_\lambda n_\mu n_\nu) + (K_{11} - K_{22}) (\nabla_\lambda n_\lambda n_\mu) (\nabla_\nu n_\nu n_\mu) + \frac{1}{2} (K_{33} - K_{11}) n_\mu n_\nu (\nabla_\mu n_\lambda n_\kappa) (\nabla_\nu n_\lambda n_\kappa) \right]. \quad (3.25)$$

Desta maneira, mesmo após a discretização, a simetria ficará válida para o nemático. Nesta última expressão, os índices em grego denotam as componentes cartesianas do sistema.⁸ A energia, então, é dada pela contribuição de cada interação entre as primeiras moléculas vizinhas a partir de uma molécula posicionada no sítio (j',k') . Assim, a equação (3.25) pode então ser redefinida como

$$f_{\text{elástica}}^*(j,k) \equiv \frac{1}{4} \sum_{r=\pm 1} \sum_{s=\pm 1} \left[\frac{1}{2} K_{22}^* \sum_{\mu, \nu=1}^3 \sum_{\lambda=1}^2 (\mathfrak{D}_{\lambda\mu\nu}^{(r,s)}(j,k))^2 + (K_{11}^* - K_{22}^*) \sum_{\nu=1}^3 \left(\sum_{\lambda=1}^2 \mathfrak{D}_{\lambda\lambda\nu}^{(r,s)}(j,k) \right)^2 + \frac{1}{2} (K_{33}^* - K_{11}^*) \sum_{\mu, \nu=1}^3 \left(\sum_{\lambda=1}^2 n_\lambda(j,k) \mathfrak{D}_{\lambda\mu\nu}^{(r,s)}(j,k) \right)^2 \right], \quad (3.26)$$

em que as variáveis com asterisco (*) são adimensionais e \mathfrak{D} é o termo dado por

⁸ Na equação (3.25) é utilizada a soma de Einstein nos índices gregos no qual índices repetidos estão sendo somados.

$$\mathfrak{D}_{1\mu\nu}^{(r,s)}(j,k) \equiv n_\mu n_\nu(j+r,k) - n_\mu n_\nu(j,k),$$

e

$$\mathfrak{D}_{2\mu\nu}^{(r,s)}(j,k) \equiv n_\mu n_\nu(j,k+s) - n_\mu n_\nu(j,k),$$

com $(r, s \in \{1, -1\})$ [21]. Aqui é o momento para encontrar a expressão da energia de interação E_{jk} entre dois diretores \vec{n}_j e \vec{n}_k . O que precisa ser feito é considerar a distância entre os centros de massa dos domínios, separados por um vetor unitário \vec{r} , que pode estar apontado em qualquer direção. Isso fornece por (3.26) uma expressão discretizada do tipo

$$\begin{aligned} E_{jk} = & l_{22} \left[1 - (n_\lambda^j n_\lambda^k)^2 \right] + (l_{11} - l_{22}) [r_\mu n_\mu^j n_\nu^j - r_\kappa n_\kappa^k n_\nu^k] [r_\lambda n_\lambda^j n_\nu^j - r_\sigma n_\sigma^k n_\nu^k] \\ & + \frac{1}{2} (l_{33} - l_{11}) \left[(r_\mu n_\mu^j)^2 + (r_\nu n_\nu^k)^2 \right] \left[1 - (n_\lambda^j n_\lambda^k)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Nesta expressão, as constantes l_{ii} são proporcionais às constantes K_{ii}^* . Portanto, a notação vetorial será dada por

$$\begin{aligned} E_{jk} = & l_{22} \left[1 - (\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k)^2 \right] + (l_{11} - l_{22}) [(\vec{r} \cdot \vec{n}_j)(\vec{r} \cdot \vec{n}_j) + (\vec{r} \cdot \vec{n}_k)(\vec{r} \cdot \vec{n}_k) - 2(\vec{r} \cdot \vec{n}_j)(\vec{r} \cdot \vec{n}_k)(\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k)] \\ & + \frac{1}{2} (l_{33} - l_{11}) \left[(\vec{r} \cdot \vec{n}_j)^2 + (\vec{r} \cdot \vec{n}_k)^2 \right] \left[1 - (\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.28)$$

O primeiro termo corresponde à Hamiltoniana do modelo LL. As constantes l_{11} , l_{22} e l_{33} representam as torções do tipo *splay*, *twist* e *bend* na energia. Introduzindo as variáveis

$$a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{r},$$

$$a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{r},$$

e

$$b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k,$$

obtem-se

$$E_{jk} = l_{22} [1 - b_{jk}^2] + (l_{11} - l_{22}) [a_j^2 + a_k^2 - 2a_j a_k b_{jk}] + \frac{1}{2} (l_{33} - l_{11}) [a_j^2 + a_k^2] [1 - b_{jk}^2]. \quad (3.29)$$

Deste resultado, é possível discutir algumas configurações que o sistema pode adquirir e interpretar alguns resultados úteis com a ajuda da Figura 3.4 [21].

- (i) O primeiro caso (Figura 3.4 (i)) ocorre quando \vec{n}_j é paralelo à \vec{n}_k , assim $a_j = a_k$ e $b_{jk} = 1$, levando a um estado que $E_{jk} = 0$, independente de \vec{r} .
- (ii) Já no caso que $\vec{n}_j \perp \vec{n}_k$ e $\vec{r} \perp (\vec{n}_j, \vec{n}_k)$, tanto $b_{jk} = 0$ quanto $a_j = a_k = 0$ e portanto $E_{jk} = l_{22}$. Essa é uma deformação proveniente somente de *twist*, por causa de l_{22} (Figura 3.4 (ii)).

- (iii) Há várias configurações possíveis de se obter $a_j^2 + a_k^2 = 1$, e na Figura 3.4 está representada uma delas, com $|a_j| = |a_k| = 1/\sqrt{2}$, e com $\vec{n}_j \perp \vec{n}_k$, fornecendo $b_{jk} = 0$. Assim, $E_{jk} = \frac{1}{2}(l_{11} + l_{33})$ mostrando que a energia para essa geometria provém da torção do tipo *splay* e *bend* (Figura 3.4 (iii)).
- (iv) Este caso é semelhante ao terceiro, mas aqui $a_k = 0$. A energia apresenta então o resultado dado por $E_{jk} = \frac{1}{8}(3l_{11} + l_{33})$. Este resultado preferencialmente do tipo *splay* (Figura 3.4 (iv)).
- (v) Por último, a geometria mostra $a_k = 1$ e $b_{jk} = 1/\sqrt{2}$, concluindo que $E_{jk} = \frac{1}{8}(l_{11} + 3l_{33})$. Essa é uma geometria preferencialmente do tipo *bend*.

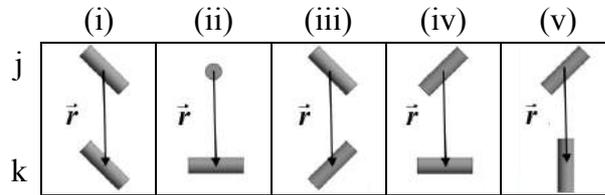


Figura 3.4. Ilustração das configurações dos diretores mostrando como cada torção aparece de acordo com os ajustes de a_j , a_k e b_{jk} .

Portanto, os termos l_{ii} estão em pleno acordo com as constantes elásticas obtidas no início deste capítulo partindo da teoria elástica, mesmo após a discretização da energia armazenada no volume. Por fim, a equação (3.29) fornece então uma extensão do modelo LL com um incremento de informações relacionadas às deformações *splay*, *twist* e *bend*.

3.4.3. O MODELO DE LUCKHURST PARA OS NEMÁTICOS

Este modelo aborda um outro ponto de vista do modelo GH. Não se trata de algo muito diferente da linha de discretizar a energia. Mas o passo inicial é considerar um vetor unitário \vec{u}_j com três componentes associado a um domínio (uma rede tridimensional simples). Após isso, é previsto considerar também um vetor \vec{s} como um vetor de rede adimensional que liga um pequeno domínio \vec{p}_j ao outro \vec{p}_k . A interação potencial anisotrópica atuante entre os domínios mais próximos pode ser escrita como um polinômio, ou uma série de potência, em termos das combinações apropriadas dos invariantes escalares. Esta energia de interação Φ_{jk} deve depender de como os vetores de cada domínio estão configurados entre si ($\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k \equiv b_{jk}$), e também de como cada domínio está configurado espacialmente em relação à localização do outro (como \vec{n}_j e \vec{n}_k estão configurados em relação à \vec{s} ; assim $\vec{n}_j \cdot \vec{s} \equiv a_j$, $\vec{n}_k \cdot \vec{s} \equiv a_k$ e

$\vec{s} \equiv \vec{p}_k - \vec{p}_j / |\vec{p}_k - \vec{p}_j|$). Portanto Φ_{jk} deve ser do tipo $\Phi_{jk}(\mathbf{a}_j, \mathbf{a}_k, \mathbf{b}_{jk})$ e expandindo em séries de potência dessas variáveis

$$\Phi_{jk} = \sum_{h,l,m} c_{h,l,m} \mathbf{a}_j^h \mathbf{a}_k^l \mathbf{b}_{jk}^m, \quad (3.30)$$

com $c_{h,l,m}$ sendo o coeficiente da expansão. A expressão acima pode ser reescrita também em termos de τ_i de forma que

$$\Phi_{jk} = \sum_i \tau_i = \tau_0 + \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots, \quad (3.31)$$

em que τ_i é um polinômio homogêneo de ordem i dos invariantes escalares. Em outras palavras, a soma dos índices h , l e m devem condizer com a ordem i deste polinômio, isto é, $h + l + m = i$. Após fazer a expansão até termos de quarta ordem em i , e considerando apenas os termos que são invariantes pela inversão de sinal, têm-se

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \text{constante}, \\ \tau_1 &= 0, \\ \tau_2 &= c_{2,0}(\mathbf{a}_j^2 + \mathbf{a}_k^2) + c_{0,2}\mathbf{b}_{jk}^2, \\ \tau_3 &= c_{\{1\},1} \mathbf{a}_j \mathbf{a}_k \mathbf{b}_{jk}, \\ \tau_4 &= c_{4,0}(\mathbf{a}_j^4 + \mathbf{a}_k^4) + c_{\{2\},0} \mathbf{a}_j^2 \mathbf{a}_k^2 \\ &\quad + c_{2,2}(\mathbf{a}_j^2 + \mathbf{a}_k^2)\mathbf{b}_{jk}^2 + c_{0,4}\mathbf{b}_{jk}^4. \end{aligned}$$

Os detalhes deste e dos próximos resultados desta e da próxima seção estão detalhados no Apêndice B, bem como o surgimento de alguns coeficientes do tipo $c_{\{h\},m}$.⁹ Neste caso, foram considerados apenas os termos que são invariantes pela troca de sinal por causa da propriedade de simetria dos nemáticos. Os outros coeficientes são nulos para que haja a preservação desta propriedade. Usando então, (3.30), ajustando $c_{4,0} = c_{\{2\},0} = c_{0,4} = 0$ e $c_{2,2} \neq 0$, e reescrevendo a expressão em termos do polinômio de Legendre, o potencial Φ_{jk} adquire a forma

$$\Phi_{jk} = \lambda [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] + \mu \left[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k \mathbf{b}_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(\mathbf{b}_{jk}) + \rho [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] P_2(\mathbf{b}_{jk}). \quad (3.32)$$

Nesta expressão (3.32), os quatro parâmetros λ , μ , ν e ρ são definidos como as combinações lineares das constantes elásticas, incluindo um fator \mathcal{A} com dimensão de espaço (comprimento

⁹ Os termos que são variantes na troca de sinal são desconsiderados anulando seus coeficientes.

arbitrário relacionado com o tamanho da rede com volume \mathcal{A}^3), de modo que elas possuem propriedades de energia, dadas por

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{3}\mathcal{A}(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}) \\ \mu = 3\mathcal{A}(K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{3}\mathcal{A}(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \\ \rho = \frac{1}{3}\mathcal{A}(K_{11} - K_{33}) \end{cases} \quad (3.33)$$

A equação (3.32) é exatamente a mesma coisa que a equação (3.29) reorganizada e escrita em termos do polinômio de Legendre. Isso implica que o modelo que Luckhurst proposto está diretamente relacionado com o modelo de GH. O que difere de um para o outro são apenas os fatores numéricos de multiplicação, mas a sua estrutura é exatamente a mesma. Note que os parâmetros do potencial são combinações lineares das constantes elásticas. Isso faz com que o potencial entre os pares dependa da temperatura porque as constantes elásticas também dependem. Fica difícil, assim, a identificação de um modelo com uma interação intermolecular do potencial que não dependa da temperatura [22].

3.4.4. O MODELO DE LUCKHURST PARA OS COLESTÉRICOS

O potencial de interação para o caso dos colestéricos é obtido de maneira similar ao dos nemáticos, mas todo o procedimento agora é reproduzido baseado-se na expressão da densidade de energia livre dos colestéricos dada pela equação (3.11),

$$f_{livre} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2.$$

Novamente a energia é discretizada em uma rede cúbica e relacionada com a expansão dos invariantes escalares, tal como o procedimento realizado na seção anterior. O potencial Φ_{jk} entre os pares de diretores \vec{n}_j e \vec{n}_k , cada um centrados no volume \mathcal{A}^3 (volume de cada domínio), deve agora depender de mais um invariante escalar responsável pelo comportamento quiral do nemático [23].

A pergunta agora é: quem deve ser esse novo invariante escalar? Resposta: Vide mais adiante a Figura 3.4 somente com o caso (ii). O efeito de *twist* deve aparecer quando houver alguma rotação de um dos diretores em torno do eixo que os une. Esse eixo é representado pela direção do vetor \vec{s} que une os dois domínios no modelo de Luckhurst para o nemático.¹⁰ Repare que o produto vetorial de \vec{n}_k com \vec{s} deve apontar perpendicularmente ao pla-

¹⁰ No modelo de GH o eixo é dado pelo vetor unitário \vec{r} .

no da página. A projeção de \vec{n}_j nesse novo vetor ($\vec{n}_k \times \vec{s}$) representa o quanto um domínio rotacionou em relação ao outro. Em resumo, além dos invariantes

$$a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s},$$

$$a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s},$$

e

$$b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k,$$

o invariante que representa a contribuição de *twist* deve ser inserido na expansão (3.30). Definindo este invariante por c_{jk} tal como segue,

$$c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}),$$

o potencial agora será dado como

$$\Phi_{jk} = \sum_{h,l,m,n} c_{h,l,m,n} a_j^h a_k^l b_{jk}^m c_{jk}^n. \quad (3.34)$$

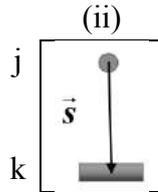


Figura 3.4.(ii). Esquema da configuração de *twist*. Repare que conforme \vec{n}_j rotaciona em torno do eixo de \vec{s} , c_{jk} deve variar sua contribuição entre os valores máximo e mínimo. Seu máximo deve ocorrer quando \vec{n}_j está configurado como na figura (paralelo ao produto vetorial de \vec{n}_k com \vec{s}) e deve atingir seu mínimo quando \vec{n}_j for paralelo à \vec{n}_k ou à \vec{s} , indicando ausência de rotação ou *twist*.

Da equação (3.34), se n for zero para qualquer conjunto de (h,l,m) o caso do nemático é recuperado. A primeira aproximação que pode ser feita é considerar o primeiro termo, de menor ordem, do invariante c_{jk} . Assim, a soma pode ser escrita como a contribuição do nemático mais um termo de contribuição quiral. Isto é,

$$\Phi_{jk} = \sum_{h,l,m} c_{h,l,m,n} a_j^h a_k^l b_{jk}^m c_{jk}^0 + c_{0,0,0,1} c_{jk} = \Phi_{jk}^{\text{nemático}} + \Phi_{jk}^{\text{quiral}}. \quad (3.35)$$

Utilizando a mesma ideia da seção anterior, a expansão em τ_i fornecerá

$$\tau_0 = \text{constante},$$

$$\tau_1 = c_{0,0,0,1} c_{jk},$$

$$\tau_2 = c_{2,0} (a_j^2 + a_k^2) + c_{0,2} b_{jk}^2,$$

$$\tau_3 = c_{\{1\},1} a_j a_k b_{jk},$$

$$\tau_4 = c_{4,0} (a_j^4 + a_k^4) + c_{\{2\},0} a_j^2 a_k^2$$

$$+ c_{2,2} (a_j^2 + a_k^2) b_{jk}^2 + c_{0,4} b_{jk}^4.$$

Conseqüentemente, seguindo os mesmos passos,

$$\begin{aligned} \Phi_{jk} = & \lambda [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] + \mu \left[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k \mathbf{b}_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(\mathbf{b}_{jk}) \\ & + \rho [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] P_2(\mathbf{b}_{jk}) + \sigma P_1(\mathbf{c}_{jk}) \frac{\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k}{|\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k|} \end{aligned} \quad (3.36)$$

é o potencial de interação para o caso do sistema colestérico e as constantes são dadas por

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{9} A (2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}) \\ \mu = A (K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{9} A (K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \\ \rho = \frac{1}{9} A (K_{11} - K_{33}) \\ \sigma = -K_{22} q_0 A^2 \end{cases} . \quad (3.37)$$

Aqui neste caso, a forma funcional da contribuição quiral é a mais simples, de acordo com as condições de simetria. Em um de seus *papers* Van der Meer *et al.* [24] propôs por meio da teoria molecular estatística que o termo do colestérico na interação entre duas moléculas \vec{n}_j e \vec{n}_k deve depender do produto interno de \vec{n}_j com \vec{n}_k .¹¹ No caso deste potencial, o termo que representa a quiralidade é σ indicando a direção de rotação da hélice, diferenciando um sistema dextrogiro de um levógiro. O fator $\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k / |\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k|$ deve surgir porque este potencial é obtido no limite de pequenos deslocamentos entre os diretores de cada domínio, fazendo com que o resultado do produto interno possa ser 1 ou -1 . Os detalhes do procedimento para encontrar a equação (3.36) se encontra no Apêndice B.

Embora, Luckhurst ao propor o termo do colestérico tenha encontrado um fator 2 na relação de σ com as constantes elásticas, equação (12) de [23], os nossos cálculos utilizados para demonstração do potencial (no Apêndice B) não mostram este fator multiplicativo. Para checar como prova real, foi considerado o caso onde as constantes elásticas possuem um mesmo valor K . Ao fazer isto, o potencial se reduz ao modelo do LL quiral dado por

$$\Phi_{jk} = \nu P_2(\mathbf{b}_{jk}) + \sigma P_1(\mathbf{c}_{jk}) \frac{\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k}{|\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k|}, \quad (3.38)$$

com $\lambda = 0, \mu = 0, \rho = 0$ e

$$\begin{cases} \nu = -\frac{1}{3} AK \\ \sigma = -Kq_0 A^2 \end{cases} . \quad (3.39)$$

¹¹ Van der Meer usou a expansão multipolar seguido de uma teoria de perturbação de segunda ordem.

Os cálculos são concretizados quando o potencial em (3.38) é reescrito em função de v , utilizando as relações da equação (3.39), e em termos de b_{jk} e c_{jk} . Utilizando a comparação de $2\Phi_{jk}/3$ diretamente com o potencial V_{jk} da equação (5.1) proposta por Van der Meer em [24],

$$\frac{2}{3}\Phi_{jk} = V_{jk},^{12}$$

é possível concluir que $v = -J$, e que

$$K^* = -2q_0\Lambda v,$$

ou simplesmente,

$$q_0 = -\frac{K^*}{2\Lambda v} = \frac{K^*}{2\Lambda J}, \quad (3.40)$$

que é a mesma relação encontrada por Van der Meer para o vetor de onda na equação (5.3) de [24]. Lembre-se que v é menor que zero por definição (equação 3.39), pois Λ é um parâmetro de rede tendo valor maior que zero e K é o valor da constante elástica e é positiva. A constante K^* nesta última conta é a mesma constante de acoplamento K das contas de Van der Meer, (que desaparece se ambas as moléculas são aquirais [25]), R é a mesma separação média das moléculas que em nossos cálculos é representado pelo comprimento Λ que separa os domínios e J é uma constante de interação. Aqui, a constante de energia no termo do colestérico de Meer foi diferenciada com * para não ser confundida com a mesma variável da constante elástica K . Encontrar a mesma relação do vetor de onda da hélice do colestérico dada pela equação (3.40) com a obtida por Van der Meer é o que sustenta os resultados propostos na equação (3.37), em que σ não tem o fator 2.

Enfim, neste capítulo foi consolidado como são aplicadas as discretizações nos potenciais. É necessário ainda fornecer os princípios básicos de simulação e do experimento para que seja então aplicado a junção destas três categorias: a discretização do potencial, a simulação e o experimento.

¹² Os diretores \vec{a}_i e \vec{a}_j de Van der Meer são os mesmos \vec{n}_j e \vec{n}_k de nosso trabalho. O invariante escalar c_{jk} é identificado utilizando a relação vetorial $c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}) = \vec{s} \cdot (\vec{n}_j \times \vec{n}_k)$. Utilizar o fator 2/3 em Φ_{jk} para comparar com V_{jk} simplesmente facilita reconhecer v diretamente como $-J$ pela análise dos coeficientes de b_{jk} . Porém, não há nenhuma restrição em fazer $\Phi_{jk} = V_{jk}$, pois v seria reconhecido como $-2J/3$ e ao utilizar este resultado na nova expressão obtida para q_0 o mesmo resultado $K^*/2\Lambda J$ seria recuperado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 3

- [1] Yang, D.-K. & Wu, S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystals Devices* (Wiley, Chichester, 2006).
- [2] Oseen, C. W. Die anisotropen Flüssigkeiten, Tatsachen und Theorien. *Fort. Chem.* **20** (Bornträger, Berlin, 1929).
- [3] Zocher, H. Über die Einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer Kräfte auf Mesophasen. *Physik. Zietschr.*, **28**, 790 – 796 (1927).
- [4] Frank, F. C. I – Liquid Crystal. On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 – 28 (1958).
- [5] Nehring, J. & Saupe, A. On the elastic theory of uniaxial liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, **54**, 337 – 343 (1971).
- [6] dos Santos Simonário, P. “Densidade de Energia e Constantes Elásticas” em *Método Pseudomolecular para a obtenção das Constantes Elásticas para um potencial de Modelo de Rede* (BCE – UEM, Maringá, 2014).
- [7] Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals – Second Edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [8] Barbero, G. & Evangelista, L. R. *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [9] Woltman, S. J., Crawford, G. P. & Jay, G. D. *Liquid Crystals: Frontiers in Biomedical Applications* (World Scientific Publications, Singapore, 2007).
- [10] Dunmur, D. & Toryiama, K. “Chapter VII: Physical Properties”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 1: Fundamentals* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [11] Yeh, P. & Gu, C. *Optics of Liquid Crystal Displays* (JohnWiley & Sons, Hoboken – NJ, 1999).
- [12] Singh, S. *Liquid Crystals: Fundamentals* (World Scientific Publications, Singapore, 2002).
- [13] Souza, R. T. “Princípios Fundamentais – Fase Nemática” em *Efeitos de superfície em nemáticos confinados: Simulação computacional e teoria elástica* (BCE – UEM, Maringá, 2012).
- [14] Jerome, B. (1991). Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, **54**, 391.
- [15] Barbero, G. & Evangelista, L. R. *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis Group, Boca Ranton, 2006).

- [16] Sonin, A. A. *The Surface Physics of Liquid Crystals* (Gordon and Breach, Philadelphia, 1995).
- [17] Rapini, A. & Papoular, M. Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois. *J. Phys. Colloq.*, **30**, C4-54 (1969).
- [18] Maier, W., & Saupe, A. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallin-flüssigen Zustandes. *Z. Naturforsch. A*, **13**, 564 – 566 (1958);
- [19] Lebwohl, P. A. & Lasher, G. Nematic-liquid-crystal order – a Monte Carlo calculation. *Phys. Rev. A*, **6**, 426 (1972).
- [20] Fabbri, U. & Zannoni, C. A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Mol. Phys.*, **58**, 763 – 788 (1986).
- [21] Gruhn, T. & Hess, S. Monte Carlo Simulation of the Director Field of a Nematic Liquid Crystal with Three Elastic Coefficients. *Z. Naturforsch.* **51**, 1 – 9 (1996).
- [22] Luckhurst, G. R. & Romano, S. Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential. *Liq. Cryst.*, **26**, 871 – 884 (1999).
- [23] Luckhurst, G. R. & Saielli, G. A pairwise additive potential for the elastic interaction energy of a chiral nematic. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **395**, 183 – 192 (2003).
- [24] Van der Meer, B.W., Vertogen, G., Dekker, A.J. & Ypma, J.G.J. A molecular-statistical theory of the temperature-dependent pitch in cholesteric liquid crystals. *J. Chem. Phys.*, **65**, 3935 – 3943 (1976).
- [25] Saha, J., Nandi, B., Mukherjee, P. K., & Saha, M. Monte-Carlo simulation of the cholesteric phase in liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **250**, 185 – 191 (1994).

4 . Sobre o Método de Monte Carlo e a Simulação em Cristais Líquidos

O progresso da ciência é limitado pela falta do conhecimento completo de uma teoria aplicada em alguma parte da natureza. Para promover esse desenvolvimento, a técnica experimental se tornou a ferramenta mais importante para se compreender um fenômeno, mesmo tendo restrições para cada tipo de experimento.

Os computadores trouxeram com seu advento a chance dos cientistas simularem experimentos difíceis de serem reproduzidos na prática. Estas simulações possibilitaram os estudiosos a fazerem novas previsões e resolver problemas que eram, até então, muito complicados de serem solucionados com as ferramentas teóricas em mãos. Cada vez mais os métodos de simulação têm sido aprimorados e refinados para fornecerem explicações e resultados mais práticos e sofisticados, e por esse motivo, as pesquisas físicas provenientes de simulação computacional estão trazendo grandes avanços científicos [1].

Neste capítulo será introduzido os conceitos de simulações pelo método de Monte Carlo juntamente com o algoritmo de Metropolis e estudar como elas se aplicam aos CL's. Além disso, um modelo óptico usando as matrizes de Müller será comentado de maneira simples para fornecer a ideia de como são feitas as figuras simuladas que possibilitam a comparação com os resultados experimentais que aparecerão nos capítulos posteriores.

POR QUE USAR SIMULAÇÃO EM CRISTAIS LÍQUIDOS?

A simulação traz outras perspectivas de estudos. Para alguns tipos de problemas elas fornecem auxílio teórico para compreensão de resultados experimentais e para outros, ela fornece dados experimentais para a comparação teórica. Há diversas situações em que os cálculos teóricos parecem ser tão inconexos com os resultados experimentais que o problema acaba perdendo seu estímulo inicial. Com os CL's não é diferente, já que o manuseio experimental muitas vezes é custoso e extremamente laborioso de ser reproduzido na prática. Por exemplo, a transição de fase é um fenômeno que está presente nestes sistemas e não é tão simples de ser abordada, tanto do ponto de vista teórico quanto do experimental. É importante entender que o algoritmo de simulação e as condições de contorno envolvidas sejam escolhi-

das de modo que reproduzam problemas fisicamente realizáveis, já que a interpretação dos resultados é comparada com o que realmente ocorre na prática.

O QUE É O MÉTODO OU SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO? QUAL SUA UTILIDADE?

A simulação de Monte Carlo basicamente consiste de um método numérico para o cálculo da função de partição de um modelo físico, em geral, ligado diretamente com a mecânica estatística. A ideia chave por trás de toda a ferramenta consiste em simular a flutuação térmica aleatória do sistema de estado para estado durante a realização de um experimento. Neste método os observáveis são calculados por meio de médias de acordo com os estados pelo qual o sistema vai passando e cada estado possui um peso que varia de acordo com os parâmetros que o descrevem. Este peso, nesta dissertação, é a distribuição de Boltzmann, mas existem vários outros tipos de distribuições [2].

A passagem de um estado para outro está ligada com a dinâmica do sistema regida pelo algoritmo na simulação e os observáveis são estimados a partir destes estados pelo qual o sistema passou. Na simulação de Monte Carlo o sistema não muda de acordo com as leis de Newton para o movimento. Aqui, seu desenvolvimento é baseado em processos estocásticos que dependem de uma sequência de números aleatórios gerados durante a simulação. Porém, quando o processo é repetido outras vezes, a sequência de números aleatórios é totalmente diferente e por isso, o resultado não será idêntico aos obtidos anteriormente. No entanto, estes valores estarão em pleno acordo com os resultados das outras sequências dentro de um erro estatístico.

Esse tipo de simulação possui explorações em vários exemplos de fenômenos físicos, tanto em modelos descritos exatamente pela teoria quanto em modelos aproximados ao real. A vantagem do método simulacional é, novamente, a possibilidade do estudo de sistemas muito complicados, mas que podem ser estudados pelo conceito de médias. Por exemplo, pesquisas sobre o movimento dos átomos e a visualização de orbitais atômicos [3], os transportes de cargas em semicondutores com outras aplicações [4], sistemas regidos pela caminhada aleatória e pelo movimento Browniano [5,6], dentre tantos outras utilidades. Claramente, para os CL's, esse método também pode ser aplicado por ser útil para a dinâmica dos fluidos. Sua utilidade pode ser relacionada com a ordem do CL nemático, além de estudos como a orientação da rede na transição de fase [7,8], a fase colestérica e o desenrolamento da hélice no colestérico [9,10] e muitas outras formas de aplicações.

CONEXÃO DA SIMULAÇÃO COM MODELOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

Quando existe um tratamento teórico para um modelo sem resultados experimentais realizáveis o único teste da teoria passa a ser a comparação com os dados de uma simulação computacional. Todavia, há também sistemas com uma teoria carregada demais em complexidade que não fornecem ajudas teóricas tão úteis.

Fenomenologicamente, uma Hamiltoniana deve conter todas as informações necessárias do sistema. Quando uma simulação é realizada, baseada nessas informações, e os resultados não condizem com a teoria. Sugere-se, então, que algo a mais deve ser procurado nesta Hamiltoniana.

A responsabilidade da simulação não é fornecer obrigatoriamente dados que fitam uma teoria analítica. Esta é a obrigação da parte experimental. A simulação tem o objetivo de criar compreensão de propriedades físicas impondo o controle experimental no cálculo computacional fornecendo ainda detalhes da configuração do sistema. Por consequência, o intuito mais almejado é esclarecer o mecanismo físico responsável pelos fenômenos observados.

4.1. ALGORITMO DE METROPOLIS

O algoritmo de Metropolis é um dos algoritmos mais utilizados para a simulação e foi produzido por Nicolas Metropolis *et al.* [11] em 1953. Este algoritmo é um método geral para investigar tanto propriedades quanto equações de estados consistindo de interações individuais de moléculas. O funcionamento do algoritmo será esclarecido para um sistema bidimensional e futuramente, quando necessário, será estendido de acordo com as condições necessárias para manter o algoritmo válido. Este é um algoritmo bastante útil para encontrar os valores de variáveis macroscópicas em um sistema físico numa determinada temperatura T do sistema.

Considere um sistema bidimensional constituente de várias partículas, que inicialmente estão igualmente espaçadas entre si, formando quadrados repetidos. A ideia é partir de um microestado inicial e efetuar uma sequência muito grande de transições aleatórias.

Uma partícula é então escolhida e movimentada de acordo com a condição

$$(x_i, y_i) \rightarrow (x_i + \alpha \zeta_1, y_i + \alpha \zeta_2),$$

em que α é um parâmetro de deslocamento máximo permitido e ζ_1 e ζ_2 são dois números aleatórios entre -1 e 1 . A partícula é igualmente provável de ser encontrada dentro de um quadrado de lado 2α centrado onde ela estava inicialmente. Realizada a movimentação da partícula,

é necessário observar a variação de energia ΔE do sistema. Se caso $\Delta E < 0$, o sistema foi trazido para uma configuração de menor energia, e portanto o novo estado é aceito e a partícula permanece nesta nova configuração. Quando $\Delta E > 0$, a movimentação será delimitada por uma distribuição de probabilidade, que neste caso é a distribuição de Boltzmann dada por $e^{-\Delta E/k_B T}$. Um novo número ζ_3 entre 0 e 1 é sorteado; se $\zeta_3 < e^{-\Delta E/k_B T}$ a nova configuração é aceita, caso contrário, se $\zeta_3 > e^{-\Delta E/k_B T}$ o novo estado é rejeitado e a partícula retorna para a configuração que ela se encontrava anteriormente. Escolhe-se aleatoriamente uma nova partícula e repete-se este procedimento. Quando todas as partículas do sistema forem sorteadas, em média, pelo menos uma vez, diz-se que o sistema deu um passo de Monte Carlo (P_MC). Este processo é realizado tantas vezes quanto for necessário para atingir uma configuração de equilíbrio no final.¹ O procedimento somente será válido se a condição da ergodicidade é satisfeita [11]. A hipótese da ergodicidade é satisfeita quando a mudança de estado pode ser feita para qualquer outro estado acessível do sistema após um número finito de repetições do processo. Na prática, não há a necessidade de uma partícula em si passar por todas as configurações possíveis. Isso ocorre porque a configuração espacial é simétrica na troca de partículas. Assim, o sistema como um todo consegue atingir quase todos os estados.

Após assumir diferentes configurações em comparação com o estado original do sistema, é possível ser feita a média de um observável característico do sistema de acordo com a equação

$$\langle F \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M F_j, \quad (4.1)$$

em que F_j é o valor da grandeza F após o algoritmo ser realizado M . Esta não é uma média de ensembles, mas sim uma média temporal, já que todo o mecanismo é estudado em cima da evolução de um único sistema.

Com estas ferramentas em mãos, o método de Monte Carlo e o algoritmo de Metropolis foi utilizado na pesquisa para descrever sistemas do ponto de vista simulacional para captar a importância e precisão de resultados obtidos via máquina computacional. Para exemplificar o contexto serão abordados os modelos de Ising bidimensional, a interação do potencial de LL, o potencial GHRL para os nemáticos e o de Luckhurst para os colestéricos.

¹ O macroestado de equilíbrio é outra condição para a validade do algoritmo. O caminho que o sistema percorre para atingir esse estado não se mostra importante e isso traz o bônus de escolher qualquer sequência de transições contando que o estado final seja de equilíbrio. O número dos P_MC necessários para o sistema atingir a configuração de equilíbrio varia de sistema para sistema de acordo com sua relaxação.

4.2. MODELO DE ISING BIDIMENSIONAL

O modelo de Ising trouxe a oportunidade de descrever inúmeros problemas na mecânica estatística. Embora as soluções analíticas existam para os casos em uma e duas dimensões, elas exigem um trabalho exaustivo para ser encontrada. Desta maneira, usar um método numérico pode ser bastante vantajoso para encontrar as variáveis termodinâmicas do sistema. Diversos métodos numéricos têm mostrado sucesso em fornecer informações precisas sobre a natureza da transição de fase [12]. Pelo princípio da exclusão de Pauli, a repulsão Columbiana entre dois elétrons deve depender da orientação de seus spins [13,14] e o efeito de tal interação pode ser incrementado na Hamiltoniana do sistema. Esta Hamiltoniana é conhecida como a Hamiltoniana de Heisenberg e tem a forma dada por

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle j,k \rangle} J_{j,k} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - B \sum_j S_j \quad (4.2)$$

no qual está em interação com um campo magnético \vec{B} na direção de z , em que $J_{j,k}$ é a constante de troca e \vec{S}_i é o spin do i -ésimo elétron [15].

Considerando que o sistema possui anisotropia uniaxial muito grande no eixo z , o spin de cada elétron pode apenas estar orientado paralela ou anti-paralelamente ao eixo z . A forma mais comum da Hamiltoniana de Heisenberg considera apenas as interações entre os vizinhos mais próximos, e todos os pares de interação possuem a mesma constante de interação J . Feito essa consideração anterior, a Hamiltoniana de Heisenberg pode também ser reconhecida como Hamiltoniana de Ising. Desconsiderando o campo externo, ela passa a assumir a forma

$$H = -J \sum_{\langle j,k \rangle} \sigma_j \sigma_k, \quad (4.3)$$

em que os spins σ_j ou σ_k podem assumir apenas os valores ± 1 (pois o grau de liberdade na orientação do spin é 2 apenas) e a soma é dada sobre todos pares de vizinhos mais próximos. Nesse caso, o parâmetro de ordem do modelo é simplesmente o valor médio de σ_j , ou também representado por $\langle \mu \rangle$.

O MÉTODO DE MONTE CARLO

A simulação foi realizada em uma rede quadrada simples de lado $L \times L$ assumindo condições de contorno periódicas. De início, a rede foi sorteada totalmente aleatória quanto à orientação dos spins. O número de passos de Monte Carlo foi configurado para 10 mil passos

(10k). Os tamanhos das redes foram configurados em 10×10 , 15×15 , 20×20 , e 25×25 .² A temperatura reduzida, $T_R = k_B T/J$, do modelo foi configurada inicialmente em 4.0 e foi variada de 0.2 em 0.2 até que o sistema atingisse T_R igual a 1.0. As constantes de Boltzmann k_B e de troca J foram normalizadas valendo 1. Para cada temperatura o sistema realizou 10k passos de Monte Carlo. Todos os cálculos foram feitos usando Linguagem C.

As médias temporais das grandezas macroscópicas são obtidas desprezando os valores da primeira metade da quantidade dos P_MC por causa da flutuação ($N_{rej} = P_MC/2$) [12]. Basicamente, a média do momento magnético de spin pode ser representada por

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{(L \times L)} \frac{1}{(P_MC - N_{rej})} \sum_{p=P_MC-N_{rej}+1}^{P_MC} \mu_p, \quad (4.4)$$

em que $P_MC = 10k$. Da mesma maneira, o desvio quadrático médio do momento de spin e $\langle \mu^2 \rangle$ são representados por

$$\sigma_\mu^2 = \langle \mu^2 \rangle - \langle \mu \rangle^2 \quad (4.5)$$

e

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{1}{(L \times L)^2} \frac{1}{(P_MC - N_{rej})} \sum_{p=5001}^{P_MC} \mu_p^2. \quad (4.6)$$

Já aproveitando este desenvolvimento teórico, a susceptibilidade magnética é representada neste caso por

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \sigma_\mu^2. \quad (4.7)$$

Estas grandezas macroscópicas da rede estão mostrados na Figura 4.1 e 4.2. Com este modelo é possível confirmar a validade do teorema central do limite pelo método de Monte Carlo. A Figura 4.1 representa os resultados obtidos em simulação do momento magnético de spin para quatro tamanhos de rede diferentes, 10×10 , 15×15 , 20×20 e 25×25 . Já na Figura 4.2 encontra-se os gráficos (a) do desvio quadrático médio e (b) da susceptibilidade magnética com pontos para os mesmos tamanhos de rede citados anteriormente. Destes gráficos é perceptível que quanto maior o tamanho da rede simulada, menos flutuações haverá próximo à região de transição de fase, $2.2 < T_R < 2.5$. Havendo menos flutuações, espera-se que o erro da variância seja menor na mesma região de temperatura.

² O algoritmo leva em torno de 1.5 minutos para trazer resultados da rede 10×10 , enquanto gasta 10 minutos para a de 25×25 . Este tempo está baseado nas simulações feitas em um Mac com um processador de 2.8GHz e 4.0GB de memória.

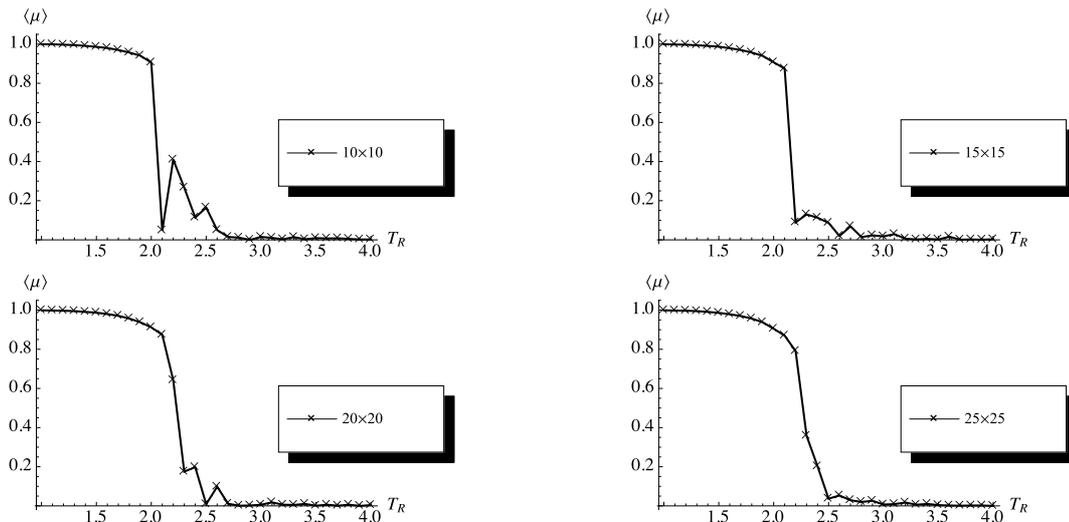


Figura 4.1. Gráficos da média do momento magnético de spin do sistema. No caso em que a rede é pequena (10×10), próximo à temperatura de transição de fase, $2.2 < T_R < 2.5$, a imprecisão é bastante perceptível. Este erro tende a ser minimizado quanto maior a rede se torna, por exemplo no caso da rede de tamanho 25×25 .

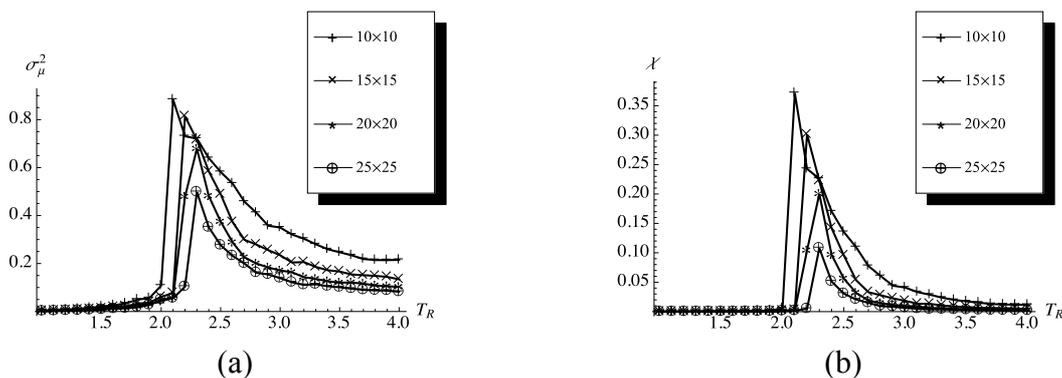


Figura 4.2. Gráficos (a) do desvio quadrático médio e (b) da susceptibilidade magnética, para todos os tamanhos de rede simulados pelo método de Monte Carlo. Perceba que quanto maior é a rede menor são os valores do desvio padrão do momento magnético.

A confiança dos resultados aparecem porque o método de Monte Carlo é numérico e este método consegue descrever muito bem o teorema do limite central, que é um teorema totalmente estatístico.

4.3. O POTENCIAL LEBWOHL-LASHER

Já esclarecido no início do capítulo, existem muitas aplicações relacionadas com métodos computacionais e os CL's. O grau de ordenação direcional das moléculas é, provavelmente, o parâmetro mais importante a ser compreendido porque suas aplicações em resposta à campos externos geram interesses científicos e aplicações tecnológicas.

O método de Monte Carlo também consegue ser muito útil para os CL's. Relatado no capítulo anterior, o modelo de interação discreta proposto por Lebwohl-Lasher (LL) para os CL's nemáticos é dado por

$$U = - \sum_{\langle j,k \rangle} \varepsilon_{j,k} P_2(\cos \beta_{j,k}), \quad (4.8)$$

no qual $\langle j,k \rangle$ indica a interação entre os vizinhos mais próximos, $\beta_{j,k}$ é o ângulo entre os diretores \vec{n}_j e \vec{n}_k , e P_2 indica o segundo polinômio de Legendre [16,17]. Para realizar a simulação, a constante de troca $\varepsilon_{j,k}$ foi considerada com o mesmo valor para todas as interações, isto é $\varepsilon_{j,k} = v$ e portanto

$$U = -v \sum_{\langle j,k \rangle} P_2(\cos \beta_{j,k}). \quad (4.9)$$

A forma mais eficiente de calcular o parâmetro de ordem S do volume é encontrando os autovalores da matriz Q , dada por

$$Q = \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{zx} & Q_{zy} & Q_{zz} \end{pmatrix},$$

e cada elemento é dado por

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{P \times L \times C} \sum_{p,l,c=1}^{P,L,C} \left(n_{(p,l,c),\alpha} n_{(p,l,c),\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha,\beta} \right). \quad (4.10)$$

Os índices gregos na expressão acima estão diretamente relacionados com as componentes cartesianas x , y e z . Cada elemento da matriz corresponde à soma do parâmetro de ordem sobre todas as moléculas. Essa matriz possui 3 autovalores, com dois valores distintos para o caso uniaxial. O maior autovalor será considerado como o parâmetro de ordem buscado [18].³

O MÉTODO DE MONTE CARLO

O cálculo de Monte Carlo foi feito junto ao algoritmo de Metropolis já mencionado na seção 4.1. De início a rede cúbica foi configurada com $P \times L \times C$ sítios, com condições de contorno periódicas. O objetivo novamente é estudar a configuração de energia do sistema. Toda a rede é iniciada com um diretor para cada sítio e todos estão totalmente desordenados. Este arranjo deve representar um parâmetro de ordem inicial S do sistema nulo. Uma molécula é então sorteada no volume $P \times L \times C$, reconhecida pela posição espacial (p,l,c) , e então sofre

³ O item (p,l,c) indica que a molécula está situada em um sítio no plano p , na linha l e na coluna c .

uma mudança aleatória na direção do seu diretor. Essa mudança é realizada com uma precisão de 6 casas decimais para cada componente do diretor.⁴ A nova configuração de energia é então calculada para saber se a nova configuração da molécula será aceita ou não.

Apesar da liberdade de escolher qualquer tamanho de rede, o caso tratado foi de uma rede cúbica com $20 \times 20 \times 20$ sítios e a quantidade de P_MC foi ajustada em 2 mil (2k), e as médias foram encontradas desprezando os mil primeiros passos de Monte Carlo para cada temperatura. Desta vez, a temperatura reduzida $T_R = k_B T / v$ iniciou em 3.01 e decresceu até 0.01 com $\Delta T_R = 0.01$. Os parâmetros k_B e v foram escalados valendo 1. O tempo para o programa trabalhar com estes 8 mil domínios, com esse algoritmo, é de aproximadamente 3.5h.

A Figura 4.3 mostra o comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida T_R . Pelo gráfico, os pontos mostram que existe uma descontinuidade de S em uma região em torno de uma temperatura crítica T_c . Esse aparente salto sugere que o sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem. Acima de T_c o parâmetro de ordem é praticamente zero, sugerindo que o sistema se encontra na fase isotrópica. Mas, para uma determinada temperatura abaixo de T_c , a ordem do sistema começa a aumentar, indicando que o sistema se encontra na fase nemática.

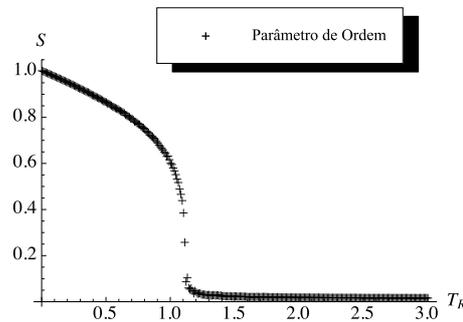


Figura 4.3. Gráfico do parâmetro de ordem do modelo de LL em função da temperatura reduzida T_R . A descontinuidade do parâmetro de ordem indica uma transição de fase de primeira ordem nas proximidades de uma temperatura crítica de aproximadamente $T_c \approx 1.12$.

Perceba que o aspecto do parâmetro de ordem S resultante do modelo de LL é o mesmo que o do modelo de MS. A comparação é feita entre as Figuras 4.3 e 2.8. Em ambos os casos, acima de uma determinada temperatura crítica o sistema é considerado desordenado, com S igual a zero. Isso significa que o CL está na fase isotrópica. Mas quando o sistema está baixando a temperatura passando pela transição de fase, as moléculas tendem a se ordenar e S dá um salto de 0 para aproximadamente 0.42 indicando maior ordem conforme há decréscimo de temperatura.

⁴ Essa condição faz com que o grau de liberdade, ou o número de estados acessíveis do sistema, seja infinitamente grande, de modo que o algoritmo satisfaça a condição da ergodicidade.

4.4. POTENCIAL LUCKHURST E A QUIRALIDADE

Embora Luckhurst *et al.* [19] tenha realizado simulações para um modelo de rede nematogênica, aqui será tratado diretamente o caso do colestérico. Neste, o potencial de interação entre os pares é descrito pela interação elástica macroscópica de um CL colestérico.

O potencial de interação entre dois domínios unidos pelo vetor \vec{s} representados pelos diretores \vec{n}_j e \vec{n}_k neste modelo do colestérico (tratado no capítulo anterior) é dado por

$$\begin{aligned} \Phi_{jk} = & \lambda [P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left[a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(b_{jk}) \\ & + \rho [P_2(a_j) + P_2(a_k)] P_2(b_{jk}) + \sigma P_1(c_{jk}) \frac{\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k}{|\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k|}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

sendo seus parâmetros dados por $a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s}$, $a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s}$, $b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$ e $c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s})$ e

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{9} A (2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}) \\ \mu = A (K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{9} A (K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \\ \rho = \frac{1}{9} A (K_{11} - K_{33}) \\ \sigma = -K_{22} q_0 A^2 \end{cases} \quad (4.12)$$

Relembrando, A está relacionado ao comprimento lateral de uma célula unitária da rede cúbica, q_0 é vetor de onda associado ao passo da hélice formada no nemático quiral, K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas de Frank, e $P_i(x)$ é o polinômio de Legendre de grau i .

O parâmetro de ordem S de cada plano deve ser encontrado, novamente, pelos autovalores da matriz Q , dada por

$$Q = \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{zx} & Q_{zy} & Q_{zz} \end{pmatrix},$$

e cada elemento é dado por

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{L \times C} \sum_{l,c=1}^{L,C} \left(n_{(l,c),\alpha} n_{(l,c),\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (4.13)$$

Na seção anterior, a média foi realizada em todo o volume, já agora, a média orientacional é encontrada para cada plano.

O MÉTODO DE MONTE CARLO

Para testar a forma funcional do potencial de interação da equação (4.11), a simulação da distribuição do diretor é feita com condições de contorno periódicas nas direções x e

y . Não há perda de generalidade caso haja em z também. A hélice do colestérico, na prática, pode estar com seu eixo apontada em qualquer direção do espaço, mas para fins práticos, aqui ela convencionalmente é apontada na direção z com o auxílio de um campo externo. Como não há condições de contorno em z , neste caso, não há uma imagem periódica construída na direção z . Portanto, no topo da amostra e na base, a interação é fraca no sentido $+z$ e $-z$, respectivamente, havendo apenas 5 vizinhos próximos para a interação e não 6, como em qualquer outro ponto da rede que não esteja no topo nem na base.

Neste caso, a caixa que confina a amostra na simulação tem dimensão $P \times L \times C$ ajustada por uma caixa retangular $100 \times 10 \times 10$, ou seja, 100 planos na direção do eixo z , 10 linhas para o eixo x , e 10 colunas para o y . Inicialmente, um campo elétrico é aplicado na direção do eixo z para ordenar preferencialmente os diretores no plano, considerando que neste caso a anisotropia é considerada negativa. Isto é, as moléculas tendem a se alinhar perpendicularmente ao campo elétrico aplicado (vide Figura 3.2). Destaca-se aqui que na equação (3.16) a energia elástica possui um termo de interação com o campo elétrico. Este termo, ao ser discretizado na procura da energia, gera um termo adicional em Φ_{jk} dado por

$$\Phi_j^{\text{campo elétrico}} = -\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 P_2(d_j),$$

com

$$d_j = \vec{n}_j \cdot \vec{E}.$$

Após 200k passos de interação junto ao campo elétrico, haverá equilíbrio na amostra de modo que os diretores praticamente não possuam componentes na direção z . Após este equilíbrio, o campo é então desligado e mais 500k passos do algoritmo de Metropolis são realizados.

Já discutido, o parâmetro ν está ligado diretamente com o caso do LL. Se caso todas as constantes elásticas de Frank tiverem o mesmo valor, o modelo de LL deve ser recuperado. Por este motivo, todo o potencial é então escalado por ν e então valendo -1 . A temperatura reduzida do sistema foi configurada em $T_R = k_B T / |\nu| = 0.2$, o termo $-\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 = 2.0$ (lembre-se que $\Delta \varepsilon < 0$), $\sigma^* \equiv -K_{22} q_0 A^2 / \nu = 0.5625$, e as constantes elásticas K_{11} , K_{22} e K_{33} possuindo a razão 2.00:1.00:3.00 (caso típico de um nemático) [20].

Feito isso, o cálculo da componente do diretor preferencial de cada plano é encontrado pelo mesmo procedimento da seção anterior, com relação ao tensor de ordem orientacional Q , mas o que difere aqui é que a média é tomada num só plano. Isso ocorre porque a rotação que precisa ser identificada, para confirmar o modelo, deve ser observada pela variação dos diretores médios de cada plano no eixo z .

Dos resultados obtidos, a Figura 4.4 mostra a representação dos diretores em forma de pequenos segmentos de reta apenas para compreensão do que está sendo tratado aqui. Já a Figura 4.5 retrata a variação do quadrado da componente x do diretor médio de cada plano. Caso fosse tratado sem estar ao quadrado, a média se anularia visto que a variação do diretor conforme se percorre os pelos planos é de natureza oscilatória.

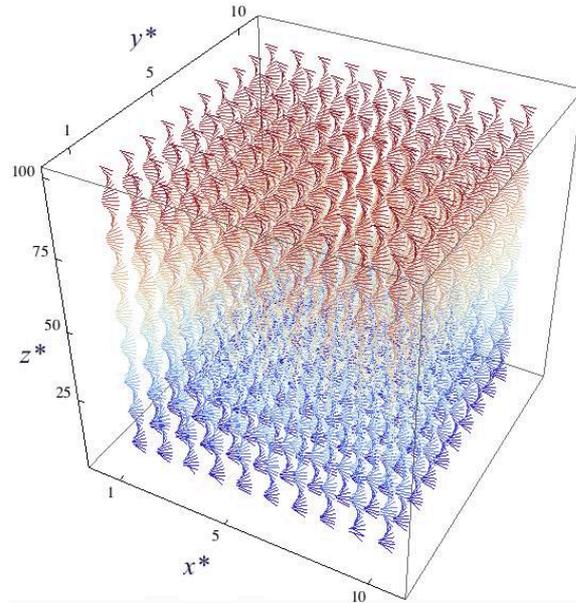


Figura 4.4. Ilustração das moléculas ao término da simulação. Perceba a forma da hélice rotacionando no sentido do eixo z^* . Os eixos estão escalados pelo tamanho da célula unitária A , isto é, x^* , y^* , e z^* são x , y , e z , divididos por A , respectivamente.

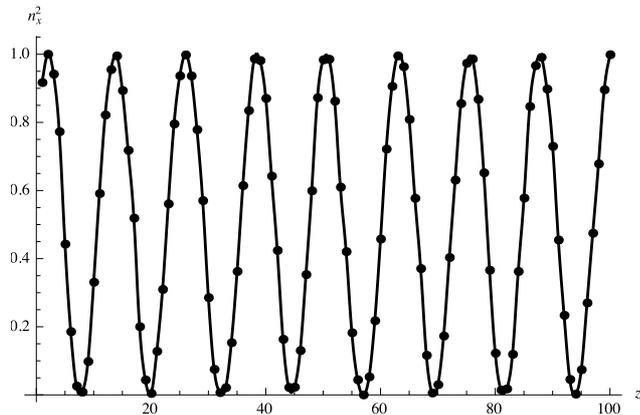


Figura 4.5. Gráfico de n_x^2 em função da posição z^* ($= z/A$). O *fit* neste caso é melhor representado como uma função cossenooidal quadrática.

A Figura 4.6 esquematiza um pedaço de toda a rede cúbica simulada. Uma coluna foi escolhida aleatoriamente para fatiar a rede de modo que ficasse mais perceptível como se encontra a configuração final do sistema ao término da simulação. Por fim, na Figura 4.7 é possível observar como o diretor varia no eixo z^* . A torção do mesmo ao longo da amostra é observada através de cortes no volume na direção perpendicular à z^* . A mudança na média da orientação do diretor de plano a plano ao longo do eixo da hélice é grande em comparação

com àquela para nemáticos quirais reais, mas isto é esperado para sistemas de tamanhos relativamente pequenos que podem ser estudados por tais simulações [20].

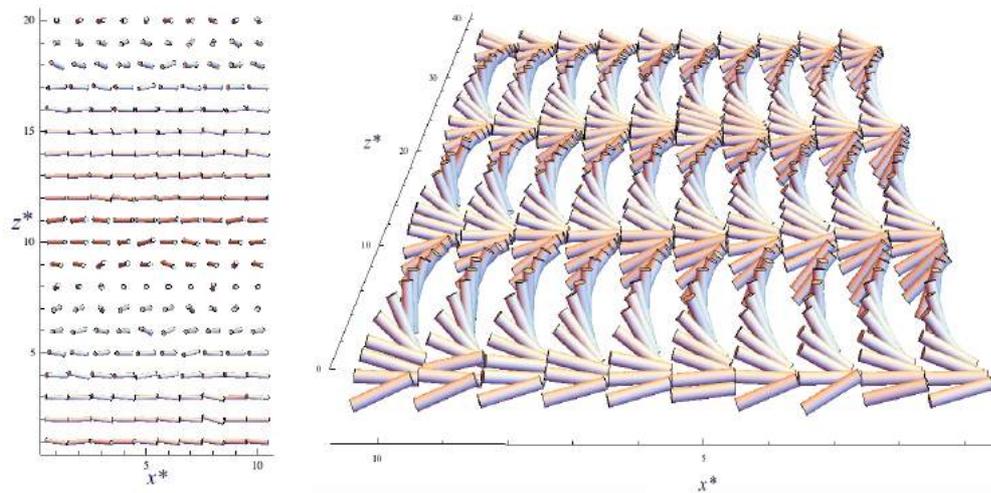


Figura 4.6. Representação de uma fatia da amostra variando na direção z .

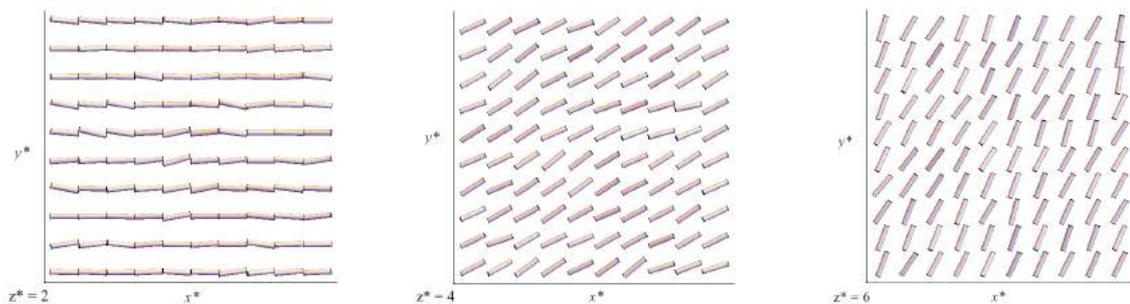


Figura 4.7. Da esquerda para a direita, estão representados os planos $z^* = 2, 4$ e 6 . Pelo gráfico da Figura 4.5 é possível estimar o valor do quadrado da componente x do diretor. Estas figuras representam seções transversais do plano x^*y^* para diferentes valores de z^* .

Agora fica claro e conclusivo que o objetivo buscado foi atingido. As figuras anteriores indicam que os diretores do colestérico tendem a formar a hélice no volume com seu eixo em uma única direção (z^*) mesmo após o campo elétrico ser desligado. As hélices se formam de acordo com que a amostra de CL relaxa no volume.

O que falta agora para finalizar este capítulo é abordar um modelo óptico para construir as imagens do CL na simulação. Em outras palavras, o modelo trará a oportunidade de saber como a luz interage com os diretores ao passar por uma região no volume. O modelo a ser tratado é o das matrizes de Müller.

4.5. MATRIZES DE MÜLLER PARA O MODELO ÓPTICO

Quando um feixe de luz atravessa uma amostra experimental observada entre polarizadores cruzados, diferentes texturas podem ser observadas. Assim, se faz necessário encontrar uma ferramenta que dá acesso à essas texturas pelas simulações.

Para muitos CL's, suas propriedades ópticas não podem ser calculadas analiticamente porque os índices de refração variam no espaço. Aqui, um método numérico para estudar as propriedades ópticas dos CL's será brevemente discutido. Tal método são as matrizes de Müller e estão ligadas com a análise de texturas simuladas para comparar os resultados computacionais com os experimentais. Então, o método consiste em formar texturas pelo próprio programa de simulação computacional. Para saber mais profundamente sobre outros métodos, recomenda-se a leitura das referências [21,22].

Se o feixe de luz não é absolutamente monocromático, as amplitudes e as fases entre os eixos x e y variam com o tempo. Isso sugere que o estado de polarização deve modificar constantemente. Se a mudança nesse estado ocorre mais rapidamente que a velocidade de observação, a luz é parcialmente polarizada ou não polarizada, dependendo da média temporal do comportamento do estado de polarização. Para isso, se faz necessário introduzir o vetor de Stokes para descrever essa luz polarizada parcialmente ou não polarizada.

O vetor de Stokes normalizado que representa o feixe de luz incidente não polarizado tem 4 componentes, e é representado por

$$\vec{s}_{incidente} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

O feixe deve então interagir com todos os diretores ao longo de uma linha reta, dentro da rede, modificando assim a direção de polarização. Essa modificação é causada pelo elemento óptico chamado retardador, responsável por dividir a luz em dois feixes perpendiculares, um mais atrasado que o outro. Como o CL possui anisotropia óptica, ou birrefringência, ele pode ser considerado como um retardador. Essa modificação pode ser representada por uma matriz de Müller \vec{M} operando em um vetor de Stokes da luz incidente, gerando um novo vetor de Stokes relacionado ao feixe que sai, isto é,

$$\vec{s}_{que\ sai} = \vec{M} \cdot \vec{s}_{incidente}. \quad (4.14)$$

A matriz de Müller \vec{M} é representada por

$$\vec{M}_k = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2(2\phi_k) \cos \Gamma + \cos^2(2\phi_k) & \sin(2\phi_k) \cos(2\phi_k) (1 - \cos \Gamma) & \sin(2\phi_k) \sin \Gamma \\ 0 & \sin(2\phi_k) \cos(2\phi_k) (1 - \cos \Gamma) & \sin^2(2\phi_k) + \cos^2(2\phi_k) \cos \Gamma & -\cos(2\phi_k) \sin \Gamma \\ 0 & -\sin(2\phi_k) \sin \Gamma & \cos(2\phi_k) \sin \Gamma & \cos \Gamma \end{pmatrix},$$

em que Γ é o ângulo de retardação dado por

$$\Gamma = \frac{2\pi h}{\lambda} \Delta n = \frac{2\pi h}{\lambda} n_1 \left(\frac{n_3}{\sqrt{(n_1 \sin \theta_k)^2 + (n_3 \cos \theta_k)^2}} - 1 \right),$$

no qual ϕ_k é o ângulo entre a projeção e o eixo da partícula e o plano perpendicular da direção do feixe incidente, θ_k é o ângulo entre o eixo da k -ésima partícula e direção de propagação da luz, n_1 e n_3 os índices de refração da molécula, h é considerado como a espessura de uma camada dada por $2R/L$, com L sendo a quantidade de camadas e finalmente λ é o comprimento de onda da luz incidente [18,21,23].

Neste contexto, os polarizadores também podem ser representados pelas matrizes de Müller; para o caso de um polarizador ideal com um ângulo ϕ em relação ao eixo x , a matriz de Müller é dada por

$$\vec{P}_\phi = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos(2\phi) & \sin(2\phi) & 0 \\ \cos(2\phi) & \cos^2(2\phi) & \sin(2\phi)\cos(2\phi) & 0 \\ \sin(2\phi) & \sin(2\phi)\cos(2\phi) & \sin^2(2\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Portanto, determinando a intensidade da linha perpendicular à direção do feixe, de acordo com as direções do polarizador e do analisador, é possível construir um pixel da textura como um todo. O vetor de Stokes resultante do feixe polarizado e retardado é dado por

$$\vec{s} = \vec{P}_{que\ sai} \prod_k \vec{M}_k \cdot \vec{P}_{incidente} \cdot \vec{s}_{incidente}. \quad (4.15)$$

Portanto, essa matriz é obtida para todos os pixels da amostra e assim, uma imagem é construída.⁵ Para equilibrar a intensidade da imagem, é feita uma média sobre uma pequena quantidade de ciclos, próximo de 50 [18]. O resultado gera uma textura em escala de cinza, tal como mostrado na Figura 4.8.

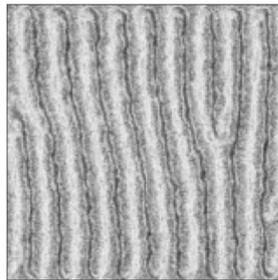


Figura 4.8. Representação da textura do colestérico pelo método que calcula numericamente as matrizes de Müller.

As ferramentas seguramente mais importantes para o tema do trabalho já estão fortalecidas. Os princípios de distorção e das discretizações foram desenvolvidos e utilizados no método de Monte Carlo. Igualmente, as matrizes de Müller foram também discutidas porque serão o meio de acesso à *screenshots* dos diretores em determinados intervalos de tempo. Estas serão as imagens que permitirão a comparação com os resultados experimentais adiante.

⁵ Os pixels da imagem a ser criada são construídos exatamente da interação do feixe de luz com a sobreposição de diretores em uma única direção (aquela que a luz se propaga).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 4

- [1] Landau, D. P. & Binder, K. *A Guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [2] Rubinstein, R. Y. & Kroese, D. P. *Simulation and the Monte Carlo Method* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2008).
- [3] Goto, M. & Aquino, V. M. Uma aplicação ingênua do Método de Monte Carlo: A visualização de orbitais atômicos. *Ci. Exatas/ Tecnol. – Londrina*, **13**, 255 – 261 (1993).
- [4] Jacoboni, C. & Reggiani, L. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials. *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 645 (1983).
- [5] Rossky, P.J., Doll, J.D. & Friedman, H.L. Brownian dynamics as smart Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, **69**, 4628 – 4633 (1978).
- [6] Khare, S.V., Bartelt, N.C. & Einstein, T.L. Diffusion of monolayer adatom and vacancy clusters: Langevin analysis and Monte Carlo simulations of their Brownian motion. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2148 (1995).
- [7] Lebwohl, P. A. & Lasher, G. Nematic-Liquid-Crystal Order – A Monte Carlo Calculation. *Phys. Rev. A*, **6**, 426 – 429 (1972).
- [8] Fabbri, U. & Zannoni, C. A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Mol. Phys.*, **58**, 763 – 788 (1986).
- [9] Saha, J., Nandi, B., Mukherjee, P. K. & Saha, M. Monte-Carlo Simulation of the Cholesteric Phase in Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **250**, 185 – 191 (1994).
- [10] Chatterjee, A. & Winkle, D. H. Van. Monte Carlo simulation of the unwinding of cholesteric twist. *Phys. Rev. E*, **49**, 1450 – 1457 (1994).
- [11] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. & Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 – 1092 (1953).
- [12] Ferrenberg, A. M. & Landau, D. P. Critical behavior of the three-dimensional Ising model: A high-resolution Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, **44**, 5081 – 5091 (1991).
- [13] Salinas, S. R. A. *Introdução à Mecânica Estatística* (Edusp, São Paulo, 1997).
- [14] Scherer, C. *Métodos Computacionais da física* (Livraria da Física, São Paulo, 2010).
- [15] White, R. M. *Quantum Theory of Magnetism* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [16] Lebwohl, P. A. & Lasher, G. Nematic-liquid-crystal order – a Monte Carlo calculation. *Phys. Rev. A*, **6**, 426 (1972).

- [17] Fabbri, U. & Zannoni, C. A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Mol. Phys.*, **58**, 763 – 788 (1986).
- [18] Souza, R. T. “Simulações de Monte Carlo” em *Efeitos de superfície em nemáticos confinados: Simulação computacional e teoria elástica* (BCE – UEM, Maringá, 2012).
- [19] Luckhurst, G. R. & Romano, S. Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential. *Liq. Cryst.*, **26**, 871 – 884 (1999).
- [20] Luckhurst, G. R. & Saielli, G. A pairwise additive potential for the elastic interaction energy of a chiral nematic. *Mol. Liq. Cryst.*, **395**, 183 – 192 (2003).
- [21] Yang, D.-K. & Wu, S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystals Devices* (Wiley, Chichester, 2006).
- [22] Bass, M. *Handbook of Optics – Classical Optics, Vision Optics, X-Ray Optics Vol. 3* (McGraw-Hill, New York, 2000).
- [23] Berggren, E., Zannoni, C., Chiccoli, C., Pasini, P. & Semeria, F. Computer simulations of nematic droplets with bipolar boundary conditions. *Phys. Rev. E*, **50**, 2929 – 2939 (1994).

5 . O Molhamento e o Padrão de Formação de Listras na Transição de Fase Isotrópica-Colestérica

A matéria condensada possui propriedades morfológicas muito ricas e difíceis de serem compreendidas. Os componentes deste material podem se organizar de maneira complicada envolvendo parâmetros de escalas atômicas e microscópicas. Esta organização depende somente do próprio material se automodelando. Muitas vezes é interessante tentar entender essa automodelação, já que ocorre tanto em estados de equilíbrio quanto fora de equilíbrio. Os casos de automodelagem fora do equilíbrio são procedidos pela transição de fase. As transições de fase envolvem mudanças no parâmetro de ordem do sistema, ocorrendo a mudança de um estado mais ordenado para um menos ordenado, ou vice-versa, tal como nas transições de fase da isotrópica para a nemática nos CL's. As transições de fase podem ser distintas como sendo de primeira ou de segunda ordem. As de primeira ordem ocorrem quando o parâmetro de ordem possui descontinuidade enquanto que na de segunda ordem a mudança é contínua. Um exemplo de transição de fase de primeira ordem é a mudança da fase isotrópica para a nemática nos CL's e um exemplo de segunda ordem é a mudança de fase da água na fase líquida para a gasosa no ponto crítico [1]. Conforme a transição de fase ocorre, é possível observar por um intervalo de tempo a coexistência de fases.¹ Por consequência, existe uma interface que separa as fases existentes. Ela percorre toda a amostra alterando, por onde passa, a ordem do sistema. Nesta interface muitos fenômenos acontecem e este ponto de encontro entre as fases carrega os problemas mais desafiadores da matéria condensada [2].

Este é o capítulo que está relacionado com a parte experimental da pesquisa. Nele, estarão abordados os conceitos para desenvolver o experimento. O primeiro deles trata sobre o fenômeno de molhamento e o ângulo de contato de um fluido em contato com uma superfície ou outro fluido. Baseando nesta abordagem, os CL's são discutidos quando confinados em um substrato e como ocorrem as transições de fase nos nemáticos e colestéricos. Alguns resultados experimentais são discutidos, bem como informações sobre transições estruturais de

¹ O intervalo de tempo está associado com o quão rápido a amostra consegue atingir o equilíbrio após a transição, e intuitivamente deve variar também com a taxa de variação da temperatura.

primeira e de segunda ordem. Para finalizar, uma análise superficial sobre os defeitos e seus deslocamentos é feita no final do capítulo.

5.1. O MOLHAMENTO E O ÂNGULO DE CONTATO

Os desafios começam quando o objetivo é entender os fenômenos que ocorrem na interface. Para este trabalho é importante observar o fenômeno chamado molhamento. O molhamento está relacionado com a adesão de dois fluidos imiscíveis em uma superfície sólida. Nesse sentido, o molhamento é a medida da tendência de um dos fluidos molhar (espalhar ou aderir) na superfície na presença de outro fluido. Quando os dois fluidos estão em contato eles estão separados por uma interface bem definida. Dentro do líquido as moléculas exercem uma força atrativa em todas as direções, mas na interface há uma força direcionada perpendicularmente à ela que tende à minimizar sua superfície. Esta atividade molecular nos limiares da interface cria uma membrana fina de moléculas que estão em tensão. Aqui, a tensão é a energia livre de superfície por unidade de área desenvolvida na interface, e dessa forma, deve surgir uma tensão dessa natureza quando um fluido está em contato com outro ou quando em contato com um sólido. Em resumo, o molhamento é uma consequência da energia interfacial proveniente das diferenças entre as forças intermoleculares na interface [3,4].²

Considere então, como exemplo, uma gota de água em contato com uma superfície envolta de ar. A gota vai adotar uma posição entre estar totalmente espalhada (ângulo de contato $\theta = 0^\circ$) ou não, até um limite em que a interface da gota tenha a menor área possível de contato com a superfície sólida ($\theta \simeq 180^\circ$). A Figura 5.1 destaca essa abordagem de maneira ilustrativa. Esse ângulo é definido como uma linha de contato delimitando a gota e as três tensões superficiais (tensão entre o sólido e o ar γ_{SA} , o sólido e o líquido γ_{SL} e a tensão entre o líquido e o ar γ_{LA}). Perceba que o ângulo θ que define a forma da gota varia de acordo com a tensão resultante.

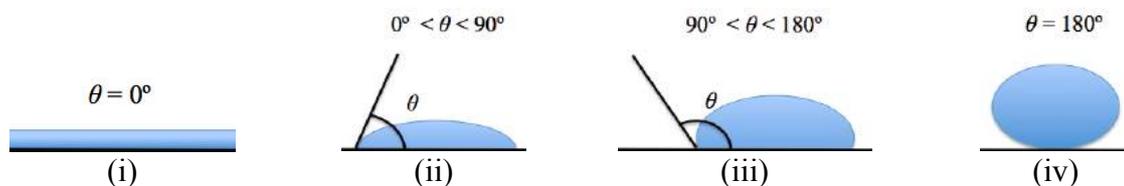


Figura 5.1. Ilustração da aderência de um fluido em contato com uma superfície sólida. (i) Para o ângulo $\theta = 0^\circ$ o molhamento é considerado completo. (ii) O ângulo de contato é considerado pequeno (caso hidrofílico). (iii) O ângulo é razoavelmente grande (caso hidrofóbico). (iv) No último caso, quando $\theta = 180^\circ$, a gota possui a menor área de contato com a superfície.

² As forças intermoleculares surgem das tensões existentes na interface.

Thomas Young em 1855 foi o primeiro a observar que o ângulo de contato poderia ser descrito em termos de energias interfaciais. Young considerou as forças (tensões) em equilíbrio, além de ver que as tensões superficiais do sólido no líquido γ_{SL} e a do sólido no ar γ_{SA} tinham ações contrárias (Figura 5.2). Se caso $\gamma_{SL} > \gamma_{SA}$, a gota tenderá a diminuir a área de contato com o sólido e aumentará a área de contato com o ar até que ela atinja o equilíbrio.

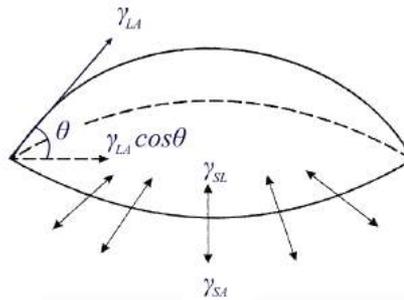


Figura 5.2. Esquemática de como as tensões atuam sobre a interface de um fluido em contato com um sólido. Neste caso, está sendo considerado uma gota de água em uma superfície sólida e envolta de ar.

Fonte: Donaldson, E. C. & Alam, W. [3] (adaptada).

As tensões superficiais estão vinculados pela equação de Young dada por

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA} \cos \theta. \quad (5.1)$$

Desta equação, o ângulo θ é definido inteiramente por parâmetros termodinâmicos. Medir separadamente cada termo das tensões é muito difícil, porém o mais relevante para experimentos envolvendo líquidos é a diferença $\gamma_{SA} - \gamma_{SL}$ [4,5]. Com a equação (5.1) fica mais claro perceber, pela Figura 5.1, que se essa diferença for maior que zero, $\gamma_{SA} - \gamma_{SL} > 0$, o ângulo de contato é menor que 90° sugerindo que a superfície tenha características hidrofílicas, enquanto que o contrário gera um ângulo de contato maior que 90° , isto é, para o caso em que $\gamma_{SA} - \gamma_{SL} < 0$, sugerindo que a superfície tenha características hidrofóbicas [4].

O fenômeno do molhamento completo acontece para o caso em que θ é nulo. Quando isso ocorre o líquido se espalha por toda superfície, de acordo com sua quantidade, deixando-a completamente molhada. Discussões mais detalhadas estão localizadas em [5] e [6]. Por questão de síntese esta seção apresenta uma introdução do molhamento para auxiliar a compreensão do mesmo nos CL's colestéricos em superfícies tratadas com poliimidas. O molhamento é fundamental para que um padrão de listras se forme. Este padrão depende delicadamente de como é dada a relação do fluido com o ancoramento na superfície, e de como se comporta a energia elástica no volume [4].

5.2. CRISTAIS LÍQUIDOS EM SUBSTRATOS

Um substrato sólido quebra a simetria de volume das moléculas e gera alguns fenômenos interessantes que acontecem de acordo com a orientação anisotrópica das moléculas na superfície do substrato [7-9]. Como exemplo, a transição de superfície e a de molhamento são duas que ocorrem nessa quebra. A transição de molhamento ocorre quando o ângulo de contato das fases coexistentes do CL se tornam zero conforme a temperatura varia, e essa é uma transição de primeira ordem [10].

Para estudar esses fenômenos, um CL nemático é posto em um *slab* com as superfícies cobertas por um material que favorece mais a fase nemática que a isotrópica. Além disso, o *slab* está sujeito a uma variação de temperatura em um *hotstage*. Ao passar pela transição isotrópica-nemática, a tensão superficial entre o CL e a superfície governa o molhamento e pode ser visualizado pelo microscópio de luz polarizada [4]. Como a superfície tende a deixar o CL mais orientado a fase nemática aparecerá primeiramente nas superfícies enquanto que no meio do volume a fase isotrópica fica confinada. Isso faz com que a fase líquido cristalina molhe as superfícies do substrato sólido [11]. A Figura 5.3 (a) mostra uma transição de fase usual, sem efeitos de superfície fazendo com que a fase nemática surja no volume. Já a Figura 5.3 (b) mostra a transição induzida na superfície gerando uma fase mais ordenada pelas paredes, deixando a fase isotrópica no meio do volume, criando um sistema confinado entre o substrato e a fase isotrópica.

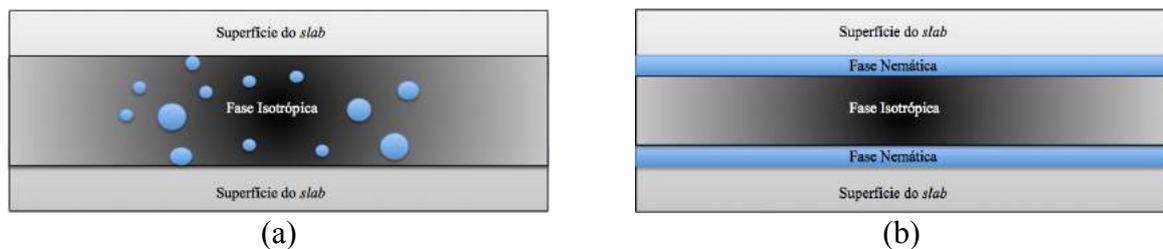


Figura 5.3. Esquematização de como ocorre uma transição de fase. (a) Em uma transição de fase isotrópica-nemática usual as gotas azuis representam a fase nemática surge por todo o volume enquanto que (b) na transição de fase induzida pela superfície, a fase nemática surge primeiramente pelo molhamento completo na superfície por causa do tratamento que favorece a fase mais ordenada.

Agora, a temática em questão fica voltada para a parte experimental. As amostras são produzidas por meio da dopagem de nemáticos com dopantes quirais, são confinadas nos *slabs* e inseridas no *hot stage* para estudar como ocorre a transição de fase isotrópica-nemática (IN). Mais adiante estão detalhados os resultados destes procedimentos.

5.3. NEMÁTICOS E COLESTÉRICOS DURANTE A TRANSIÇÃO DE FASE

As discussões localizadas nesta seção serão feitas primeiramente para os nemáticos e depois estendidas para o caso dos colestéricos. As análises dos resultados obtidos serão fundamentais para que no próximo capítulo eles sejam recapitulados e abordados do ponto de vista da simulação.

NEMÁTICOS

O material que impõe a camada de alinhamento na superfície do substrato é a poliimida 2555 (PI2555), deixando o CL com um ancoramento planar e com forte energia de ancoramento.³ Este, possui grande afinidade com os CL's. Experimentalmente ao comparar uma gota de água e uma gota do nemático E7, os ângulos de contato são aproximadamente de 75° e 11° respectivamente, mostrando baixa tensão superficial entre o E7 e a poliimida [4].⁴ Em ambos os casos, o ar envolvia os fluidos. Como o ancoramento produzido pela poli-imida é forte, o substrato é preparado para conter ranhuras, com profundidade de aproximadamente 5 nm, alinhadas em uma única direção. Os vidros do *slab* contendo a PI2555 foram espaçados entre 5 e 20 μm . Após feito estes detalhes, o nemático E7 é então adicionado e aquecido até transitar para a fase isotrópica. Assim que o CL se encontra totalmente na fase isotrópica, não há passagem de luz no microscópio pelo fato das moléculas estarem desordenadas. A temperatura é decrescida com baixa taxa de variação em relação ao tempo (0.1°C/min). A Figura 5.4 expõe como a amostra se comporta durante a transição de fase IN, observada no microscópio de luz polarizada.

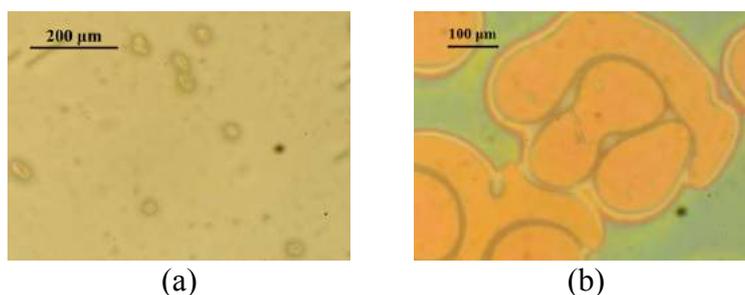


Figura 5.4. A figura (a) mostra os estados iniciais da transição de molhamento. O que ocorre aqui é semelhante ao que está representado na Figura 5.3 (b). Já a figura (b) mostra a textura planar (domínios laranjas) nucleando dos espaçadores e das impurezas do nemático; a parte verde representa a camada molhada e os contornos amarelados são domínios isotrópicos presentes no volume.

Fonte: Zola, R. S. [4] (adaptadas).

³ Para a química orgânica, a imida é um grupo funcional distinguido por duas carbonilas (C=O) ligadas no mesmo nitrogênio. A amida substituída é o análogo de um éster em que o oxigênio é substituído por um nitrogênio, e da mesma maneira uma imida é o análogo de um anidro de ácido carboxílico ([C=O]OH). Por sua vez, a poli-imida (algumas vezes abreviada como PI) é um polímero de monômeros imida adequado para uso em altas temperaturas.

⁴ O preparo e outras informações estão detalhadas nesta referência.

Após o sistema atingir a temperatura de transição de fase, o CL gradualmente adquire ordem permitindo que a intensidade de luz passando pela amostra se intensifique. Tanto a superfície superior quanto inferior do *slab* induzem a fase nemática e essa camada de molhamento cresce com o decaimento da temperatura. O crescimento da camada de molhamento superior e inferior (Figura 5.3 (b)) faz com que a fase isotrópica perca espaço para a nemática. Isso acontece até que as camadas se encontrem na região intermediária do *slab*. O crescimento destas camadas pode ser estimado pela mudança da transmissão de luz em função da temperatura. Caso a temperatura se estabilize e pare de decrescer, os experimentos mostram o crescimento da camada estaciona e permanecem com a mesma espessura [4,12].

COLESTÉRICOS

Para obter os colestéricos foram utilizados os dopantes quirais R811 (dextrogiro) e o S811 (levogiro) no hospedeiro E7 (um CL nemático). Aqui, várias amostras foram produzidas mas com diferentes concentrações do dopante, variando de 0.6% até 3.0%, fornecendo passos entre 3.0 e 15.0 μm aproximadamente. As figuras foram capturadas no microscópio de luz polarizada por uma objetiva de 10X. De todas as amostras produzidas, duas em especiais serão abordadas de maneira a tratar os extremos do experimento. Uma delas é considerada com um passo curto e outra com passo longo.⁵

O primeiro caso é de uma amostra com passo curto, em um *slab* com placas espaçadas de 20 μm , produzida com 2.10% de S811 no E7 (97.90%) gerando um passo de 4.33 μm aproximadamente. Esse passo é encontrado na equação (1.1) em que o poder de *twist* da hélice (*HTP*) no nemático E7 é dado por $11 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. Realizando o mesmo procedimento da seção anterior para os colestéricos, a amostra é aquecida até a fase isotrópica e estabilizada em uma temperatura um pouco maior que a temperatura de transição de fase (a transição ocorre em torno de 58.6°C). Agora, decrescendo a temperatura da amostra com variações de 0.1°C/min na temperatura o colestérico começa a transitar da fase isotrópica para a nemática quiral (a Figura 5.5 mostra as fotos microscópicas da transição de fase em diferentes momentos). Em primeiro lugar, quando a amostra está na fase isotrópica o campo de visão é totalmente escuro, sem passagem de luz porque as moléculas se encontram totalmente desordenadas. Ao se aproximar da temperatura de transição, o brilho começa a aparecer porque as camadas de molhamento se formam nas superfícies do substrato (Figura 5.5 (i)). Conforme a temperatura vai decaindo, a camada de molhamento cresce, e a extinção da luz não é mais

⁵ A referência para distinguir se um passo é considerado curto ou longo estão relacionados com a escala de formação dos defeitos e deformações que ocorrem no CL [13].

possível. Isso indica que a orientação do CL é torcida, com o eixo da hélice paralelo ao vetor normal da superfície. Após a camada de molhamento atingir uma espessura mínima, ou crítica, a configuração mais favorável para o sistema é a ondulada, como na Figura 5.5 (ii). Neste momento, a textura do CL começa a formar listras por todo o campo de visão. Essas listras possuem aproximadamente a mesma periodicidade do passo natural da hélice do colestérico [4]. Conforme o hospedeiro continua perdendo calor as listras rotacionam com relação à direção de alinhamento da superfície tratada (Figura 5.5. (iii)). Quando comparada as Figuras 5.5 (ii) e (iii) fica claro que muitos defeitos se formam e se deslocam no campo de visão. Decrescendo um pouco mais a temperatura, as camadas de molhamento induzidas na superfície já estão bastante espessas. Neste momento, listras em outras direções surgem (Figura 5.5 (iv)). Uma explicação possível para elas surgirem é que pode ser muito custoso para o sistema rotacionar todas as listras pela amostra no volume. Enquanto isso, a superfície continua preferindo que as listras rodem por baixo. Assim, em algum momento o sistema prefere quebrar esta simetria gerando as listras em outras direções a partir dos defeitos. Ao descer ainda mais a temperatura, as camadas de molhamento de cima e de baixo entram em contato. Então, a textura planar toma conta do campo de visão, porque a configuração de listras se torna menos estável. Neste momento, domínios isotrópicos (manchas escuras) ficam visíveis, tal como na Figura 5.5 (v), até que a textura planar tome conta de toda a amostra (Figura 5.5 (vi)).

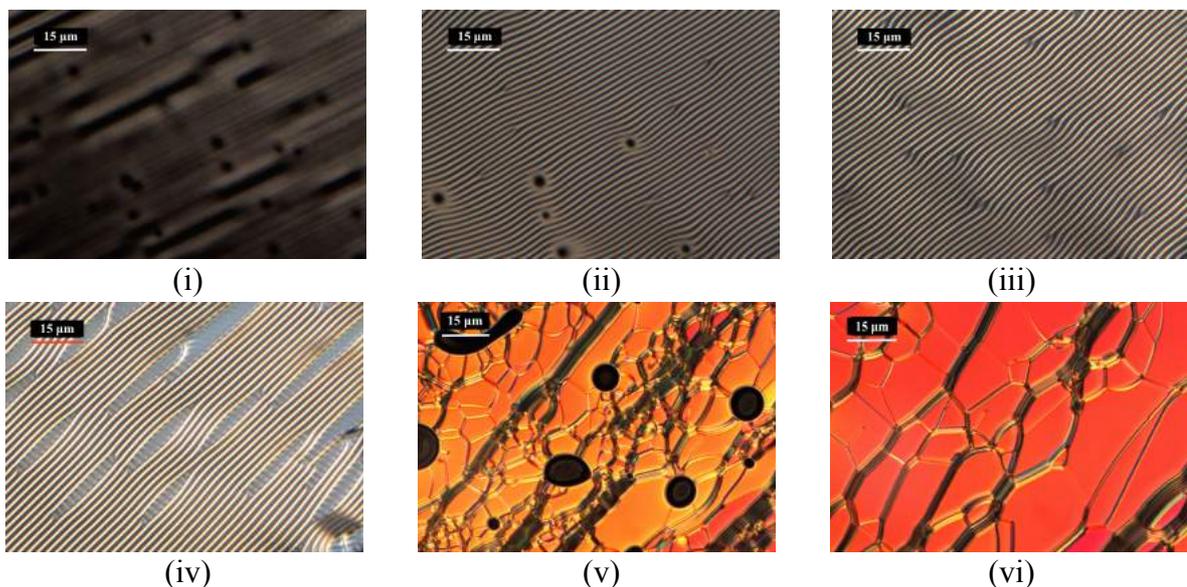


Figura 5.5. Fotomicrografias da transição de fase do nemático E7 dopado com 2.10% de S811 (dopante levogiro) gerando um passo de $4.33 \mu\text{m}$. Em (i) o CL começa a adquirir ordem passando da fase isotrópica para a nemática em aproximadamente 58.6°C . Em (ii) e (iii) é possível perceber as listras formadas no campo de visão rodando levemente para a esquerda (por causa do dopante utilizado) juntamente com vários defeitos percorrendo a amostra. Em (iv), as listras em outras direções começam a surgir a partir dos defeitos. A figura (v) representa o momento em que as camadas de molhamento entram em contato deixando alguns domínios isotrópicos visíveis e a figura (6) mostra a textura planar ganhando espaço por ser a configuração mais estável.

Todos os acontecimentos físicos descritos anteriormente se manifestam no hospedeiro com variação total de temperatura próxima de 2°C . Ou seja, da temperatura de transição, quando a fase isotrópica começa perder espaço, até a textura planar ser totalmente estável são decrescidos 2°C na temperatura do sistema.

O segundo caso é para o nemático E7 dopado com 0.80% de R811 (dextrogiro) gerando um passo considerado longo de $11.36\ \mu\text{m}$ aproximadamente, quase 3 vezes maior que a amostra tratada anteriormente, confinada em um *slab* de $19\ \mu\text{m}$ (repare a Figura 5.6). Toda a discussão para a amostra anterior é similar para esta.

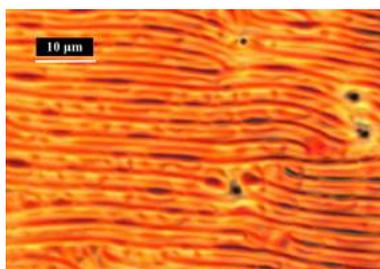


Figura 5.6. Fotomicrografia do nemático E7 dopado com 0.80% de R811, com passo de aproximadamente $11.36\ \mu\text{m}$. Neste caso o espaçamento entre as listras é bem maior que o colestérico da Figura 5.5.

Um dos itens que diferem nesta amostra é que a rotação das listras, conforme a temperatura decai, é para a direita por causa do dopante utilizado. O outro item e talvez o mais expressivo é que pelo fato do passo ser maior, a periodicidades das listras é menor e, conseqüentemente, o espaçamento entre elas é maior. Mesmo a escala entre as Figuras 5.5 e 5.6 serem a mesma, a periodicidade de listras em ambas as amostras são diferentes. Se o passo do colestérico for muito grande, a amostra se comporta quase como um nemático.

5.4. TRANSIÇÃO DE ORDEM NOS COLESTÉRICOS

Uma transição estrutural é uma transformação de um sistema termodinâmico de um estado para outro. Vários fatores são levados em conta para saber qual é a ordem de uma transição, principalmente a analiticidade das funções dos parâmetros termodinâmicos (entalpia, energia livre de Gibbs, entre muitas outras funções).

Se as mudanças de estrutura ocorrem devido a nucleação de pequenos domínios em vários pontos no sistema, dizemos que a transição é de primeira ordem. Isto ocorre porque existe uma barreira de energia entre uma fase e outra, de forma que a transição só ocorre quando essa barreira é vencida devido às flutuações energéticas (dando início ao processo de

nucleação). Um exemplo de transição de primeira ordem é a transição água-vapor durante o processo de fervura.

Quando as duas fases possuem o mesmo valor energético no ponto de transição ela ocorre de forma homogênea em todo o espaço. Este tipo de transição é chamada de segunda ordem. Um exemplo de transição de segunda ordem é a transição ferromagnético-paramagnético.

Das amostras abordadas, apenas os colestéricos apresentam transições de estrutura para uma configuração de um padrão de listras. Não há formação deste padrão nos nemáticos puros. Nesta seção é ressaltada a importância de saber como surgem as listras de acordo com a variação da concentração do dopante quiral utilizado no hospedeiro. A Figura 5.7 traz duas amostras experimentais mostrando fotos sequenciais da transição de ordem estrutural no volume. Na parte (a), as figuras de (i) a (iv) são de uma amostra de E7 dopado com 1.10% de R811 (passo da hélice de $8.26 \mu\text{m}$) e na parte (b), de (i) a (iv) é o mesmo nemático dopado com 2.20% de R811 (passo de $4.13 \mu\text{m}$). Perceba que na amostra de menor concentração (Figura 5.7 (a)) as listras se formam através da nucleação e crescimento contínuo em diversos pontos do campo de visão. Já na amostra de maior concentração (Figura 5.7 (b)), a ordem estrutural no volume muda homogênea por todo o espaço em um pequeno intervalo de tempo. Ao contrário da primeira, não é possível perceber as listras crescendo continuamente; as listras surgem por todo o campo de visão no segundo caso.

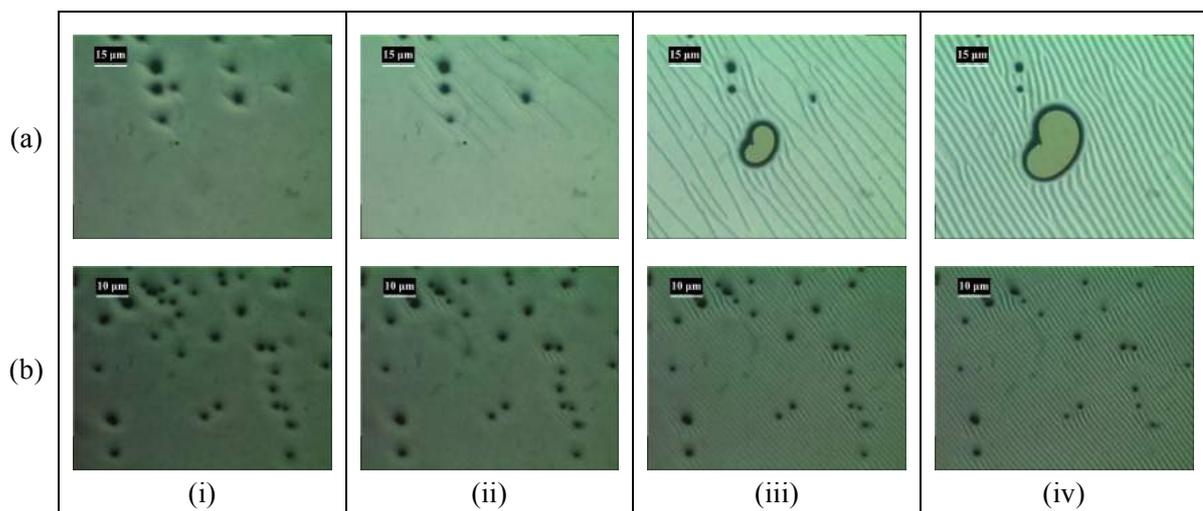


Figura 5.7. Amostras experimentais mostrando a diferença entre as transições estruturais de primeira e segunda ordem. (a) Nemático E7 dopado com 1.10% de R811, fornecendo um passo de $8.26 \mu\text{m}$). Neste caso a transição é de primeira ordem pois as listras crescem e se espalham continuamente a partir de um defeito. (b) E7 dopado com 2.20% de R811 (passo de $4.13 \mu\text{m}$). Já para esta, as listras surgem já formadas por todo o espaço homogênea.

Esta transição de ordem estrutural para os CL's está relacionada com a concentração de dopante quiral no hospedeiro. Os indícios experimentais mostram que para longos passos a tendência é

ocorrer uma transição estrutural de primeira ordem. Já para passos relativamente curtos, várias amostras experimentais apresentaram transição de segunda ordem. A quantidade de dopante deve, então, influenciar nas interações moleculares de modo que as funções termodinâmicas que descrevem a transição sejam modificadas [4].

5.5. DEFORMAÇÕES E DEFEITOS NOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Antes de finalizar este capítulo, as características das deformações e defeitos que aparecem tanto ao longo das amostras experimentais quanto das simuladas serão rapidamente discutidas.

Para um sólido, sua rigidez é descrita pela teoria elástica. Ao ser aplicado um estresse em um cristal haverá algum tipo de deformação como resposta. Pela teoria elástica, o incremento na energia será proporcional ao quadrado do tamanho da deformação, desde que a deformação seja pequena, seguindo a lei de Hooke. Caso o estresse seja aplicado em algum líquido a tendência é criar dinâmica e fazer com que o líquido flua pelo espaço. Quando o estresse é aplicado em um CL, por consequência, haverá uma deformação que perturba a ordem de longo alcance que o sistema possui, fazendo com que a deformação seja contrária ao aumento de energia elástica. Entretanto, o material pode apenas fluir caso o estresse não perturbe a ordem do sistema [1].

Nas amostras experimentais de CL é extremamente comum encontrar pontos ou linhas em que a orientação preferencial muda descontinuamente. Estes defeitos topológicos são chamados de disclinações ou deformações. Geralmente, o parâmetro de ordem de um meio ordenado é uma função de coordenadas, $\varphi(\vec{r})$, em que φ faz o papel do ângulo do diretor em coordenadas cartesianas. As distorções de φ podem conter singularidades ou não.⁶ Para um meio tridimensional, as regiões singulares devem ser zero-dimensionais (representadas por pontos), unidimensionais (linhas), ou bidimensionais (paredes). Estes pontos, linhas ou paredes são os defeitos [13]. Os tratamentos teóricos aqui serão dados apenas para os CL's uniaxiais.

Cada disclinação possui uma carga relacionada que pode ser encontrada fazendo um diagrama, como na Figura 5.8, que depende de como a orientação do diretor varia em uma volta completa sobre o defeito. Flechas são desenhadas perpendicularmente à linha circulada sobre o defeito, e elas representam a direção do diretor localmente. O quanto o diretor rotaciona após essa volta caracteriza a carga da disclinação. A Figura 5.8 (i) e (ii) são os tipos de

⁶ Nas singularidades φ não é bem definido.

defeitos mais comuns para os CL's nemáticos, e a parte superior delas mostra como seria o campo de visão em um microscópio de luz polarizada [14]. Sem muitas especificações mas com a mesma ideia, a Figura 5.9 traz as principais disclinações dos colestéricos.

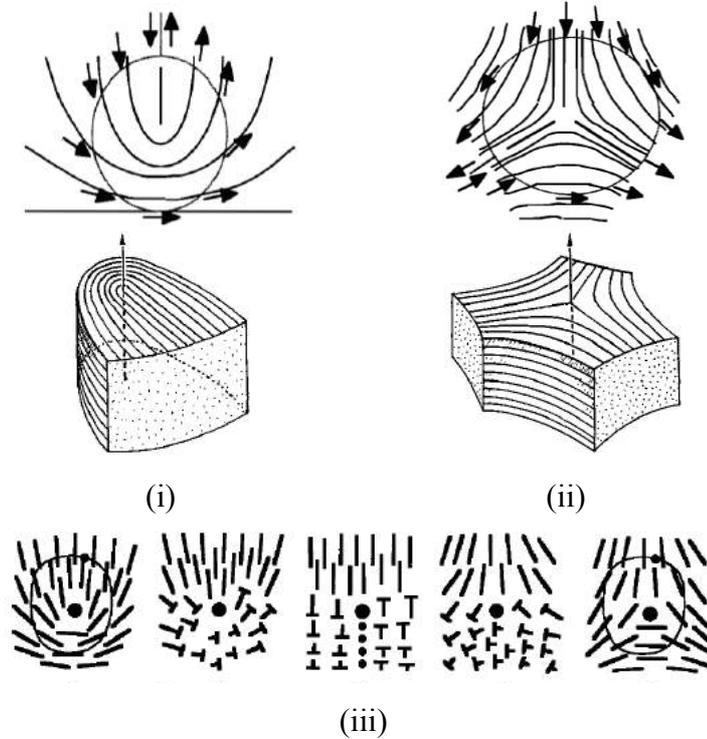


Figura 5.8. Diagrama de dois defeitos com carga $s = +1/2$ (figura (i)) e outro com carga dada por $s = -1/2$ (figura (ii)). Os diagramas representados na figura (iii) mostram a transformação da disclinação $+1/2$ para a $-1/2$.

Fonte: (i) Jones, R. A. L. [1] (adaptada). (ii) Lavrentovich, O. D. & Kleman, M. [13] (adaptada). (iii) Bouligand, Y. [14] (adaptada).

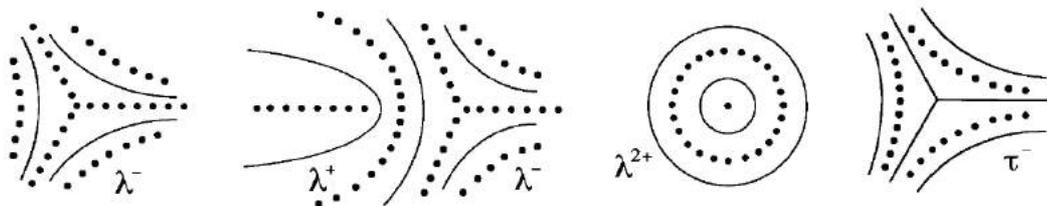


Figura 5.9. Diagrama das principais disclinações dos tipos λ e τ nos CL's colestéricos.

Fonte: Lavrentovich, O. D. & Kleman, M. [13] (adaptada).

Com esse conteúdo esclarecido rapidamente, fica bem mais claro entender os defeitos nos CL's, embora uma discussão completa pode ser encontrada em várias obras, tais como [13-15].

As listras formadas nas amostras experimentais mostram muitos defeitos se deslocando no campo de visão, como mostram as Figuras 5.5 (ii) e (iii). A Figura 5.10 representa um zoom na Figura 5.5 (iii) a fim de trazer em melhor escala os defeitos apresentados pelos colestéricos estudados. Além do defeito apontado nesta imagem, repare que existem pelo menos outros 4 defeitos formados neste zoom.

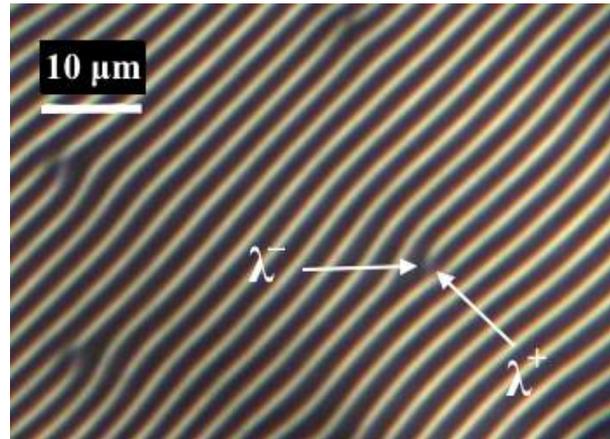


Figura 5.10. Zoom da Figura 5.5 (3). As listras nas amostras experimentais se quebram, formando muitos defeitos, tal como o exemplificado na imagem, pelos defeitos do tipo λ^+ e λ^- .

O desencontro das listras acontecem porque elas rodam sem um eixo de rotação bem definido, fazendo com que elas se quebrem em vários setores. Ao se separarem, elas formam um par de disclinação do tipo $\lambda^+ + \lambda^-$ [16], tal como sugere a Figura 5.10. Estas disclinações devem aparecer de defeitos do tipo parede, mas no fundo sua formação tem o intuito de ajustar a rotação da camada de molhamento. Uma vez que esses defeitos estão formados, eles se desfazem somente em um defeito de parede ou quando encontram outro defeito da mesma natureza [4].

A ideia principal deste capítulo foi fornecer as informações experimentais mais relevantes que edificarão as discussões posteriores. Os resultados experimentais servirão como base de discussão das simulações. Muitas propriedades importantes dos CL's são difíceis de serem controladas pelos experimentos no laboratório. Por isso, desenvolver uma simulação que consiga reproduzir em boa aproximação o experimento pode trazer grandes vantagens para o desenvolvimento da teoria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 5

- [1] Jones, R. A. L. *Soft Condensed Matter* (Oxford University Press, New York, 2002).
- [2] Jakli, A. & Saupe, A. *One- and two-dimensional fluids* (CRC Press, Boca Raton, 2006).
- [3] Donaldson, E. C. & Alam, W. *Wettability* (Gulf Publishing Company, Houston, 2008).
- [4] Zola, R. S. “Pattern Formation and Anchoring at the Isotropic Interface for Cholesteric Liquid Crystals” em *Effects of electric field, surface alignment and guest materials in cholesteric liquid crystals* (Dissertação de Doutorado – Kent State University, Ohio, 2012).
- [5] de Gennes, P. G. & Prost, J. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 827 – 863 (1985).
- [6] Schrader, M. E. & Loeb, G. I. *Modern Approaches to Wettability – Theory and Applications* (Spring Science – Plenum Press, New York, 1992).
- [7] Ryschenkow, G. & Kleman, M. Surface defects and structural transitions in very low anchoring energy nematic thin films. *J. Chem. Phys.*, **64**, 404 – 412 (1976).
- [8] Patel, J. S. & Yokoyama, H. Continuous anchoring transition in liquid crystals. *Nature*, **362**, 525 – 527 (1993).
- [9] Nazarenko, V. G. & Lavrentovich, O. D. Anchoring transition in a nematic liquid crystal composed of centrosymmetric molecules. *Phys. Rev. E*, **49**, R990 – R993 (1994).
- [10] Nakanishi, H. & Fisher, M. E. Multicriticality of wetting, prewetting, and surface transitions. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1565 – 1568 (1982).
- [11] Yokoyama, H., Kobayashi, S. & Kamei, H. Measurement of Director Orientation at the Nematic – Isotropic Interface Using a Substrate-Nucleated Nematic Film. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **107**, 311 – 331 (1984).
- [12] Zola, R. S., Evangelista, L.R., Yang, Y.-C. & Yang, D.-K. Surface Induced Phase Separation and Pattern Formation at the Isotropic Interface in Chiral Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 057801 (2013).
- [13] Lavrentovich, O. D. & Kleman, M. “Cholesteric liquid crystals: Defects and Topology” em *Chirality in Liquid Crystals*, 115 – 158 (Springer, New York, 2001).
- [14] Bouligand, Y. “Chapter VII: Physical Properties” em *Handbook of liquid crystals, Vol. 1: Fundamentals* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [15] Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals – Second Edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [16] de Gennes, P. G. & Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals – Second Edition* (Clarendon, Oxford, 1993).

6. Comparação das Simulações por Monte Carlo com os Resultados Experimentais

Os avanços teóricos envolvendo modelos de interações moleculares foram fundamentais para o tratamento computacional, pois fenômenos e parâmetros que até então seriam difíceis de serem verificados e comprovados experimentalmente puderam ser previstos pelas simulações. Embora muitos resultados computacionais podem ser matematicamente permitidos, nem sempre são fisicamente realizáveis. Por isso há a necessidade da interpretação fenomenológica dos dados encontrados por simulações computacionais e assim tentar relacionar algum fato experimental que realmente ocorre.

Para este capítulo foi reservado os resultados mais relevantes encontrados durante a pesquisa. Os capítulos anteriores fornecem a linha de raciocínio base necessária para os resultados obtidos via simulação serem melhor compreendidos. O presente capítulo aborda o crescimento da espessura da camada de molhamento na transição de fase isotrópica-nemática (IN) por ferramentas computacionais. Para isso é utilizado o método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis usando o potencial de interação entre domínios vizinhos sugerido por Luckhurst para os colestéricos [1].

Os resultados encontrados serão discutidos mostrando a reprodução da simulação de Monte Carlo. Dos resultados texturas foram criadas a fim de comparar com as texturas das amostras experimentais [2]. Também será observado como é possível observar vantagens desta técnica de simulação em relação às reproduções experimentais. Além disso, será estudado por onde se encontra o limiar dos parâmetros para o qual há formação do padrão de listras na transição simulada. O problema experimental principal consiste em estudar a transição de fase IN em um CL colestérico pelo crescimento de uma camada orientada induzida na superfície, e compreender o fenômeno da formação listras em um modelo quase uniforme. Automaticamente, variações de temperatura estão envolvidas no procedimento e adicionar este tópico na simulação é um critério fundamental para estudar o quão rápido a relaxação do sistema é atingida.

6.1. O POTENCIAL DE INTERAÇÃO NA TRANSIÇÃO DE FASE SIMULADA

Tendo em vista a natureza dos CL's nemáticos quirais a intenção é reproduzir sua transição de fase pelo crescimento de uma camada de molhamento induzida na superfície. De posse da ideia de interação molecular, é plausível assumir que o potencial de interação entre pequenos domínios, com seus respectivos diretores, deve ser regido por alguma expressão que de algum modo traga consigo a manifestação da quiralidade.

Luckhurst *et al.* [1,3,4] reproduz simulações de Monte Carlo tanto na rede nematogênica, quanto propõe um potencial de interação levando em conta a quiralidade do sistema.¹ Como as expressões (4.11) e (4.12) possuem a manifestação de quiralidade, o diferencial desta pesquisa está em utilizá-los como ponto de partida para reproduzir a transição de fase nos colestéricos, isto é,

$$\begin{aligned} \Phi_{jk} = & \lambda [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] + \mu \left[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k \mathbf{b}_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(\mathbf{b}_{jk}) \\ & + \rho [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] P_2(\mathbf{b}_{jk}) + \sigma P_1(\mathbf{c}_{jk}) \frac{\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k}{|\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k|}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

sendo seus parâmetros dados por

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{9} A (2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}) \\ \mu = A (K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{9} A (K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \\ \rho = \frac{1}{9} A (K_{11} - K_{33}) \\ \sigma = -K_{22} q_0 A^2 \end{cases}, \quad (6.2)$$

em que A está relacionado ao comprimento lateral de uma célula unitária da rede cúbica, q_0 é vetor de onda associado ao passo da hélice formada no nemático quiral, K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas de Frank, e $P_i(x)$ é o polinômio de Legendre de grau i .

O MÉTODO DE MONTE CARLO

A escolha do algoritmo para fazer a simulação *a priori* é padrão, como nas simulações já estudadas no capítulo 4. Porém, o tamanho da rede, as condições de contorno, dentre outros fatores, são ajustadas *a posteriori*. Quando a rede é pequena em comparação com o passo não há formação de listras porque o sistema se repete rapidamente. No limiar do tamanho em que a rede começa a formar as listras, a periodicidade da rede não consegue reproduzir a rotação das listras porque o sistema fica travado, tendo que satisfazer as condições das

¹ Neste trabalho está esclarecido no capítulo 4.

bordas.² Definitivamente, para qualquer tamanho da rede, seja ela considerada grande ou pequena, não há a rotação das listras com condições de contorno periódicas em x e y . Para o eixo z , simplesmente é fixado um tamanho de rede reproduzindo uma parte considerável do *slab* experimental, mas neste caso não há como usar periodicidade em z porque há ancoramento forte na camada de contato com o substrato.

Ao contrário do problema proposto por Luckhurst para manter o eixo da hélice paralelo ao eixo z usando um campo externo, aqui a relaxação da amostra ocorre de acordo com as condições de ancoramento no substrato e na interface. Isto é, a organização do sistema é regida de acordo com os ancoramentos propostos e pelo crescimento da fase nemática induzida na superfície.

O ancoramento na primeira camada da amostra em contato com o substrato é forte. Além disso, é imposto de modo que os diretores dos domínios nesta camada estejam totalmente alinhados na direção das ranhuras no tratamento do substrato (com componentes somente na direção do eixo x). Para o restante da amostra, a configuração é dada em dois passos. O primeiro passo é impor uma pequena espessura de camadas com componentes somente na direção de y para que haja uma indução de torção, reproduzindo o início de formação da hélice e a indução de uma fase orientada pelo substrato (haverá interação com as moléculas em contato com a superfície alinhadas em x). Estas considerações são usadas de antemão na rede porque reproduz o molhamento e a orientação nemática na camada inferior do substrato tal como acontece experimentalmente devido às ranhuras em sua superfície. O segundo passo é reproduzir a interface entre as fases coexistentes. O ancoramento é fraco e pode ser representado por um eixo fácil de alinhamento tendencioso, que segundo experimentos realizados é dado entre 50° e 70° [5,6]. O terceiro passo é reproduzir a fase isotrópica em todo o restante da amostra para cima. A fase isotrópica é representada quando o parâmetro de ordem dessa região no volume é nulo. Essa reprodução é consolidada deixando os domínios orientados aleatoriamente. Embora não seja a reprodução exata da fase isotrópica, ela é suficiente para a busca dos objetivos iniciais. A Figura 6.1 trás a representação da amostra em bastões na simulação em cortes laterais para ser facilitada a compreensão.³ No Apêndice C há uma figura com vista tridimensional do CL confinado na simulação e uma descrição com mais detalhes da reprodução técnica da simulação.

Nesta situação, a rede é configurada para conter a dimensão $P \times L \times C$ ajustada em uma caixa retangular, reproduzindo a amostra dentro de um *slab*, com $15 \times 160 \times 160$, ou seja,

² As listras começam a surgir quando a rede é um pouco maior (aproximadamente duas vezes) que o passo da hélice.

³ Todos os conjuntos de constantes elásticas ajustados possuem a mesma configuração inicial.

15 planos na direção do eixo z , 160 linhas para o eixo x , e 160 colunas para o y . Redes configuradas com lados menores que 60 unidades não formam as listras durante a transição, deixando a amostra apenas com configuração planar. Caso a espessura da amostra seja menor que 10 planos é difícil perceber a formação de listras porque a razão da espessura pelo passo não favorece a formação da hélice. Assim como na parte experimental não há uso de campo externo, e seguindo a mesma ideia nenhum campo, *a posteriori*, é imposto aqui.⁴

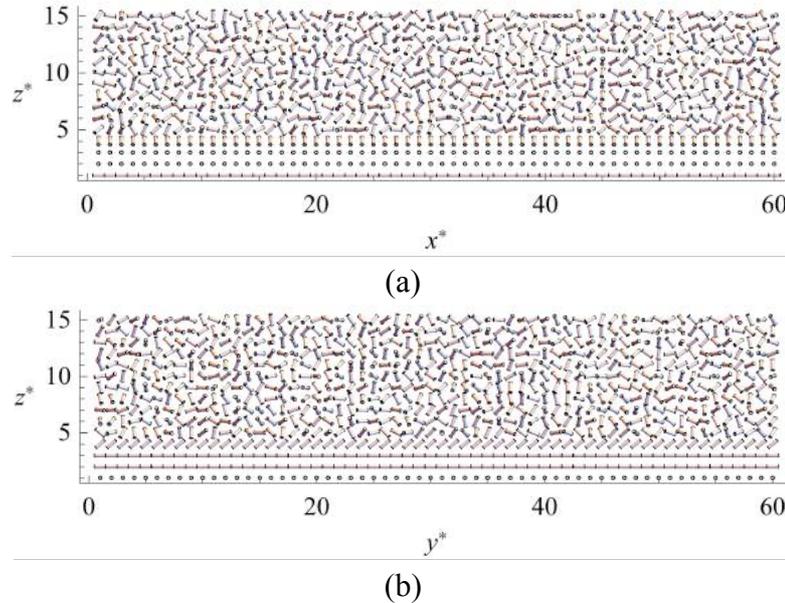


Figura 6.1. Esquemática da configuração inicial da simulação. As figuras (a) e (b) mostram um corte nos eixos x^* e y^* , respectivamente.⁵ O primeiro plano de z^* representa o CL em contato com o substrato em um ancoramento forte. Os dois planos seguintes representam a fina camada mais orientada induzida pela superfície. O quarto plano é a interface nemática-isotrópica (NI). Esta é a representação do eixo fácil na interface.

Na parte experimental, a espessura da camada de molhamento aumenta conforme a temperatura é baixada. Para reproduzir esse crescimento da espessura na simulação, a ideia é liberar camadas para que o sistema interaja somente abaixo da interface. As complicadas interações da interface podem ser trocadas por um simples ancoramento efetivo. Neste caso, o ancoramento é representado por um eixo fácil em que os domínios do plano que representa a interface possuem uma inclinação de 50° entre os eixos y^* e z^* tal como o que acontece dentro dos parâmetros experimentais. Aqui, 40k passos de Monte Carlo são ajustados, *a posteriori*, para cada nível da interface NI seja liberado.⁶ A cada 40k passos, essa interface sobe um

⁴ A ideia inicial era estabilizar as primeiras camadas do molhamento na fase colestérica com hélice somente em z , por meio do campo elétrico, mas os resultados de simulações mostram que não há precisão de ter campo aplicado pois a rotação é induzida pelo ancoramento forte inferior durante as interações.

⁵ Resgatando dos capítulos 3 e 4, os eixos estão escalados pelo tamanho da célula unitária A , isto é, x^* , y^* , e z^* são x , y , e z , divididos por A , respectivamente.

⁶ O número de passos de Monte Carlo é definido após ter certeza de que o sistema atinge um equilíbrio estável durante a relaxação do sistema, e isso é comprovado após colocar toda a simulação para realizar os mesmos cálculos com 200k passos de Monte Carlo. De fato, o resultado é idêntico e portanto 40k é suficiente para cumprir os requisitos de relaxação e ter certeza de que não se trata de um equilíbrio instável.

plano fazendo com que o sistema fique mais espesso ganhando mais domínios para interação. A Figura 6.2 representa uma amostra simulada após 3 planos serem liberados para interação.⁷

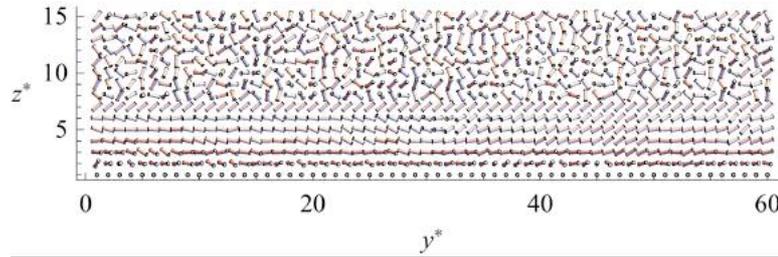


Figura 6.2. Sistema após a camada de molhamento ficar um pouco mais espessa que o tamanho inicial. Conforme a interface NI sobe, os diretores de cada domínio vão se organizando buscando a configuração de menor energia. Abaixo da interface NI, estão as camadas que representam a fase mais orientada induzida pela superfície. A razão entre as constantes elásticas $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ para esta representação é dada por 0.50:1.00:1.50.

Das equações (6.1) e (6.2), o parâmetro ν é ajustado em -1 tal que se as constantes elásticas forem iguais, o modelo de LL é recuperado sem perder generalidade. Novamente, a temperatura reduzida do sistema foi configurada em $T_R = k_B T / |\nu| = 0.2$, $\sigma^* \equiv -K_{22} q_0 A^2 / \nu = 1.00$, e as constantes elásticas K_{11} , K_{22} e K_{33} foram ajustadas em diversas proporções a fim de encontrar os valores para os quais ocorrem a formação do padrão de listras. A Tabela 6.1 traz os valores dos conjuntos de constantes que foram simulados. As constantes elásticas são escaladas por K_{22} de modo que ela seja sempre 1.⁸ O tempo gasto por uma máquina para terminar a simulação por completo de um conjunto de constantes elásticas gira em torno de uma semana.⁹

K_{11}/K_{22}	K_{33}/K_{22}
0.50	$\left\{ \begin{array}{l} 0.50 \\ 0.75 \\ 1.00 \\ 1.25 \\ 1.50 \end{array} \right.$
0.75	
1.00	
1.25	
1.50	

Tabela 6.1. Conjuntos de valores das constantes elásticas para os quais foram realizadas as simulações. Para cada valor de K_{11}/K_{22} há 5 valores que K_{33}/K_{22} assume, formando 5 conjuntos de $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ diferentes. Portanto, foram varridos o domínio de $0.50 \leq K_{11}/K_{22} \leq 1.50$ e $0.50 \leq K_{33}/K_{22} \leq 1.50$, em intervalos de 0.25, simulando o problema em 25 conjuntos diferentes de constantes elásticas.

Dos resultados observados na simulação é possível observar a formação de listras para alguns conjuntos de constantes elásticas além de encontrar transições estruturais tanto de primeira quanto de segunda ordem.

⁷ O Apêndice C traz mais detalhes técnicos dos procedimentos na simulação.

⁸ As constantes foram escaladas por K_{22} para que haja a possibilidade de comparação com os resultados simulados na ref. [7].

⁹ O tempo que o programa leva para realizar os cálculos abaixo da camada da interface fica cada vez maior à medida que a interface vai subindo e a camada de molhamento se torna mais espessa, pois a quantidade de domínios para interação cresce.

6.2. SEPARAÇÃO DE FASE INDUZIDA PELA SUPERFÍCIE E A FORMAÇÃO DOS PADRÕES DE LISTRAS NOS COLESTÉRICOS

As texturas produzidas pelo método de Monte Carlo juntamente com as matrizes de Müller, fornecem “fotos” de como a rede simulada se encontra em um determinado ponto do algoritmo. Em princípio, as matrizes são calculadas a cada 2k passos de Monte Carlo fornecendo variações praticamente instantâneas das texturas.¹⁰

De todos os conjuntos de constantes ajustados, em especial o caso em que a razão $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ vale 0.50:1.00:0.50 está representado na Figura 6.3, que está dividida em 4 partes. A parte inferior de cada uma delas são texturas simuladas mostrando a evolução das listras na transição de ordem do sistema. Juntamente com elas, estão representadas na parte superior uma amostra experimental de E7 dopado com R811 (3.00%), com passo de 3.30 μm [7], de modo que fique fácil a ilustração dos bons resultados obtidos pela simulação. Experimentalmente falando, após o surgimento de luz atravessando a amostra a espessura da camada de molhamento ainda é pequena para que haja formação de listras. Conforme a temperatura é reduzida e a razão entre a espessura da camada de molhamento h pelo passo do colestérico p atravessa um valor crítico, a estrutura começa a ter a forma ondulada começando a nuclear as listras, como mostram as Figuras 6.3 (a) e (b). Do ponto de vista da simulação, o mesmo comportamento é obtido conforme a espessura da fase induzida cresce mostrando o surgimento de listras em diversos pontos diferentes da amostra. A periodicidade das ondulações que surgem parece ser aproximadamente igual à ordem de grandeza do passo do colestérico, tanto no experimento quanto na simulação. Abaixar a temperatura no experimento implica no aumento da espessura da camada molhada e o equivalente na simulação é a interface subindo plano a plano a cada 40k passos de interações abaixo dela. Após formado o padrão de listras, ambas as amostras, experimental e simulada, começam a rotacionar no plano de visão, como mostrado nas Figuras 6.3 (c) e (d).

Como descrito, a espessura da camada de molhamento exerce um papel fundamental na formação das listras. Quantitativamente, é possível expressar a razão h/p em função da razão entre as constantes elásticas K_{33}/K_{22} para um valor fixado de K_{11}/K_{22} . A Tabela 6.1 traz o valor mínimo h_{min}^*/p^* que o sistema deve atingir para que comecem aparecer as listras.¹¹ Em outras palavras, h_{min}^* é o plano que a interface precisa atingir para que a espessura tenha tamanho suficiente para a formação da listras, de acordo com o conjunto de constantes elásti-

¹⁰ No cálculo das matrizes de Müller, considera-se apenas os diretores na espessura abaixo da interface que separa a fase isotrópica da nemática.

¹¹ Os valores de h e p estão escalados pelo comprimento A .

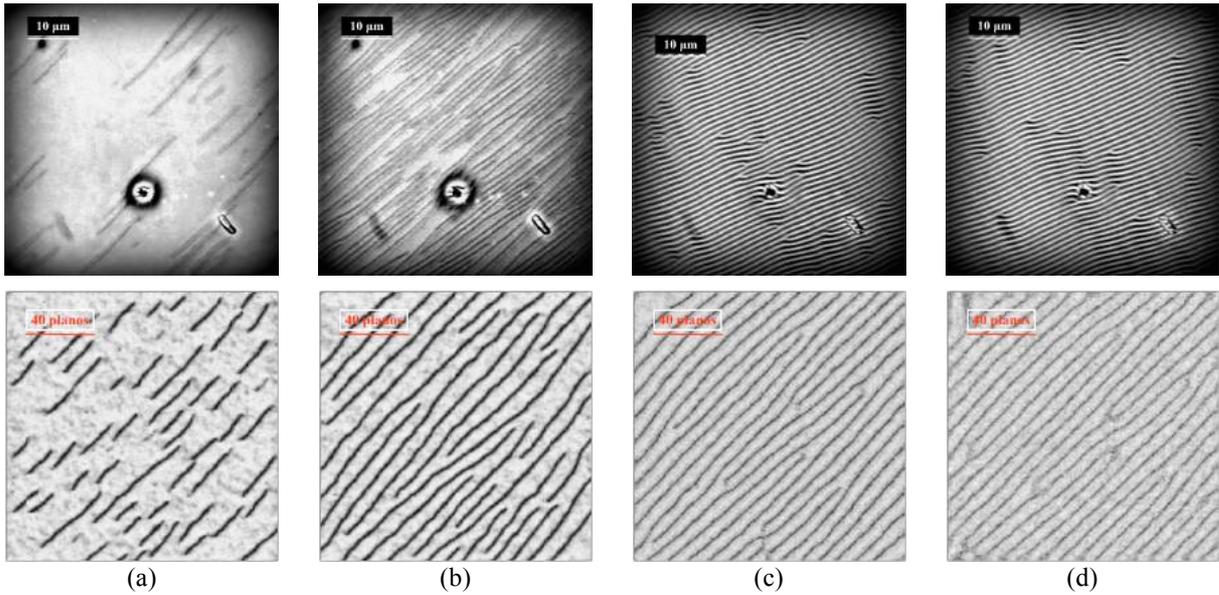


Figura 6.3. Comparação entre os resultados da formação de listras pela amostra experimental (E7 dopado com 3.0% de R811 com passo de 3.30 μm) em um *slab*, na parte superior de cada uma delas, e a formação de listras pelo método de Monte Carlo, na parte inferior em que a razão $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ vale 0.50:1.00:0.50. A figura (a) exhibe o início da nucleação das listras conforme a razão da espessura pelo passo da amostra atinge um valor crítico para formação das listras, já a figura (b) compara como as listras se organizam formando também os defeitos pelo campo de visão e por fim, as figuras (c) e (d) comparam as franjas completamente formadas com diversos defeitos espalhados no volume. As texturas simuladas em (a), (b), (c) e (d) foram gravadas quando a interface se encontrava no plano 4 com 4k passos de Monte Carlo, no plano 6 com 38k passos e no plano 7 com 34k passos, respectivamente.

cas que está sendo analisado. Todos os conjuntos de constantes elásticas simulados se encontram na tabela, mas somente os valores que formam listras possuem dados precisos a serem analisados, pois aqueles conjuntos que estão no limiar não fornecem um passo preciso para este estudo e por isso, a discrepância dos resultados de h_{min}^*/p^* é muito grande.

K_{11}/K_{22}	K_{33}/K_{22}	h_{min}^*	p^*	h_{min}^*/p^*
0.50	0.50	3	16	0.188
	0.75	4	17	0.235
	1.00	4	16	0.250
	1.25	6	19	0.316
	1.50	7	19	0.368
(a)				

K_{11}/K_{22}	K_{33}/K_{22}	h_{min}^*	p^*	h_{min}^*/p^*
0.75	0.50	7	32	0.219
	0.75	8	34	0.235
	1.00	8	35	0.229
	1.25	9	38	0.237
	1.50	-	-	-
	-	-	-	-
(b)				

K_{11}/K_{22}	K_{33}/K_{22}	h_{min}^*	p^*	h_{min}^*/p^*
1.00	0.50	8	34	0.235
	0.75	8	36	0.222
	1.00	9	41	0.220
	1.25	-	-	-
	1.50	-	-	-
(c)				

K_{11}/K_{22}	K_{33}/K_{22}	h_{min}^*	p^*	h_{min}^*/p^*
1.25	0.50	9	36	0.250
	0.75	10	40	0.250
	1.00	-	-	-
	1.25	-	-	-
	1.50	-	-	-
	-	-	-	-
(d)				

K_{11}/K_{22}	K_{33}/K_{22}	h_{min}^*	p^*	h_{min}^*/p^*
1.50	0.50	11	40	0.275
	0.75	-	-	-
	1.00	-	-	-
	1.25	-	-	-
	1.50	-	-	-
(e)				

Tabela 6.2. As tabelas contém os valores das razões entre as constantes elásticas e qual deve ser o plano h_{min}^* que a interface precisa atingir para que a espessura seja suficiente para formar a hélice de acordo com cada passo. As tabelas de (a) até (e) fornecem, cada uma, os dados para K_{11}/K_{22} variando de 0.50 a 1.50 em intervalos de 0.25. Repare que na verdade estão representados todos os conjuntos de valores, mas somente os conjuntos que formam listras possuem dados precisos para esta análise.

Segundo estes resultados analisados, é possível obter um gráfico interessante. Dos conjuntos simulados, somente para $K_{11}/K_{22} = 0.50$ há formação de listras para todos os valores varridos em K_{33}/K_{22} . A razão crítica h_{min}^*/p^* deve crescer linearmente com K_{33}/K_{22} . A Figura 6.4 contém um gráfico com estes valores relatados. Já para os outros casos, embora não tenha sido feito um gráfico por causa da baixa quantidade de pontos, a razão crítica para que haja formação de listras deve se manter aproximadamente constantes (dentro do erro experimental), segundo as Tabelas 6.2 (b), (c) e (d).

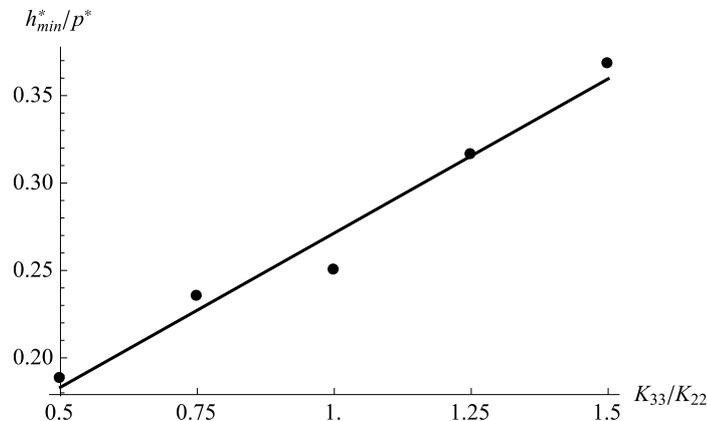


Figura 6.4. Gráfico da razão h_{min}^*/p^* em função de K_{33}/K_{22} , com $K_{11}/K_{22} = 0.50$. Repare que a espessura mínima deve crescer linearmente com a constante de torção elástica do tipo *bend*.

As listras, ou franjas, que estão sendo discutidas neste capítulo podem ser visualizadas pela configuração de cilindros, representando os diretores médios de cada domínio do CL pela amostra. A energia livre no volume possui dois termos, uma associada à ordem orientacional e a outra associada à distribuição espacial não-uniforme do diretor. Do mesmo modo a energia de superfície também tem dois termos, um associado à energia de ancoramento (forte), e o outro termo proveniente à interface colestérica-isotrópica (fraca). A orientação do diretor abaixo da interface é aquela que minimiza a energia livre total. Os padrões observados são formados por causa do ancoramento na interface NI [2]. Nos estados iniciais, quando a

camada de molhamento ainda é fina, a estrutura é planar com eixo de hélice alinhada à direção de z^* , pois a energia elástica é baixa e a energia superficial na interface é alta, tal como mostra a Figura 6.2. Mas, conforme a camada induzida pela superfície cresce atingindo a espessura crítica, o diretor do colestérico toma uma configuração ondulada, tal como está representado na Figura 6.5, com $K_{11}/K_{22} = 0.75$ e $K_{33}/K_{22} = 0.75$. Esta figura, em específico, mostra como o sistema tende a se ajustar para minimizar a energia. Pela tabela 6.2 (b) a configuração de listras indicada na figura já foi formada desde que a interface NI passou pelo oitavo plano. Na figura, é possível visualizar como as listras vão se organizando periodicamente de acordo com a grandeza de seu respectivo passo. No estado ondulado, a energia de superfície na interface é reduzida enquanto que a energia elástica é aumentada devido à introdução de deformações do tipo *splay* e *twist*. Assim, o aumento da energia elástica é menor que a diminuição da energia de superfície, pois a camada molhada é muito espessa.

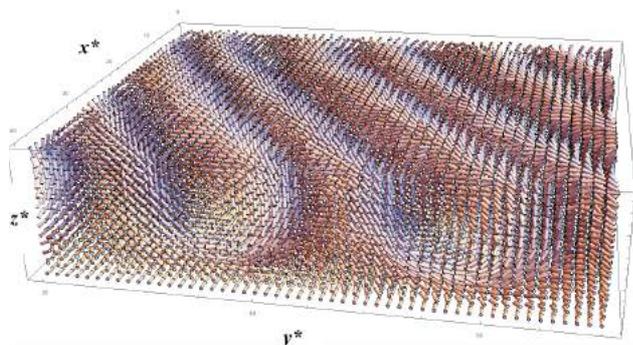


Figura 6.5. Simulação ajustada em $K_{11}/K_{22} = 0.75$ e $K_{33}/K_{22} = 0.75$ mostrando a organização das listras conforme a interface sobe em uma pequena região do volume. Após a formação do padrão de listras e o sistema já possuir a forma ondulada, tanto os planos x^*z^* e y^*z^* contêm eixos de hélices que estão normais à eles.

Outro resultado bastante importante para agregar positivamente às simulações é a formação de listras em outras direções conforme a camada de molhamento cresce. Para a parte experimental, o decréscimo de temperatura faz com que as ondulações comecem a abrir e a fase planar comece a nuclear a partir das impurezas. A Figura 6.6 mostra o que está sendo referido aqui. De forma parecida com o que acontece nas amostras experimentais (Figura 5.5 (4)), outro nemático quiral foi colocado para representar a comparação. De acordo com a evolução do sistema, listras em outras direções (quase perpendiculares nestes casos) comecem a surgir. Em vários conjuntos de constantes elásticas puderam ser observados as listras crescerem em outras direções após a camada de molhamento atingir uma determinada espessura, tais como os conjuntos $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ igual a 0.50:1.00:1.50, 0.75:1.00:0.50, 0.75:1.00:0.75 dentre muitos outros.

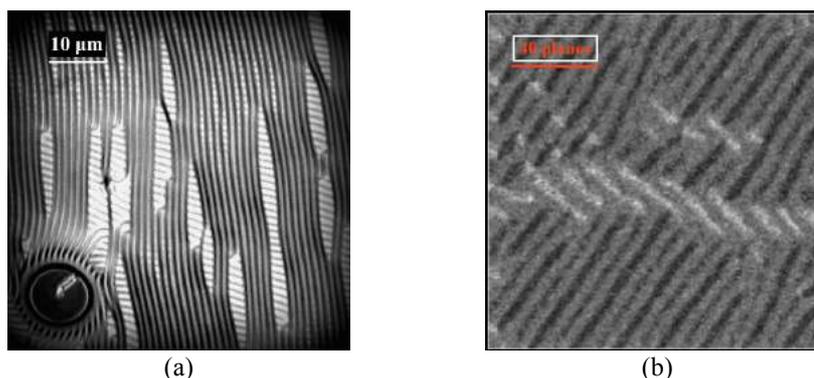


Figura 6.6. Comparação das listras que surgem em outras direções nos resultados experimentais (figura (a)) com as de simulação (figura (b)). Repare que em ambas as texturas formadas, as listras que surgem em outras direções crescem em uma direção quase que perpendicular às formadas no início da transição de estrutura. Esta textura experimental é o nemático E7 dopado com 2.10% de S811, com passo de 4.33 μm , e a textura simulada foi encontrada para as constantes elásticas ajustadas em $K_{11}/K_{22} = 0.75$ e $K_{33}/K_{22} = 0.75$.

Discutido no capítulo anterior, estas listras que surgem em outras direções tem provável explicação pela induzida já estar bastante espessa. Deve ser muito custoso para o sistema rotacionar elas próximo à interface enquanto a superfície prefere que a rotação continue. Há, então, uma quebra na periodicidade da hélice, descompassando-a em aproximadamente metade do período (por causa da simetria \vec{n} e $-\vec{n}$) tanto no eixo x^* como no eixo y^* . Como resultado dessa quebra de rotação, as listras são geradas aproximadamente perpendiculares às já existentes. A Figura 6.7 mostra os domínios representados por cilindros em um plano no meio da camada de molhamento na região do meio da Figura 6.6 (b) simulada quando as listras surgem em outras direções.

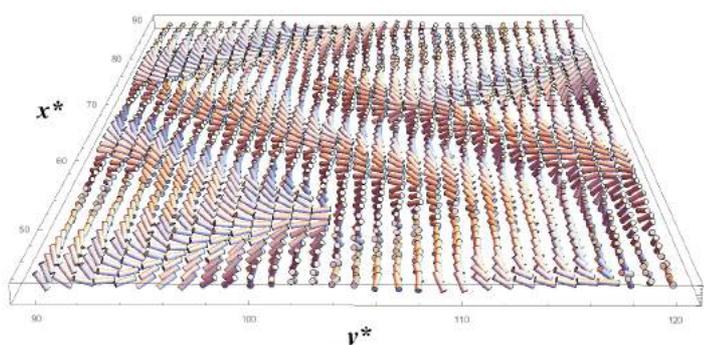


Figura 6.7. Domínios representados por cilindros mostram como as listras em direções quase perpendiculares surgem conforme a camada de molhamento já está grande. Neste caso, a interface está na camada 13, mas este plano é um corte na camada 8. Veja que na ponta inferior da listra que cresce ao meio, na região de $(x^*, y^*) = (50, 115)$ o passo da hélice agrega a diferença de fase adquirida.

Pelas simulações foi possível observar resultados significativos sobre a transição estrutural. De acordo com a variação do passo pelas constantes elásticas selecionadas, o padrão de listras nas texturas surgiu tanto por transição estrutural de primeira quanto de segunda ordem. A seção seguinte trás estas abordagens com mais detalhes.

6.3. DIAGRAMA DE FASE DAS CONSTANTES ELÁSTICAS E A TRANSIÇÃO DE ORDEM

Os valores das constantes elásticas simulados estão representados no diagrama de fase na Figura 6.8. O diagrama está indicando quais são os valores simulados entre as constantes para o qual ocorre a formação de listras. Os pontos do tipo (✓) representam os valores que ocorre a formação das franjas por uma transição estrutural de primeira ordem, os pontos dados por ✓ representam a formação pela transição de segunda ordem, os pontos indicados por ⊗ não mostram claramente se o sistema forma ou não as listras e por último, os pontos indicados por × não formam a estrutura com listras.¹² A reta tracejada é um *fit* médio estimando o limiar dos valores entre as constantes elásticas para que haja a formação das listras.

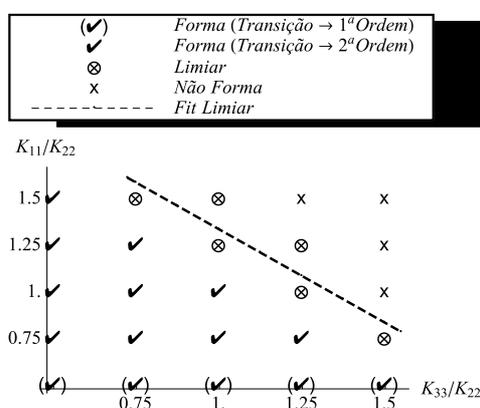


Figura 6.8. Diagrama de fase contendo informações sobre quando ocorrem formação de listras para os 25 conjuntos simulados. Além disso, é possível estimar uma região que ocorre transição estrutural de primeira e outra de segunda ordem.

No caso estudado aqui, se a formação de listras ocorre devido a nucleação em diversos pontos do espaço (se formando via nucleação térmica ou através de espaçadores e defeitos) ela é de primeira ordem. Se as listras se formam homogeneamente, em todo o espaço de uma vez, diz-se que é de segunda ordem. A Figura 6.9 trás várias comparações entre duas amostras experimentais de um nemático E7 dopado com R811. Estas amostras experimentais são as mesmas citadas na seção 5.4, com 1.10% de concentração do dopante formando um colestérico com passo da hélice de 8.26 μm (Figura 6.9 (a)) e 2.20% com passo de 4.13 μm nas Figuras 6.9 (b). Duas amostras simuladas estão juntamente representadas. Na Figura 6.9 (a) a razão entre as constantes é dada por $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.50:1.00:1.00$ e em (b) a relação entre as constantes é $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 1.00:1.00:0.50$. Em cada comparação a amostra experimental está na parte superior e a textura de simulação está na parte inferior.

¹² Para alguns destes valores as listras aparecem quando a camada de molhamento já é muito grande e instantes depois se desfazem. Para outros valores as listras não tomam formas bem definidas.

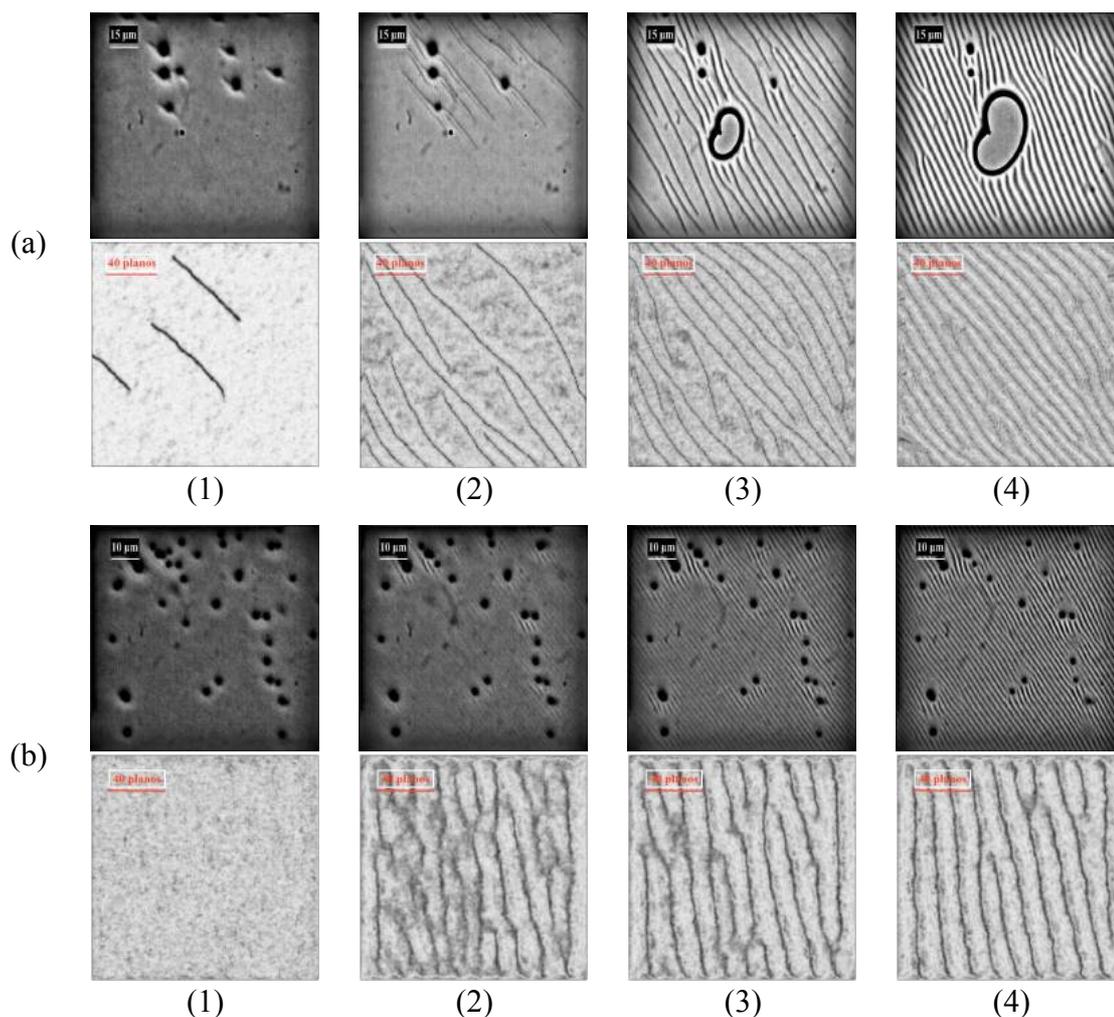


Figura 6.9. (a) Transição de primeira ordem, onde a mudança de estrutura, ou o crescimento das listras, ocorre continuamente em vários pontos da amostra. A amostra experimental possui um passo de $8.26 \mu\text{m}$ enquanto que as razões entre as constantes na amostra simulada é de $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.50:1.00:1.00$. (b) Transição de segunda ordem mostrando que estrutura das listras aparece homogeneamente por todo o campo de visão da amostra, tanto no experimento quanto na simulação. A amostra experimental tem passo de $4.13 \mu\text{m}$ enquanto que as constantes possuem a relação $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 1.00:1.00:0.50$.

A transição de primeira ordem está retratada na figura anterior (Figura 6.9 (a)) com fotos experimentais em intervalos de 10 segundos, enquanto que as de simulação estão espaçadas por 40k passos de Monte Carlo. Já para a de segunda ordem (Figura 6.9 (b)), as fotos experimentais são espaçadas em 5 segundos enquanto que as simuladas estão em intervalos de apenas 2k passos.¹³

Ainda que a simulação não seja uma reprodução perfeita do que acontece na transição experimental, como por exemplo o surgimento e o crescimento da textura planar em (3) e (4) na Figura 6.9 (a), as listras estão representadas de maneira similar, condizente ao experimento. Uma explicação para o motivo da textura planar não surgir nas simulações pode estar em como ela foi ajustada. No *slab* experimental as camadas de molhamento induzidas surgem

¹³ Um intervalo de 2k passos entre duas fotos na simulação significa elas são consecutivas dentre as 260 texturas produzidas.

pelas paredes, isto é, tanto no substrato superior quanto no inferior à medida que a temperatura é reduzida. A textura planar é formada quando a fase isotrópica é extinta entre essas duas regiões. Neste momento as duas camadas induzidas entram em contato. Na simulação, o sistema é configurado apenas em único substrato, não existindo camada induzida na parte superior da amostra confinada. Assim, as texturas são sempre produzidas para uma única região (abaixo da interface) de toda a amostra.

Espera-se, visualmente pelas figuras anteriores, que o parâmetro de ordem seja modificado de acordo com a relaxação do sistema, conforme as listras se organizam, ao passo que aumenta a espessura da camada de molhamento. Ainda para a ilustração do parâmetro de ordem, considere as duas amostras simuladas mencionadas anteriormente. A representação quantitativa do parâmetro de ordem pode ser encontrada tomando a média do tensor de ordem orientacional Q . Para fins práticos a média do parâmetro de ordem foi feita a cada 10k passos. A Figura 6.10 contém dois gráficos do parâmetro de ordem tomados no quarto plano em função do crescimento da espessura da camada de molhamento.¹⁴ Os gráficos mostram como o parâmetro de ordem varia no quarto plano enquanto a camada da interface NI sobe a partir do quinto plano. A Figura 6.10 (a) traz a variação do parâmetro de ordem quando o conjunto de constantes elásticas é composto pelas razões $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.50:1.00:1.00$. Descrito anteriormente na Figura 6.9 (a), esse conjunto mostra uma transição estrutural de primeira ordem. De fato, o gráfico parece concordar com o que se esperava sobre a relaxação do sistema. A organização estrutural parece se modificar continuamente na transição de primeira ordem. O parâmetro de ordem, neste caso, indica um declínio contínuo em seu valor até se estabilizar em aproximadamente 0.340. Quando a camada induzida surge inicialmente, a textura do colestérico é planar, pois o eixo de rotação das moléculas é paralelo ao eixo perpendicular do substrato. Após a espessura atingir um tamanho crítico (h_{min}^*/p^* descritos na seção anterior) o eixo de rotação prefere deitar e ficar paralelo à superfície do substrato, formando as listras. Por este motivo, a estrutura de ondulações é mais desorganizada que a textura planar. Já no gráfico da Figura 6.10 (b), o parâmetro de ordem exibe um comportamento aparentemente contínuo até um certo instante, e então quando o sistema muda repentinamente sua estrutura com o aparecimento das listras (enquanto a interface está no nono plano) o parâmetro sofre uma queda brusca em seu valor, de 0.909 para 0.653. Estes indícios indicam que a transição é de segunda

¹⁴ Apesar do parâmetro de ordem não ter sido calculado em todo o volume abaixo da interface NI, o cálculo somente em um plano não faz com que a informação seja insuficiente. Um plano na simulação representa uma pequena espessura no volume experimental. Portanto, os dados obtidos podem trazer resultados que sejam positivos e abram oportunidades de discussão interessantes.

ordem. Após seu surgimento das listras, até que elas se organizem, o parâmetro de ordem tende para o valor 0.770 aproximadamente.

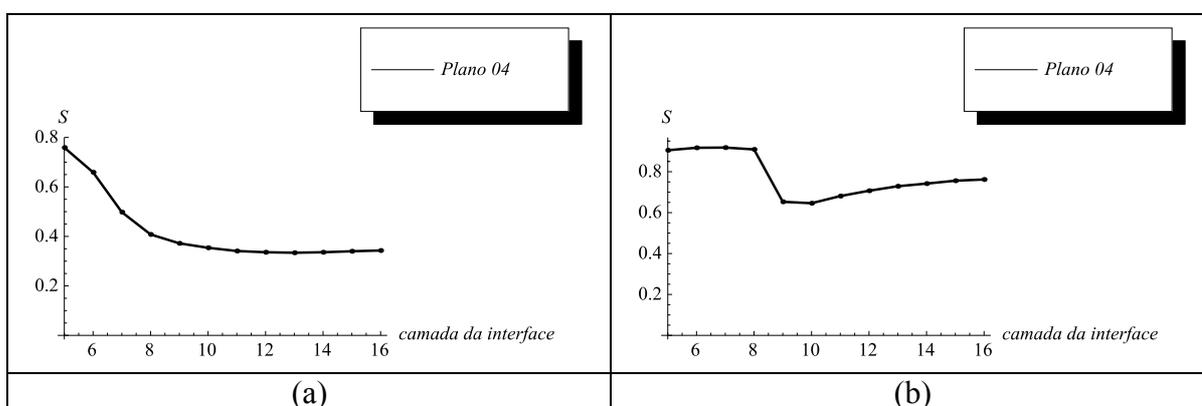


Figura 6.10. Gráficos do parâmetro de ordem do plano 4 nas simulações para (a) $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.50:1.00:1.00$ e (b) $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 0.75:1.00:1.25$. Em (a), as propriedades físicas se modificam em uma transição de primeira ordem, enquanto que em (b) a queda significativa do parâmetro de ordem sugere que uma transição de segunda ordem ocorreu muito rápido.

Visivelmente a ordem final do sistema que ocorre a transição de segunda ordem é maior que a do sistema com transição de primeira. Na verdade isso ocorre porque o passo é maior que o caso anterior, de modo que as listras se repetem com menor frequência. A parte experimental mostra que para longos passos a transição geralmente é de primeira ordem. A simulação apresentou o contrário. Apesar desta incoerência, o foco importante é que pela simulação é possível reproduzir tanto o padrão de listras que aparece experimentalmente quanto a transição de ordem do sistema. Alguns detalhes da simulação ainda precisam ser investigados para que a descrição quantitativa seja mais precisa.

Pesquisas recentes têm observado que quando a razão $K_{11}/K_{22} < 1.6$ é satisfeita as listras se formam. Do contrário, não. Além disso estas pesquisas, também têm encontrado que a constante do tipo *bend* K_{33} não influencia no padrão de formação de listras [7]. A razão para isso acontecer é o ancoramento inclinado na interface e a orientação planar na base exigindo uma distorção do tipo *splay* próximo à interface. Sendo a razão menor que 1.6, a distorção se espalhará pelo volume até em certo ponto que o colestérico prefere formar as listras abrindo mão de uma quantidade de energia. Quando a razão entre K_{11} e K_{22} é maior que 1.6, é bem mais difícil resistir a distorção de *splay*.

Apesar de não ter pontos no diagrama de fase para $K_{11}/K_{22} \geq 1.6$, é possível extrapolar a partir da linha tracejada do *fit* limiar que separa os valores das constantes elásticas o limite de K_{11}/K_{22} que deve haver formação de listras.¹⁵ O ajuste do *fit* mostra que a reta trace-

¹⁵ O *fit* limiar foi encontrado para estimar os valores das constantes onde ocorre a formação do padrão de listras. Obter estes 25 pontos no diagrama exigiu 1 mês em um computador com 8 núcleos de processamentos. Refinar os dados para intervalos de constantes menores demandaria muito mais tempo.

jada (com inclinação -1) corta o eixo K_{11}/K_{22} (com $K_{33}/K_{22} = 0.50$) no valor próximo de 1.83. Como a incerteza abaixo do *fit* é de 0.08, por estas análises a razão $K_{11}/K_{22} = 1.75$ não deve formar as listras precisamente. Então, caso $K_{11}/K_{22} < 1.75$, sendo K_{33} pequeno quando comparado com a deformação de *splay*, o surgimento de listras deve ser favorável. Portanto, se a deformação do tipo *splay* prevalece mais que as outras duas deformações, as listras não se formam. Embora as predições, feitas por simulações, para K_{33} mostrarem que esta constante não importaria para a formação das listras [7], o diagrama na Figura 6.8 sugere que possa haver alguma influência dela na formação das franjas. Se a deformação do tipo *bend* prevalece mais que as outras duas deformações, as listras também não se formam. Estas simulações pelo método de Monte Carlo também possibilitaram, pelo diagrama, encontrar que somente para $K_{11}/K_{22} = 0.50$ há transição de primeira ordem, independente de K_{33} , enquanto que para qualquer outro conjunto simulado a transição foi de segunda ordem.

Para completar os estudos deste trabalho é interessante observar como se comportam os defeitos e seus deslocamentos na simulação. A seção seguinte aborda este tema fazendo novamente algumas comparações experimentais.

6.4. DEFORMAÇÕES E DEFEITOS NAS SIMULAÇÕES

As energias das disclinações dependem fortemente de como os defeitos λ , χ e τ estão distorcidos. Para um colestérico uniaxial, os três defeitos possuem significados físicos e energias de distorção diferentes. Somente em defeitos do tipo λ existe um diretor real que acompanha as linhas enquanto nos outros dois comentados os diretores são “imateriais”. As texturas do tipo *fingerprint* geralmente são compostas por defeitos do tipo λ e τ . Como as tensões lineares das linhas do tipo λ (com núcleos de tamanho da ordem do passo) são menores que as tensões lineares das linhas singulares do tipo τ , espera-se que haja mais frequentemente defeitos λ percorrendo as amostras [8] (Figura 5.10). As texturas simuladas nas Figuras 6.3 (c) e (d) mostram coerência entre os resultados por Monte Carlo e as predições teóricas.

Os resultados das simulações por Monte Carlo trazem texturas bastante coerentes com o que está descrito no parágrafo anterior. A Figura 6.11 traz uma sequência de texturas separadas por aproximadamente 30k passos de Monte Carlo. A figura mostra o deslocamento de um defeito do tipo $\lambda^+ + \lambda^-$ percorrendo em cada intervalo com velocidade praticamente linear pelo volume da amostra. Neste caso, razões entre as constantes é dada por $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 1.00:1.00:0.50$. As flechas sólidas estão indicando a posição do defeito de acordo com a evo-

lução do sistema, mas de uma figura para outra, há flechas pontilhadas mostrando a posição do defeito na figura anterior, dando indícios de um deslocamento de defeito aparentemente uniforme.

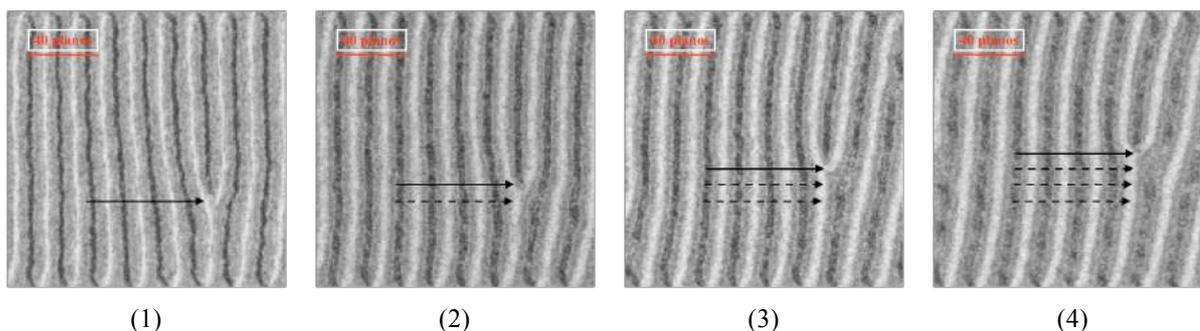


Figura 6.11. Sequência de texturas mostrando um defeito do tipo $\lambda^+ + \lambda^-$ se deslocando pelo espaço da rede. Para estas figuras, as constantes elásticas possuem a relação $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ igual a 1.00:1.00:0.50. Neste caso o defeito parece se deslocar linearmente com a evolução do sistema.

A densidade de energia elástica no volume de um CL depende especificamente dos diretores e suas orientações, de acordo com as torções que podem existir pelo espaço. A orientação do diretor é o alicerce para saber como ela influenciará nas tensões da interface, pois o sistema tenderá a se organizar em uma configuração que a tensão superficial seja minimizada. O fato dos resultados simulados apresentarem defeitos topológicos, tal como o representado na Figura 6.12, indica fortemente que eles devem surgir por causa da natureza quiral do nemático com seu dopante. Os defeitos surgem porque as listras rodam, mas sem um eixo central de rotação. Assim sendo, várias regiões rodam as listras em torno de eixos diferentes. Por consequência, as listras se quebram formando defeitos. A Figura 6.12 (a) é uma textura de simulação para as constantes $K_{11}:K_{22}:K_{33}$ igual a 0.75:1.00:1.25 mostrando as listras bem formadas e um defeito enfatizado por um quadrado. Já a Figura 6.12 (b) expõe o mesmo defeito, do tipo λ , que está dentro do quadrado da figura (a), visualizado tridimensionalmente na rede. Perceba nas laterais os planos x^*z^* e y^*z^* que o perfil do diretor começa a ter características onduladas para abrir mão de um pouco de energia porque a energia elástica, próxima à superfície ancorada, aumenta conforme a camada molhada cresce (na Figura 6.5 também é possível perceber isso acontecer). Este mesmo defeito está também representado. Cortes no eixo x^* foram feitos (nos planos 75 (a), 65 (b) e 55 (c)) indicando o surgimento de mais um núcleo ondulado. Assim, é dado início à uma listra exatamente quando a hélice sofre alteração em sua uniformidade devido às rotações das listras sobre eixos locais diferentes. Tal configuração simulada é influenciada pelos ancoramentos presentes no sistema e estão de acordo com as previsões teóricas [2].

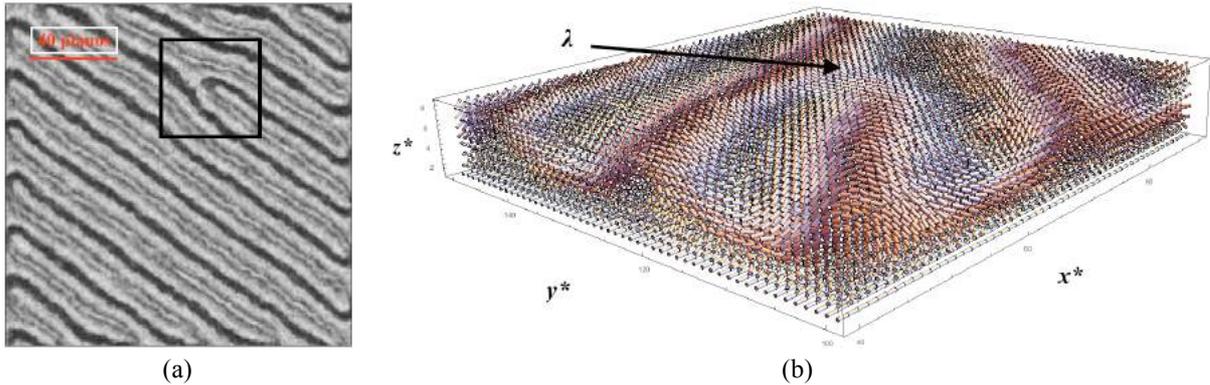


Figura 6.12. (a) Textura simulada enfatizando o defeito topológico formado pelas rotação das listras sem um eixo central principal. (b) Esquema tridimensional do quadrado enfatizado na figura (a) mostrando o defeito pelos diretores em forma de cilindros. Pela figura (b) é possível compreender como a formação ondulada se espalha por toda a amostra abrindo mão de uma configuração muito energética para uma mais favorável. As constantes elásticas neste caso são dadas pelas razões 0.75:1.00:1.25.

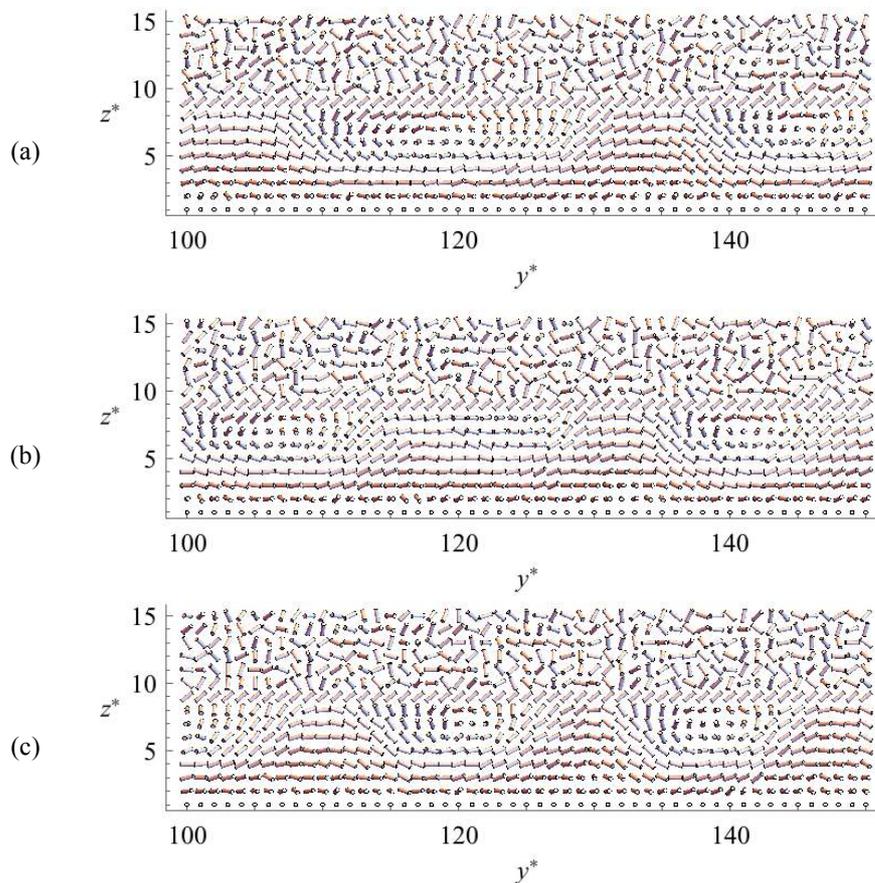


Figura 6.13. As figuras acima representam os cortes no eixo x^* na mesma região citada na Figura 6.12. Ao percorrer este eixo em vários cortes é possível perceber a adaptação da hélice evitando acumular mais energia elástica para o sistema. (a) O núcleo da ondulação em $(x^*, y^*) = (75, 120)$ se desloca para a esquerda (b) por volta de $(x^*, y^*) = (65, 114)$, e mais ainda para a esquerda em (c) $(x^*, y^*) = (55, 100)$ aproximadamente. Na figura (b) é possível perceber os indícios em $(x^*, y^*) = (65, 124)$ de uma nova ondulação, ou listra, surgindo/atravesando a região observada.

Um fato experimental que acontece, conforme a amostra é resfriada, é a rotação das listras, fenômeno que já fora semelhantemente observado [9]. Essa rotação é uma conse-

quência direta da reorientação molecular no volume e da mudança da espessura da camada de molhamento. A rotação das listras deve estar relacionada com a estrutura helicoidal perto do substrato planar, mesmo após as ondulações serem formadas [9]. Outro fator que possa auxiliar e facilitar a rotação é o ancoramento fraco na interface [7]. A direção de rotação segue o sentido do dopante quiral para as amostras experimentais e segue o sinal de σ para as simulações. Devido ao dopante ser dextrogiro, as listras rotacionam na direção horária nestas simulações (visto que o termo σ é positivo) conforme a camada de molhamento cresce. O ângulo das listras em relação à direção de alinhamento do substrato na camada inferior varia linearmente conforme mostrado na Figura 6.14. Do ponto de vista experimental, à medida que a temperatura diminui (a camada de molhamento fica mais espessa) as listras rodam, como na Figura 6.14 (a) [7]. Do ponto de vista da simulação por Monte Carlo, à medida que o sistema realiza os passos de Monte Carlo (a interface perde lugar para a camada induzida pela superfície) as listras rodam de maneira semelhante, representado na Figura 6.14 (b). A orientação das moléculas do CL próximo à interface tendem a rodar de tal maneira que o período das listras seja aproximadamente o passo natural do colestérico. Pelos pontos obtidos na simulação, o ângulo das listras em relação ao alinhamento da camada do substrato deve estar linearmente relacionado com os passos de Monte Carlo, ou com a espessura da camada induzida.

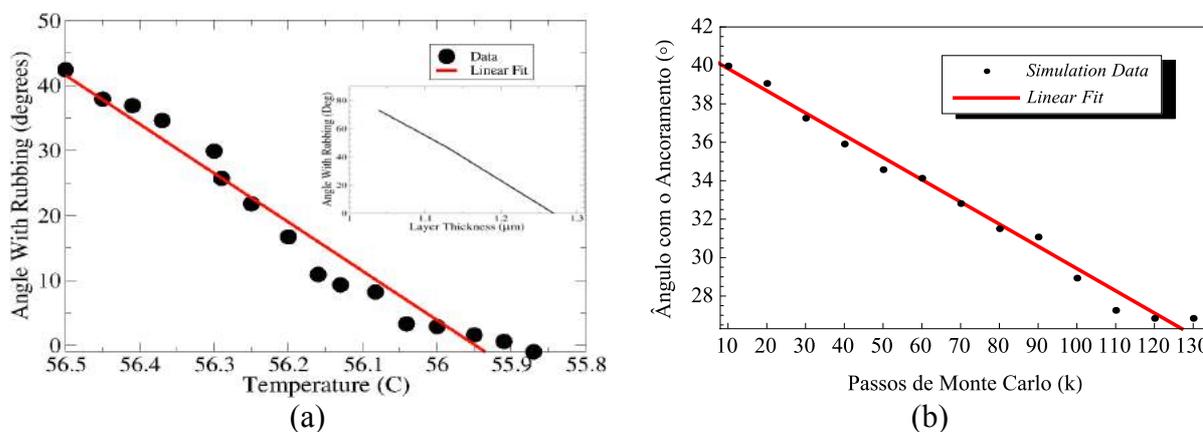


Figura 6.14. À medida que a amostra experimental (a) é resfriada as listras rotacionam e o ângulo das listras variam linearmente com o decréscimo de temperatura. Semelhantemente, (b) as listras encontradas nas simulações variam de modo que o ângulo com o ancoramento do substrato seja praticamente linear com os passos de Monte Carlo. Estes dados de rotação experimental são encontrados para uma amostra de E7 dopado com 1.60% de R811, com passo de $5.68 \mu\text{m}$, enquanto as razões entre as constantes elásticas na simulação são as mesmas da amostra analisada na Figura 6.11, com $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 1.00:1.00:0.50$.

Fonte: (a) Zola, R. S., Evangelista, L.R., Yang, Y.-C. & Yang, D.-K. [7].

Portanto, o fenômeno da formação de listras em CL's no molhamento induzido pelo ancoramento forte na superfície inferior foi brevemente estudado pelas simulações por método de Monte Carlo. À medida que os valores das constantes elásticas variam, foi possível encontrar pelas simulações a formação de listras por transições de primeira ordem e por tran-

sições de segunda ordem. Além disso, também foi possível encontrar qual a razão crítica entre a espessura da camada molhada e o passo na simulação que o sistema precisa atingir para formar listras. Outro resultado bastante interessante é que na simulação de Monte Carlo é possível visualizar a representação dos domínios com flutuações dos diretores além de conseguir observar as listras girando sem um eixo central, possibilitando a formação dos defeitos topológicos, inclusive seus deslocamentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – 6

- [1] Luckhurst, G. R. & Saielli, G. A pairwise additive potential for the elastic interaction energy of a chiral nematic. *Mol. Liq. Cryst.*, **395**, 183 – 192 (2003).
- [2] Zola, R. S. “Pattern Formation and Anchoring at the Isotropic Interface for Cholesteric Liquid Crystals” em *Effects of electric field, surface alignment and guest materials in cholesteric liquid crystals* (Dissertação de Doutorado – Kent State University, Ohio, 2012).
- [3] Luckhurst, G. R. & Romano, S. Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential. *Liq. Cryst.*, **26**, 871 – 884 (1999).
- [4] LE Masurier, P. J., Luckhurst, G. R. & Saielli, G. Monte Carlo lattice simulations of the elastic behaviour of nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, **28**, 769 – 778 (2001).
- [5] Faetti, S. & Palleschi, V. Nematic-isotropic interface of some members of the homologous series of 4-cyano-4'-(n-alkyl) biphenyl liquid crystals. *Phys. Rev. A*, **30**, 3241 – 3251 (1984).
- [6] Faetti, S. & Palleschi, V. Molecular orientation and anchoring energy at the nematic-isotropic interface of 7CB. *J. Phys. Lett.-Paris*, **45**, 313 – 318 (1984).
- [7] Zola, R. S., Evangelista, L.R., Yang, Y.-C. & Yang, D.-K. Surface Induced Phase Separation and Pattern Formation at the Isotropic Interface in Chiral Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 057801 (2013).
- [8] Lavrentovich, O. D. & Kleman, M. “Cholesteric liquid crystals: Defects and Topology” em *Chirality in Liquid Crystals*, 115 – 158 (Springer, New York, 2001).
- [9] Nose, T., Miyanishi, T., Aizawa, Y., Ito, R. & Honma, M. Rotational behavior of stripe domains appearing in hybrid aligned chiral nematic liquid crystal cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, 051701 (2010).

7. Conclusão

Neste trabalho foi investigado vários problemas tratando a orientação média dos diretores em pequenos domínios de CL's nemáticos e colestéricos. Para isso, foi utilizado abordagens computacionais por simulações de Monte Carlo. Para todas as abordagens, fica evidente a importância das interações entre pequenos domínios vizinhos para a energia elástica do volume. O método de Monte Carlo permite explorar de forma eficiente a simulação dos dispositivos de CL's em geometrias confinadas levando em conta os efeitos de temperatura da amostra e as flutuações existentes na distribuição dos diretores, bem como as interações elásticas. Tal método juntamente com o algoritmo de Metropolis parece fornecer uma descrição aproximada factível para problemas de mecânica estatística e termodinâmica nos CL's que até então são difíceis de serem controlados experimentalmente. Embora o algoritmo de Metropolis converge menos depressa que a simulação baseada na equação de relaxação para o alinhamento do tensor (a outra única simulação que já reproduziu este tipo de sistema estudado neste trabalho), os resultados da simulação mostram uma semelhança qualitativa bem próxima dos resultados experimentais fornecendo boas descrições apesar das limitações. Mesmo ao realizar pequenas distorções do diretor na simulação é possível gerar deformações por toda textura de acordo com a evolução do sistema.

O modelo de GHRL para os colestéricos (obtido por comparação de pequenos deslocamentos entre diretores vizinhos) possui um único elemento de correção para os colestéricos. Isso deve indicar que a inclusão de outros no potencial pode possibilitar claramente a simulação de outras fases e tipos de distorções, tal como a *twist-bend*. Outro ponto bastante positivo é que na simulação é possível controlar o sentido da rotação das listras pelo termo de quiralidade assim como o dopante quiral faz na amostra experimental.

Para um sistema confinado onde ocorre o molhamento de um colestérico, em um substrato sólido, a anisotropia elástica, a quiralidade, a força de molhamento e o ancoramento possuem papéis importantes. O fizemos por meio experimental e de simulações e os resultados parecem concordar entre si. Basicamente, quando a transição isotrópica-colestérica ocorre, a superfície induz um parâmetro de ordem mais alto próximo às paredes. Isso faz com que o CL molhe o substrato. A camada fina que aparece próxima ao substrato apresenta um padrão de ondulações conforme cresce. Isso provavelmente ocorre porque a razão entre as cons-

tantes elásticas de *splay*, *twist* e *bend* é muito baixa, o que faz com que a energia do tipo *splay* seja trocada por uma torção e conseqüentemente, por ondulações. O sistema apresenta uma dependência da espessura com o passo para formar as listras. As texturas resultantes das simulações apresentam dois comportamentos importantes. Um deles é o ordenamento das listras de modo crescente a partir de um defeito representando a transição estrutural de primeira ordem. O outro comportamento é o ordenamento das listras praticamente instantâneo surgindo homogeneamente por todo o espaço amostral. Este segundo comportamento é uma transição de segunda ordem. Um diagrama de fase da razão entre as constantes elásticas foi produzido para encontrar as regiões onde há formação do padrão de listras. Nele é possível observar também quais são os valores para o qual há transição de primeira e de segunda ordem. Um gráfico mostra como o parâmetro de ordem em uma fatia horizontal da amostra varia de acordo com a variação da espessura da camada induzida pela superfície. A conclusão deste gráfico é que a configuração de listras é menos organizada que a textura planar.

Observar a rotação das listras na simulação só foi possível porque um ancoramento fraco sugerindo um eixo fácil de alinhamento na interface NI foi imposto. O método de Monte Carlo pode fornecer texturas bastante convincentes de que o acúmulo excessivo de energia próximo ao substrato faz com que os domínios rotacionem querendo se livrar de uma parte da energia elástica, dando origem às listras e ondulações. De posse deste resultado positivo, talvez seja possível simular o sistema com outras energias de ancoramento e observar como se comporta a relaxação do sistema.

As transições em escalas mais próximas do real demandam muito tempo de simulação já que a rede precisa ser bem maior pois condições de contorno periódicas em uma amostra pequena não permitem a formação e rotação do padrão de listras. Mas apesar deste ponto negativo, o tamanho das redes simuladas foi suficiente para observar as listras e os deslocamentos de defeitos tais como na transição experimental. De posse de vários conjuntos de constantes elásticas, comparar a formação de listras com amostras experimentais de hospedeiros diferentes não é uma tarefa trivial. Isso ocorre pelo fato de não ser tão simples de adquirir nemáticos com valores das constantes elásticas desejados. Além disso, é necessário compreender melhor o parâmetro de rede A e sua influência sobre o passo do colestérico simulado, já que alterar os valores das constantes elásticas faz com que mude o valor deste comprimento de rede.

Este método de simulação utilizado para estudar esta área de pesquisa é forte o bastante para trabalhar com conceitos estatísticos de médias possibilitando que futuramente outras grandezas físicas sejam analisadas e exploradas. Além disso, esperamos também refi-

nar os dados para que a comparação quantitativa seja mais próxima dos resultados experimentais, visto que os resultados foram qualitativamente bons. Outro ponto a ser abordado seria a intenção de induzir também uma camada orientada no substrato superior e estudar o que acontece no decorrer das simulações. Porém, se torna complicado entender o que acontece quando as interfaces NI estão próximas de se encontrarem, porque diversos fatores são difíceis de analisar, principalmente as interações das interfaces. Apesar destas dificuldades, os fenômenos que aparecem na transição de fase experimental podem ser reproduzidos com bastante semelhança e de maneira satisfatória pelas simulações. De maneira geral, a teoria e as simulações tiveram mais fatores em comum do que discrepâncias, mas para compreender e ter domínio sobre todos os parâmetros requer uma análise minuciosa do significado físico do comprimento de rede influenciando o passo do colestérico nas simulações. Em síntese, é possível reproduzir a formação do padrão de listras durante a transição de fase IN por simulações usando o método de Monte Carlo e o algoritmo de Metropolis.

Apêndice A

Introdução Histórica dos Cristais Líquidos

Vários foram os pioneiros do desenvolvimento das pesquisas dos cristais líquidos (CL's), mas vale ressaltar que alguns pesquisadores dedicaram mais de meio século aprimorando suas concepções sobre o tema. Neste apêndice não será detalhado as contribuições de muitos cientistas. Um grande cabedal científico foi Hans Kelker, um dos autores do *Handbook of liquid crystals* [A.1] original, de 1980. Em 1988 houve uma conferência sobre CL's na cidade de Freiburg (Alemanha), a décima segunda, em comemoração ao centenário da descoberta dos CL's, e Kelker proveu vastas fotos e manuscritos que mais tarde vieram a fazer parte de um artigo nomeado *Some pictures of the history of liquid crystals* [A.2] em 1989.

A história dos CL's pode ser resumida em quatro fases importantes. A primeira parte se trata do final do século XIX, dois anos de muitas trocas de cartas entre Otto Lehmann e Friedrich Reinitzer, até a confirmação da descoberta dos CL's. O segundo período se trata dos anos de 1890 até meados dos anos 1920, em que nos deparamos com o espalhamento desse conceito de CL e com a morte de Otto Lehmann. A terceira fase pode ser abordada de 1925 até os anos de 1960, período em que o desenvolvimento das pesquisas neste espaço de tempo foi conturbada pelas guerras mundiais. A última parte se trata de 1960 em diante, até os dias atuais, que foi e está sendo a época de ascensão dos CL's à tecnologia de displays e às diversas aplicações em muitas áreas da ciência [A.3].

PRIMEIRA FASE

Antes de relatar os dois anos principais, 1888 e 1889, é valioso abordar os 40 anos anteriores para esclarecer como os estudos de CL's se apoiaram nas teorias moleculares do século XIX. Nesta época, a realeza da Alemanha frequentemente se encontrava presente nos simpósios em que as pesquisas científicas eram apresentadas, inclusive as de CL's, como por exemplo em 1905 no encontro de Bunsen em Karlsruhe [A.4] (Figuras A.1 e A.2).

XII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

am 1. bis 4. Juni zu Karlsruhe.

GESCHÄFTLICHE VERHANDLUNGEN.

Geh. Regierungsrat Dr. H. Wöttinger: Königl. Hoheit, hochgeehrte Herren und Kollegen! Indem ich die diesjährige Jahresversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft eröffne, habe ich in erster Linie Ew. Königl. Hoheit unseren ganz besonderen aufrichtigen Dank zum Ausdruck zu bringen für das grosse Interesse, das Ew. Königl. Hoheit den Wissenschaften im allgemeinen, sowie den angewandten Wissenschaften im speziellen allezeit entgegengebracht haben, und für die ausserordentliche Ehrung, die Ew. Königl. Hoheit uns da-

durch zu teil werden lassen, dass Sie unseren Beratungen beiwohnen. Ich gebe dabei der Hoffnung Raum, dass die Vorträge, die anzuhören Sie geruben werden, Ew. Königl. Hoheit auch einiges Interesse bieten und eine Gelegenheit sein werden, Ew. Königl. Hoheit einen tieferen Einblick in unsere spezielle Wissenschaft, die angewandte physikalische Chemie, zu verschaffen. Ich kann nicht umhin, zu betonen, wie sehr die Anwesenheit Ew. Königl. Hoheit und das grosse Interesse, das die Staatsregierung dieses Landes uns entgegenbringt, zur Hebung unserer

Figura A.1. Trecho da página 529 retirado da revista alemã *Zeitschrift Für Elektrochemie* de 1905.

Em vários trechos em que aparecem o conjunto de palavras “Ew. Königl. Hoheit”, que menciona a realza como uma figura importante dos eventos de pesquisas científicas.

Fonte: Z. Elektrochem, 11, 529 (1905) [A.4].

1905] ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE. 95†

Herr Privatdozent Dr. R. Schenck-Marburg i. H.: ÜBER DIE NATUR DER KRISTALLINISCHEN FLÜSSIGKEITEN UND DER FLÜSSIGEN KRISTALLE.

Meine Herren! Herr Geheimrat Lehmann hat sich liebenswürdigere bereit finden lassen, die Gesellschaft heute Nachmittag mit seinen Untersuchungen über die flüssigen Kristalle bekannt zu machen, uns die so merkwürdigen, von ihm in ihrer Bedeutung erkannten, Phänomene durch Projektion vorzuführen.

Als Einleitung zu diesen Demonstrationen möchte ich Ihnen eine ganz kurzgedrängte Uebersicht über das Verhalten jener Flüssigkeiten, welche wir als kristallinische bezeichnen, geben, ich möchte Sie mit den Gründen bekannt machen, welche uns das Recht verleihen, sie mit einem derartig paradoxen Namen zu belegen, und des weiteren die Beziehungen zu den festen kristallisierten Stoffen erörtern.

Wir wollen direkt an unseren Gegenstand herantreten und uns mit den Erscheinungen beschäftigen, welche Reinitzer im Jahre 1888 am Cholesterybenzoat beobachtete. Diese Substanz (bei gewöhnlicher Temperatur wunderschöne, glänzende, farblose, kristallographisch wohldefinierte Blättchen) schmilzt bei 145,5° zu einem trüben Schmelzfluss von der Konsistenz des Olivenöles. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich bei 178,5° zu klären.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt die trübe Masse trotz ihres flüssigen Zustandes Doppelbrechung, zwischen gekreuzten Nicols bleibt das Gesichtsfeld aufgehellt. Es wird aber dunkel, sowie die Temperatur von 178,5° überschritten wird, die Masse verhält sich alsdann wie eine gewöhnliche Flüssigkeit. Die optischen Verhältnisse sind von Herrn Lehmann eingehend untersucht worden.

Im Laufe der Zeit haben sich noch mehr Stoffe gefunden, welche ein ganz ähnliches Verhalten zeigen wie die Derivate des Cholesterins, aber in mancher Beziehung als Beobachtungsmaterial besser geeignet sind. Hier ist vor allen Dingen der *p*-Azoxybenzoesäureäthylester zu nennen, an dem Vorländer das Auftreten der Erscheinungen konstatierte. Wenn man zu dem isotropen Schmelzfluss dieser Substanz kleine Mengen fremder Stoffe mischt und das Präparat unter dem Mikroskop vorsichtig abkühlt, so beobachtet man die Ausscheidung langer, dünner Kristallnadeln, welche optisch einachsigt sind, im polarisierten Lichte Dichroismus zeigen, und bestimmte Auslöschungsrichtungen besitzen.

Jeder Druck mit der Präpariernadel deformiert diese Gebilde, welche übrigens nie scharf ausgeprägte Ecken und Kanten besitzen. Die Ab-rundung wird verursacht durch die Wirkung der Oberflächenspannung. Ihr Einfluss zeigt sich vor allen Dingen darin, dass Nadelchen, welche

sich berühren, zu grösseren zusammenfliessen. Stossen sie unter einem Winkel aufeinander, so erfolgt zunächst Parallelrichtung und dann Vereinigung der parallelen Stöcken. Die kleineren lagern sich als Wolste an die grösseren an. Noch eigentümlicher ist das Verhalten der Nadelchen, wenn sie mit einer Luftblase in Berührung kommen. Erfolgt das Aufstossen mit der Spitze, so verbreitert sich die Nadel an der Berührungsstelle unter dem Einfluss der hier kräftig wirkenden Oberflächenspannung, so dass schliesslich eine der Luftblase mit breiter Basis aufgesetzte Pyramide mit gekrümmten Seitenflächen entsteht. Die Streifung und die Auslöschungsrichtung stehen stets normal auf der Luftblase. Merkwürdigerweise erfolgt gar keine Beeinflussung, wenn die Nadel mit ihrer Breitseite mit der Luftblase in Berührung kommt. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass die Oberflächenspannung an der spitzen Seite viel höhere Werte besitzt als an der breiten.

Wegen ihrer unzweifelhaften Kristallnatur und ihrer Fähigkeit, unter dem Einfluss der Oberflächenspannung zu fliessen, hat Herr Lehmann diese nadelförmigen Gebilde als „fliessende Kristalle“ bezeichnet.

Bald nach der Publikation der Lehmannschen Beobachtungen fand Herr Gattermann bei einigen Abkömmlingen des *p*-Azoxyphenols, z. B. beim *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol trübe doppeltbrechende Schmelzflüsse, welche genau wie das Cholesterybenzoat bei einer bestimmten Temperatur klar werden.

Beobachtet man sie aber unter den gleichen Bedingungen wie die fliessenden Kristalle, so ergeben sich erhebliche Unterschiede. Aus der isotropen, mit fremden Stoffen versetzten Schmelze kommen nicht nadelförmige Gebilde heraus, sondern Tropfen von Kugelform. Diese Tröpfchen verdanken ihre Gestalt lediglich der Oberflächenspannung.

Sie sind im Gegensatz zu grösseren, aus ihnen zusammengesetzten Massen völlig klar und zeigen bei 300- bis 700facher Vergrösserung eine ganz besondere Struktur, wie sie bei Tropfen gewöhnlicher Flüssigkeiten gar nicht vorkommt. Die scheinbare Struktur ist eine Folge davon, dass die Lichtbrechung in den verschiedenen Richtungen eine verschiedene ist. Hauptsächlich treten zwei Erscheinungen auf, welche verschiedenen Lagen der Tropfen entsprechen. Die eine, die sogen. erste Hauptlage, zeigt einen centralen dunklen Punkt, welcher von einem grauen Hof umgeben ist. In dünnen Präparaten orientieren sich die Tropfen meist in der zweiten Hauptlage, sie gleichen durch-

Figura A.2. Cópia da página 951 da revista alemã *Zeitschrift Für Elektrochemie* de 1905. Aqui, há referências à Lehmann como cientista excepcional e à Reinitzer, ambos envolvidos com o trabalho nos CL's.*†

Fonte: Z. Elektrochem, 11, 951 (1905) [A.4].

* O termo cientista excepcional é oriundo da expressão alemã *Herr Geheimrat*.

† Do alemão *Flüssigen Kristalle*, temos cristais líquidos.

Otto Lehmann sempre partilhou os mesmos gostos e paixão do pai (Franz Xavier Lehmann) pelo microscópio, que futuramente seria o equipamento de porta principal para a descoberta dos CL's.

Nos anos de 1854 e 1855, Rudolf Virchow, físico europeu erudito, o alemão Carl von Mettenheimer, oftalmologista, trabalharam com a mielina [A.5].[‡] Virchow relatou seus resultados em suas anotações e Mettenheimer mostrou suas observações em uma publicação científica [A.6]. Para Otto Lehmann, mais tarde, ficou perfeitamente claro que eles observaram um CL pela primeira vez, os liotrópicos (chamados atualmente).

Se hoje os microscópios de polarização estão em um padrão de tecnologia bastante elevado, se deve ao fato de que O. Lehmann estudou muito por meio deles em suas análises, incrementando-os em qualidade num intervalo curto de tempo. A descoberta dos CL's viria a ser totalmente relacionada com esse fato. Nesse período, Lehmann era um cientista que tinha bastante prática e experiência profissional com a cristalografia e com microscópios, e por esse motivo, F. Reinitzer o contatou, para com a colaboração de Lehmann aderir mais informações sobre o comportamento óptico das amostras em estudo.[§] Acredita-se que as primeiras observações de Lehmann foram feitas nas amostras de Reinitzer, nos anos de 1888 e 1889, com o microscópio (dado pelo seu pai) mostrado na Figura A.3 [A.2].

A primeira vez que Reinitzer contatou Lehmann foi no dia 14 de Março de 1888. Reinitzer discutia como tema principal a atividade óptica do material analisado, enquanto Lehmann aumentava seu interesse pelo assunto. Em meio a esta discussão, eles observaram as fases do material, em várias temperaturas como mostra uma das fotos originais na Figura A.4. Enquanto Reinitzer descrevia um fenômeno provido de cristais, relatava gotas aparecendo na amostra “fundida”. Aproximadamente um ano e meio se passou até que Lehmann ocupou o posto de físico experimental em Karlsruhe, no lugar de Heinrich Hertz. Em 20 de Agosto do ano seguinte, Lehmann retoma as cartas à Reinitzer informando-o que possuía novos resultados, ressaltando que seria de muito interesse aos físicos que existissem cristais com uma certa suavidade de modo que era plausível também dizer que eram muito semelhantes à líquidos. Dias mais tarde, Reinitzer também diz ter observado esta dualidade nos materiais. Neste momento da história então se confirma a descoberta dos CL's, em uma ajuda mútua entre Otto Lehmann e Friedrich Reinitzer [A.2].

[‡] Mielina é uma substância lipídica que rodeia algumas fibras nervosas.

[§] F. Reinitzer era um botânico do *Istitute for Plant Physiology* da universidade da Alemanha em Praga.

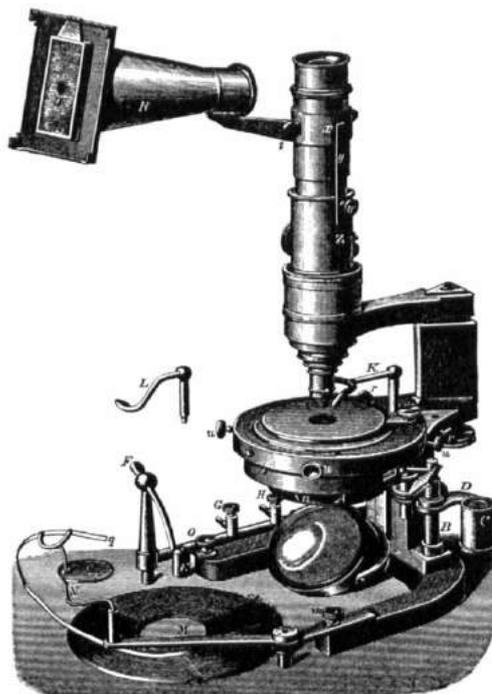


Figura A.3. Representação esquemática do microscópio de Merz. Acredita-se que este foi o microscópio utilizado na exploração inicial do CL.

Fonte: Kelker, H. & Knoll, P. M. [A.2].

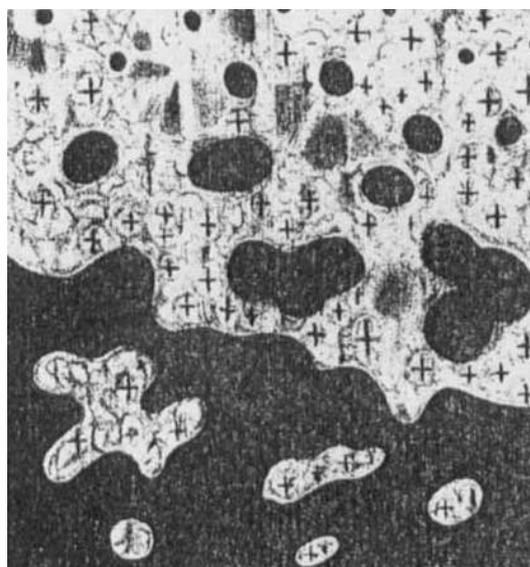


Figura A.4. Foto representando a micrografia feita por Lehmann enviada para Reinitzer no dia 04 de Abril de 1888.

Fonte: Lehmann, O. [A.7].

SEGUNDA FASE

A primeira parte foi relatada como sendo o período da metade do século 19 até seus anos finais, quando os CL's foram descobertos. Já a segunda fase será distinguida pelo seu poderoso desenvolvimento relacionado até os meados da década de 1920. Tais anos foram marcados pela forte descrição do caráter e por uma boa consolidação dos trabalhos teóricos

dos CL's, dos quais muitos foram apresentados em monografias e dissertações. Neste período, vários cientistas marcaram a época. Entre estes trabalhos incríveis, estão a monografia de O. Lehmann em 1904 e um de seus últimos artigos em 1922 [A.8,A.9], as monografias Rudolf Schenck [A.10] e de Daniel Vorländer [A.11], e outros grandes trabalhos teóricos envolvendo nomes como Emil Bose [A.12], Max Born [A.13], Felix Stumpf [A.14], Georges Friedel [A.15] e novamente D. Vorländer [A.16], além de vários outros.** Muitos destes trabalhos foram produzidos pela combinação das propriedades da anisotropia com a fluidez dos CL's.

Embora os CL's disputassem grande interesse naquela época, houve também quem discordasse de algumas teorias, tal como Gustav Tammann, que acreditava que os CL's eram suspensões coloidais [A.17]. Otto Wiener desenvolveu uma teoria óptica para os CL's em forma de bastão e para os lamelares [A.18], e Emil Bose, já citado no parágrafo anterior com suas pesquisas entre 1907 e 1909, forneceu grandes contribuições teóricas das quais procederam trabalhos teóricos e experimentais.

Após o passo de confirmação de F. Reinitzer sobre a descoberta dos CL's, Lehmann decidiu seguir firme nas pesquisas dos CL's, tanto que acabou levando adiante essa mensagem dos trabalhos desenvolvidos para outros países da Europa. É bem provável que Lehmann tenha incentivado as pesquisas se iniciarem na França por meio de uma aula, numa conferência chamada *Les Cristaux Liquides* em 1909, na cidade de Paris [A.19], e que também foi ministrada na Suíça, em Geneve [A.20].†† ‡‡

Ainda na segunda fase houve a necessidade de se desenvolver a teoria das forças intermoleculares nos CL's, e M. Born deu um passo importante para isso acontecer por meio do momento de dipolo molecular [A.21]§§. Carl Wilhelm Oseen fez um belo trabalho [A.22], sabiamente usando as simetrias nas suas observações, em que é introduzido pela primeira vez as constantes elásticas da teoria de Frank proposta mais tarde, mesmo sem conhecimento rigoroso sobre a natureza da intermolecular dos CL's (observe os escritos de Oseen nas Figuras A.5 e A.6). A teoria da identidade dos CL's foi aceita sem muitos questionamentos e esta auxiliou em demorado a concepção estrutural das moléculas, visto que ela diz que as moléculas são idênticas em qualquer fase.

Com relação à nomenclatura dos CL's, os primeiros termos especificando as fases vieram a surgir com G. Friedel em um artigo publicado em 1922 [A.15], nomeando as fases

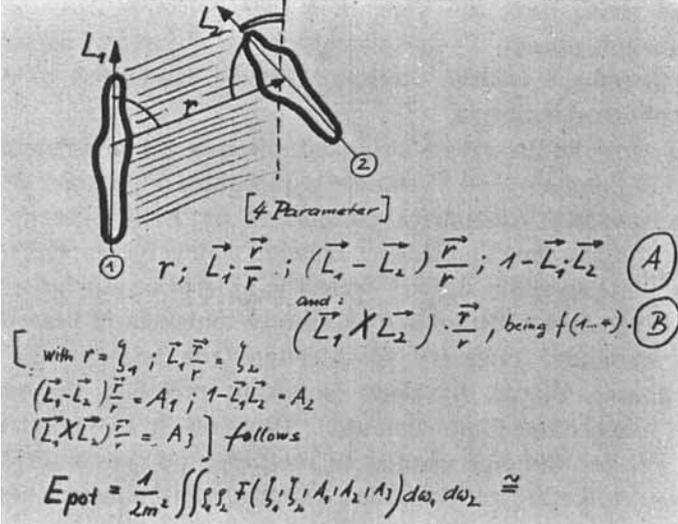
** G. Friedel ficou muito conhecido na época pela teoria das redes de Bravais, que é um dos tipos fundamentais de rede na teoria da estrutura cristalina.

†† A conferência, que foi nomeada enquanto ocorria, foi realizada no edifício Sorbonne em 16 de Abril de 1909.

‡‡ A conferência em Geneve ocorreu um mês depois da conferência em Paris, no dia 22 de Maio de 1909.

§§ Este artigo foi publicado em 22 de Junho de 1916 fornecendo uma das primeiras teorias intermoleculares.

nemática, esmética e colestérica. Tal classificação foi um tanto desprezada por Lehmann e Vorländer em reconhecer as diferenças entre as fases. Essas confusões nos nomes ocorreram porque da parte de Friedel, acreditava-se que os CL's não eram nem cristais e nem líquidos. Ele descreveu os estados com termos mesomórficos e os estados intermediários com termos de mesofases, assim, sempre enquadrava em um mesógeno os materiais que possuem mesofases. Friedel implementou tais nomes por causa de seu conhecimentos em língua grega. Assim, a palavra esmético significa sabão e nemático deriva da palavra fio [A.23].



[4 Parameter]

(A) $r; \vec{L}_1 \cdot \frac{\vec{r}}{r}; (\vec{L}_1 - \vec{L}_2) \cdot \frac{\vec{r}}{r}; 1 - \vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2$

and:

(B) $(\vec{L}_1 \times \vec{L}_2) \cdot \frac{\vec{r}}{r}$, being $f(1-\epsilon)$.

[with $r = \begin{cases} r_1 \\ r_2 \end{cases}; \vec{L}_1 \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \begin{cases} b_1 \\ b_2 \end{cases}$
 $(\vec{L}_1 - \vec{L}_2) \cdot \frac{\vec{r}}{r} = A_1; 1 - \vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2 = A_2$
 $(\vec{L}_1 \times \vec{L}_2) \cdot \frac{\vec{r}}{r} = A_3$] follows

$$E_{pot} = \frac{1}{2m^2} \iint \rho_1 \rho_2 F(b_1, b_2, A_1, A_2, A_3) d\omega_1 d\omega_2 \approx$$

$$\approx \frac{1}{2m^2} \iint \rho_1 \rho_2 Q(b_1, b_2) d\omega_1 d\omega_2 +$$

$$\frac{1}{2m^2} \int \rho^2 \left\{ K_1 \vec{L} \text{rot} \vec{L} + K_{11} (\vec{L} \text{rot} \vec{L})^2 + \right.$$

$$+ K_{22} \cdot (\text{div} \vec{L})^2 + K_{33} [(\vec{L} \nabla) \vec{L}]^2 +$$

$$\left. + 2 K_{12} \text{div} \vec{L} \vec{L} \text{rot} \vec{L} \right\} d\omega$$

[if $E_{pot} = f(\text{A}) : K_1, K_{12} = 0$]

— and $K_{ii} = f(T)$ —

Figura A.5 e Figura A.6. Trecho da monografia de C. W. Oseen em que ele desenvolve a energia potencial elástica de um CL.

Fonte: Oseen, C. W. [A.22].

Retornando à Lehmann, ele fez sua carreira levando a teoria dos CL's para fora da Alemanha até sua morte em 1922, aos 70 anos. No dia 17 de Junho deste ano ele veio a falecer em Karlsruhe. Os dois últimos trabalhos dele foram um resumo que foi colocado no *Abde-*

rhalden's Handbook, livro de métodos biológicos [A.24] e um artigo que foi submetido nove dias antes da sua morte na revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie*.

TERCEIRA FASE

Denominado aqui de terceira fase, ela está classificada na literatura como sendo entre os anos de 1925 até os anos de 1960 [A.23]. Sem dúvidas, os quinze primeiros anos desta época foram marcados pelo grande empenho do grupo de pesquisas de Vorländer e seus numerosos trabalhos produzindo diversos compostos que formavam as fases de um CL. Em 1937 mais de dois mil compostos líquido cristalinos haviam sido sintetizados pelo grupo no instituto em que trabalhavam, dos quais muitos foram usados por muito tempo depois [A.25]. Curiosamente, Vorländer tinha o costume de armazenar seus compostos em tubos de vidros selados, e usualmente os guardavam em caixas de cigarros um tanto exóticas. Collings relata também em seu livro [A.6] que entre os anos de 1901 e 1934 o grupo de trabalho de Vorländer produziu aproximadamente 80 teses de doutorado. Embora tantos trabalhos foram bem sucedidos, ainda existiam incertezas sobre algumas questões, como por exemplo, o que se ocorria nas transições de fase.

A terceira fase também foi marcada pelo simpósio que reuniu as diversas autoridades em CL's da época. O encontro foi denominado como a *Faraday Society* e ocorreu em Londres no ano de 1933 tendo vinte e quatro artigos apresentados. Tudo o que os estudiosos daquele tempo queriam era encontrar o “elixir” dos fluidos complexos, ou em outras palavras, as relações entre a estrutura molecular e as propriedades dos CL's. Este encontro trouxe nomes que marcaram a história dos CL's com os seus respectivos trabalhos, como o russo Vsevolod Konstantinovich Frederiks (vulgo Fréedericksz) e Valentina Vasilevna Zolina [A.26], Leonard Ornstein e Wilhelm Kast [A.27] (complementaram os argumentos de Bose [A.12]), que usaram campo magnético e trabalharam a orientação de líquidos anisotrópicos, Hans Zocher [A.28], que estudou o efeito do campo magnético em nemáticos, entre outros.***

Um último nome que pode ser citado que estava presente na *Faraday Society* é de Carl Wilhelm Oseen, que já em 1933 havia trabalhado por 12 anos com fluidos anisotrópicos, tinha publicado 20 artigos e escrito uma monografia em 1929. Ao apresentar seu trabalho [A.29], ele fez com que a teoria proposta por Bose entre 1907 e 1909 [A.12] ficasse sombreada de dúvidas. Bose propôs que as moléculas de CL's se agrupavam em colônias, de em torno de 10^6 moléculas, em que estavam aproximadamente na mesma direção. No entanto, na au-

*** O artigo da referência [A.26] foi complicado de se interpretar os resultados (pg. 146 – *Crystals that flows*).

sência de forças externas a orientação das moléculas em uma colônia era independente da orientação da outra. Essa era a *swarm theory*, proposta por Bose. Era uma boa teoria e explicava algumas propriedades físicas dos nemáticos, mas que nunca foi confirmada. Em 1927, Zocher formulou uma outra teoria, e em 1933 a aplicou em CL's nemáticos sujeitos a campos magnéticos [A.28], fornecendo uma descrição matemática da distorção provinda da força do campo; ele propôs que a fase nemática fosse contínua, isto é, que a orientação das moléculas mudava continuamente no espaço por ações de distorção externa. Essa foi a *distortion theory* e junto com o trabalho de Oseen trouxe a teoria do contínuo nos CL's.

Passado o simpósio de 1933, no final da década, a segunda guerra mundial envolveu grande parte dos países da Europa e fez com que o desenvolvimento científico desacelerasse, fazendo com que os recursos para as pesquisas ficassem mais limitados. Passado a guerra, o primeiro encontro internacional foi o *Faraday Discussion*, em 1958.

Outros trabalhos foram sendo desenvolvidos até o final do terceiro período, e dentre eles o que talvez foi de maior impacto é o trabalho destacado de *Sir* Frederick Charles Frank, que separa a terceira da quarta fase. Este é o trabalho onde aparece as tão chamadas constantes elásticas de Frank.^{†††} Primeiramente Frank compreendeu que o embate entre a *swarm theory* e a *distortion theory* era desnecessário. Era preciso ficar claro sobre a diferença das duas teorias: uma era estatística e a outra era contínua. Estudando com mais clareza o que Oseen havia apresentado [A.29], Frank propôs a teoria da curvatura elástica. Ele criticou o trabalho de Oseen, pois havia compreendido a diferença dos modelos estatísticos e contínuos dos CL's. Para dar início ao seu trabalho, ele seguiu os caminhos parecidos com o de Zocher, porém com uma pequena diferença, uma constante a mais em suas contas. Frank deixa claro que tudo ali era válido apenas para os nemáticos e colesterícos, excluindo os esméticos desta teoria [A.30]. Aqui, ele fornece informações que trouxeram vários interesses posteriores de outros cientistas que vieram na última fase aqui considerada.

QUARTA FASE

A quarta fase é caracterizada por diversos eventos realizados após 1960 e repleto de novas pesquisas que trazem novidades até os dias de hoje. Conferências internacionais vieram proliferando a pesquisa em várias áreas diferentes dos CL's. Em 1965, 1968 e em 1974 houve a Conferência Internacional de Cristais Líquidos na Universidade de Kent, em Ohio; em 1970 aconteceu em Berlin e em 1972 em Estocolmo. O pontapé de partida aqui vem com

^{†††} Frank era nesta época talvez um dos cientistas teóricos mais importantes do mundo.

a teoria de Wilhelm Maier e Alfred, utilizando métodos de campo médio no estado nemático [A.31]. Não somente os nemáticos e colestéricos foram estudados, mas também os esméticos tiveram grandes avanços teóricos e práticos, além de novas fases encontradas [A.32].

Algo que marcou uma revolução muito grande na indústria tecnológica foi a aplicação dos CL's em displays. A partir de 1990, os dispositivos foram sendo desenvolvidos e aperfeiçoados, isto é, a qualidade de brilho, resolução e a qualidade de cores foram itens que ao passar dos anos eram cada vez mais aperfeiçoados. Todavia, não foi somente as aplicações em displays com os nemáticos *supertwisted* que aconteceram, mas também o uso de CL's em forma de discos, os polímeros de CL's, e tantas outras formas de aplicações, que acaba sendo impossível de tratar todas aqui.

Muitos dos trabalhos teóricos desse período vieram a ser de grande impacto, mesmo com problemas cada vez mais desafiadores. Muitos trabalharam com a teoria do contínuo e os métodos de campo médio em mecânica estatística. Os mais notáveis foram os trabalhos de Pierre-Gilles de Gennes que, entre vários outros, trabalhou na teoria de Landau-de Gennes da transição de fase além de fornecer contribuições sobre os polímeros em uma interface [A.33], William McMillan, trabalhando com a transição nemático-esmético A [A.34], Geoffrey Luckhurst, que fez a extensão da teoria de Maier-Saupe [A.35], e o de Subrahmanyam Chandrasekhar, que trabalhou com teoria estatística do parâmetro de ordem em nemáticos [A.36]. É muito comum os livros de CL's trazerem bastante informações sobre essa época e os trabalhos desenvolvidos nos últimos anos.

Houve também quem começou a trabalhar com simulação computacional. Uma simulação em CL's tinha o objetivo de prever o comportamento das fases dos compostos de uma dada estrutura molecular, isto é, desenvolver a dinâmica molecular. Esta área veio a cooperar fortemente com as pesquisas porque o desenvolvimento teórico manava problemas cada vez mais complicados de se solucionarem analiticamente. O método numérico acabou sendo explorado justamente por fornecer resultados que eram previstos e confirmados experimentalmente, e também porque o computador evoluiu cada vez mais em sua potência de trabalho. Assim, a computação mostrou ser extremamente útil para fornecer resultados relacionados com a deformação da estrutura molecular e os estados de menor energia.

Claramente, as maiores autoridades dos CL's estão espalhadas pelo mundo inteiro, mas, aqui vale separar um parágrafo para relatar a história dos CL's na Universidade Estadual de Maringá. O grupo teve início de formação na década de 1980, e desde lá, muito já tem sido feito, tanto com os CL's liotrópicos quanto com os termotrópicos. Mais especificamente, é gratificante mencionar o nome do professor doutor Luiz Roberto Evangelista que durante 25

anos de carreira, vem dedicando seu trabalho nas linhas de pesquisa em transições de fase e fenômenos críticos, propriedades elásticas, e efeitos de superfície em CL's, e que teve oportunidade de atuar em mais de 160 artigos científicos. Dentre vários alunos de mestrado, dois serão aqui notados. São eles o professor doutor Rafael Soares Zola e o professor doutor Roldolfo Teixeira de Souza. Arduamente, ambos veem lecionando e orientando alunos de mestrado e doutorado, e esta dissertação, em particular, está vinculada com simulações computacionais em CL's colestéricos por meio do método de Monte Carlo e análise experimental da transição de fase isotrópica-colestérica.

Resumidamente, esta última fase trás os maiores avanços teóricos, experimentais e tecnológicos dos CL's, crescendo cada vez mais as áreas de pesquisas em torno do mundo inteiro, fazendo com que cientistas em vários países venham trabalhando em cooperação uns com os outros.

Apesar de ter sido relatado diversos pontos peculiares na história dos CL's, tudo foi dito brevemente. Muitas coisas vieram a ocorrer na história deste campo de pesquisa em um curto intervalo de tempo [A.23]. Há muitos trabalhos fantásticos que aprofundam de uma maneira sem igual todo o desenvolvimento desta área da ciência, como por exemplo o livro *Fluidos Fora da Lei*, de Timothy Sluckin [A.37], ou também o livro *Crystals that Flow*, que trás em si vários artigos clássicos relacionados à história dos CL's, de Timothy J. Sluckin, novamente, em parceria com David Dunmur e Horst Stegemeyer [A.38].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – APÊNDICE A

- [A.1] Kelker, H. & Hatz, R.. *Handbook of liquid crystals* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Deerfield Beach – Flórida, 1980).
- [A.2] Kelker, H. & Knoll, P. M. Some pictures of the history of liquid crystals. *Liq. Cryst.* **5**, 19 (1989).
- [A.3] Gray, G. W. “Chapter I: Introduction and Historical Development Introduction and Historical Development”, em *Handbook of liquid crystals, Vol. 1: Fundamentals* (Wiley – Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1998).
- [A.4] XIIth Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie am 1.– 4. Juni zu Karlsruhe. *Z. Elektrochem*, **11**, 529, 951 (1905).
- [A.5] Virchow, R. *Virchows Arch A*, **6**, 571 (1953).
- [A.6] Collings, P. J. *Liquid Crystals – Nature’s Delicate Phase of Matter* (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- [A.7] Lehmann, O. On flowing crystals. *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 – 472 (1889).
- [A.8] Lehmann, O. *Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen* (Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1904); 264 páginas.
- [A.9] Lehmann, O. “Methoden zur Darstellung und Untersuchung flüssiger Kristalle”, em E. Abderhalden’s *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden* (Seção IIIA, Berlin – Wien, 1922); 123 – 352.
- [A.10] Schenck, R. *Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle* (Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1905); 159 páginas.
- [A.11] Vorländer, D. *Kristallinisch flüssige Substanzen* (Enke, Stuttgart, 1908).
- [A.12] Bose, E. Für und wider die Emulsionsnatur der kristallinen Flüssigkeiten. *Phys. Z.* **8**, 513 (1907); Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten. *Phys. Z.* **9**, 708 (1908); **10**, 230 (1909)*; Über Viskositätsanomalien anisotroper Flüssigkeiten im hydraulischen Strömungszustande (Ein Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der kristallinen Flüssigkeiten), *Phys. Z.* **10**, 32 – 86 (1909); Bose, E. & Conrat, F. Über die Viskositätsanomalien beim Klärpunkt sogenannter kristalliner Flüssigkeiten, *Phys. Z.* **9**, 169 – 173 (1908);
- [A.13] Born, M. *Sitzber. Preuss. Akad.* **25**, 5 (1916)*.
- [A.14] Stumpf, F. Doppelbrechung und optische Aktivität flüssigkristalliner Substanzen. *Jahrb. Radioakt.* **15**, 1 (1918).
- [A.15] Friedel, G. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys.-Paris*, **18**, 273 (1922).

- [A.16] Vorländer, D. *Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten* (Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Leipzig, 1924); 90 páginas.
- [A.17] Tammann, G. Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle. *Ann. Phys.* **3**, 524 – 530 (1901).
- [A.18] Wiener, O. Zur Theorie der Stäbchendoppelbrechung. *Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss., Math.-physik.* **61**, 113 (1909).
- [A.19] Lehmann, O. Les cristaux liquides. *J. Phys. Theor. Appl.* **8**, 713-735 (1909).
- [A.20] Lehmann, O. Cristaux liquides et modèles moléculaires. *Archives des sciences physiques et naturelles*, XXVIII (Geneva); 205 – 226.
- [A.21] Born, M. Versuch einer Theorie der flüssigen Kristalle und des elektrischen Kerr-Effekts in Flüssigkeiten. *Sitzber. K. Preuss. Aka.* **30**, 614 – 650 (1916).
- [A.22] Oseen, C. W. Die anisotropen Flüssigkeiten, Tatsachen und Theorien. *Fort. Chem.* **20** (Bornträger, Berlin, 1929).
- [A.23] Kelker, H. History of Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 1 – 48 (1973).
- [A.24] Lehmann, O. “Methoden zur Darstellung und Untersuchung flüssiger Kristalle” em *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden* (Urban & Schwarzenberg, Berlin – Wien, 1922); 123 – 352.
- [A.25] Sluckin, T. J., Dunmur, D. A. & Stegemeyer, H. “The Inter-War Period: Anisotropic Liquids or Mesomorphic Phases?”, em *Crystals that flow – Classic Papers from the History of Liquid Crystals* (Liquid Crystals Series Taylor & Francis, London, 2004).
- [A.26] Fréedericksz, V. & Zolina, V. Forces causing the orientation of an anisotropic liquid. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 – 930 (1933).
- [A.27] Ornstein, L. S. & Kast, W. New arguments for the swarm theory of liquid crystals. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 930 – 944 (1933).
- [A.28] Zocher, H. The effect of a magnetic field on the nematic state. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945 – 957 (1933).
- [A.29] Oseen, C. W. The theory of liquid crystals. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 – 899 (1933).
- [A.30] Frank, F. C. I Liquid Crystal. On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 – 28 (1958).
- [A.31] Maier, W., & Saupe, A. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes. *Z. Naturforsch. A*, **13**, 564 – 566 (1958); Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. *Z. Naturforsch. A*, **14**, 882 – 889 (1959); Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. *Z. Naturforsch. A*, **15**, 287 – 292 (1960).

- [A.32] Fukuda, A., Takanishi, Y., Isozaki, T., Ishikawa, K. & Takezoe, H. Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.*, **4**, 997 – 1016 (1994).
- [A.33] de Gennes, P. G. Polymers at an interface; a simplified view. *Adv. Colloid. Interfac.* **27**, 189 – 209 (1987).
- [A.34] McMillan, W. L. Measurement of Smectic-A-Phase Order-Parameter Fluctuations near a Second-Order Smectic-A – Nematic-Phase Transition. *Phys. Rev. A*, **7**, 1419 (1973).
- [A.35] Luckhurst, G. R., & Zannoni, C. “Why is the Maier–Saupe theory of nematic liquid crystals so successful?” em *Letters to nature*, Nature **267**, 412 – 414 (1977).
- [A.36] Chandrasekhar, S., & Madhusudana, N. V. Statistical theory of orientational order in nematic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10**, 151 – 171 (1970).
- [A.37] Sluckin, T. *Flúidos Fora da Lei – A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia* (IST, Lisboa, 2006).
- [A.38] Sluckin, T. J., Dunmur, D. A. & Stegemeyer, H. *Crystals That Flow – Classic Papers from the History of Liquid Crystals* (Liquid Crystals Series Taylor & Francis, London, 2004).

* Nestas referências o nome do trabalho não foi encontrado.

Apêndice B

Demonstração do Potencial de Interação entre Pares

O cristal líquido (CL) é caracterizado pelo conjunto de diretores em uma rede espacial fixada. A discretização escolhida conserva a simetria nemática, em que \vec{n} e $-\vec{n}$ possuem propriedades físicas equivalentes. A obtenção dos potenciais são baseadas na energia livre de Frank (equação (3.10)) que agrega as três constantes elásticas provenientes do tipo de torção na amostra. O modelo de interação entre os pares é construído de tal maneira que reproduz aproximadamente a densidade de energia elástica livre. Todas as referências para a obtenção deste resultado serão citadas ao mesmo tempo aqui, [B.1-B.6], de modo que o texto possa ter fluidez nas ideias unindo comentários em trabalhos separados, e também que seja evitado citações repetidas dos mesmos artigos.

O modelo GH já explicado no capítulo 3 será o ponto de partida deste apêndice para a discretização da energia livre de Frank. A equação (3.29) fornece a interação entre dois diretores vizinhos dada por

$$E_{jk} = l_{22}[1 - b_{jk}^2] + (l_{11} - l_{22})[a_j^2 + a_k^2 - 2a_j a_k b_{jk}] + \frac{1}{2}(l_{33} - l_{11})[a_j^2 + a_k^2][1 - b_{jk}^2], \quad (\text{B.1})$$

em que as constantes l_{ii} são proporcionais às constantes K_{ii}^* , e também os termos $a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{r}$, $a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{r}$, e $b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$ são os invariantes escalares. Esta expressão pode ser ajustada reagrupando as potências dos invariantes obtendo

$$E_{jk} = l_{22} + \left(\frac{l_{11}}{2} - l_{22} + \frac{l_{33}}{2} \right) [a_j^2 + a_k^2] - l_{22} b_{jk}^2 - 2(l_{11} - l_{22}) a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{2}(l_{33} - l_{11}) [a_j^2 + a_k^2] b_{jk}^2.$$

Tanto os primeiro e segundo polinômios de Legendre em x , por exemplo, são proporcionais à x e x^2 , respectivamente. Assim, este último resultado pode ser reescrito em termos dos polinômios de Legendre a menos de uma constante como

$$E_{jk} = \lambda [P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left[a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(b_{jk}) + \rho [P_2(a_j) + P_2(a_k)] P_2(b_{jk}). \quad (\text{B.2})$$

As constantes l_{ii} foram incrementadas nos termos coeficientes λ , μ , ν e ρ . Já que estas constantes são dependentes das constantes elásticas K_{ii} .

Atentos agora para a densidade de energia no nemático,

$$\Psi = fA^2 = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 + K_{33} (\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 \right]. \quad (\text{B.3})$$

O fator A^2 multiplica a expressão da energia livre de modo que Ψ seja uma energia livre com termos adimensionais nas derivadas em x_α , pois A faz o papel de um comprimento arbitrário. Usar a notação de somatória para os vetores pode ser vantajosa para os passos mais adiante. Assim,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = \sum_\alpha \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_\alpha},$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = \sum_\alpha n_\alpha (\vec{\nabla} \times \vec{n})_\alpha = \sum_\alpha n_\alpha \sum_{\beta, \gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\beta} = n_1 \left(\frac{\partial n_3}{\partial x_2} - \frac{\partial n_2}{\partial x_3} \right) + n_2 \left(\frac{\partial n_1}{\partial x_3} - \frac{\partial n_3}{\partial x_1} \right) + n_3 \left(\frac{\partial n_2}{\partial x_1} - \frac{\partial n_1}{\partial x_2} \right),$$

em que os índices gregos vão de 1 a 3, representando as componentes do sistema de coordenadas, e $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ é o tensor Levi-Civita. O terceiro termo é melhor visualizado quando escrito em forma matricial, isto é,

$$\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = \begin{vmatrix} \hat{e}_1 & \hat{e}_2 & \hat{e}_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \\ (\vec{\nabla} \times \vec{n})_1 & (\vec{\nabla} \times \vec{n})_2 & (\vec{\nabla} \times \vec{n})_3 \end{vmatrix}.$$

O diretor é definido como $\vec{n} = n_1 \hat{e}_1 + n_2 \hat{e}_2 + n_3 \hat{e}_3$, mas para encontrar a relação da equação (B.2) com a discretização de (B.3) o diretor pode ser definido na referência do laboratório como $\vec{n} = \hat{e}_3$ sem perda de generalidade. Por consequência direta, sendo $n_1 = n_2 = 0$, os três termos acima podem ser simplificados em

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = \frac{\partial n_1}{\partial x_1} + \frac{\partial n_2}{\partial x_2} + \frac{\partial n_3}{\partial x_3},$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = \frac{\partial n_2}{\partial x_1} - \frac{\partial n_1}{\partial x_2},$$

e

$$\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = - \left(\frac{\partial n_1}{\partial x_3} - \frac{\partial n_3}{\partial x_1} \right) \hat{e}_1 - \left(\frac{\partial n_3}{\partial x_2} - \frac{\partial n_2}{\partial x_3} \right) \hat{e}_2.$$

Note que os valores de n_1 e n_2 são substituídos somente no diretor, e não em sua derivada porque o interesse está nas variações espaciais do diretor e por isso os termos nas derivadas não são nulos. Em suma, a componente pode até ser nula, mas sua derivada não é necessariamente. Portanto,

$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 = \left(\frac{\partial n_1}{\partial x_1} + \frac{\partial n_2}{\partial x_2} + \frac{\partial n_3}{\partial x_3} \right)^2,$$

$$\left(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right)^2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial x_1} - \frac{\partial n_1}{\partial x_2}\right)^2$$

e

$$\left(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right)^2 = \left(\frac{\partial n_1}{\partial x_3} - \frac{\partial n_3}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_3}{\partial x_2} - \frac{\partial n_2}{\partial x_3}\right)^2.$$

Agora, a equação (B.3) é simplificada em

$$\Psi = \frac{1}{2} \left[K_{11} \left(\frac{\partial n_3}{\partial x_3}\right)^2 + K_{22} \left(\frac{\partial n_2}{\partial x_1} - \frac{\partial n_1}{\partial x_2}\right)^2 + K_{33} \left(\left(\frac{\partial n_1}{\partial x_3} - \frac{\partial n_3}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_3}{\partial x_2} - \frac{\partial n_2}{\partial x_3}\right)^2 \right) \right]. \quad (\text{B.4})$$

Considere agora dois pontos na rede localizando os diretores \vec{n}_j e \vec{n}_k , em \vec{x}_j e \vec{x}_k , respectivamente, de modo que o versor que os ligue seja definido por

$$\vec{m} = \frac{\vec{x}_j - \vec{x}_k}{|\vec{x}_j - \vec{x}_k|}.$$

Além da definição de $\vec{n}_j = (0,0,1)$, considerem também $\vec{n}_k = (\xi, \eta, \zeta)$, com $\xi \approx 0$, $\eta \approx 0$, e $\zeta \approx 1$ aproximadamente, de tal maneira que $\xi \gg |1 - \zeta|$ e $\eta \gg |1 - \zeta|$. Estas últimas considerações mantêm a premissa de que o diretor assuma pequenas variações no meio nemático. Portanto, a variação espacial de uma componente γ do diretor em relação à uma direção β é dado por

$$\frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\beta} \simeq \begin{cases} (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_\gamma & \text{se } \vec{m} = \hat{e}_\beta \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (\text{B.5})$$

Daqui, as deformações podem então ser ligadas pelo vetor \vec{m} nos eixos \hat{e}_1 , \hat{e}_2 ou \hat{e}_3 . Tal como mostra a Figura B.1.

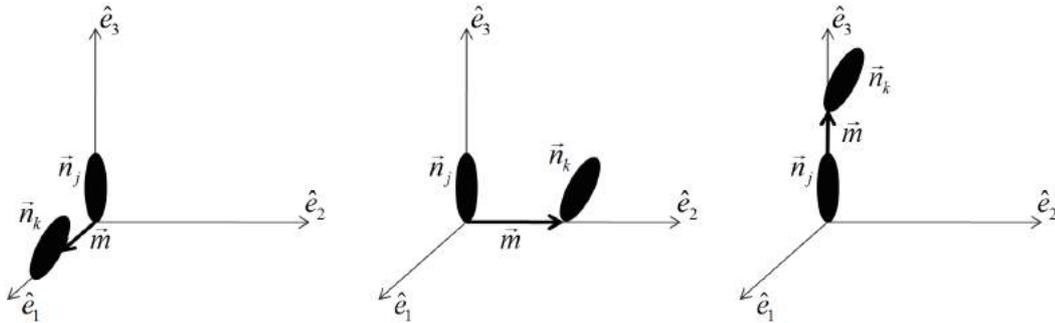


Figura B.1. Esquematização extrapolada das pequenas deformações entre os diretores vizinhos. Em cada caso, o vetor que une os diretores está apontado para um único eixo do sistema de coordenadas.

A Tabela B.1 traz consigo os resultados dos casos possíveis de deformação da Figura B.1. Na parte superior da tabela, estão tratados os termos da equação (B.5) para as três situações que \vec{m} pode assumir e respectivamente como cada termo quadrático da equação (B.3) contribui. Já na parte inferior, estão os resultados da densidade de energia a menos de um fator 2, resultante das pequenas deformações.

	$\vec{\nu} \cdot \vec{n}$	$\vec{n} \cdot (\vec{\nu} \times \vec{n})$	$\vec{n} \times (\vec{\nu} \times \vec{n})$
	$\frac{\partial n_1}{\partial x_1} + \frac{\partial n_2}{\partial x_2} + \frac{\partial n_3}{\partial x_3}$	$\frac{\partial n_2}{\partial x_1} - \frac{\partial n_1}{\partial x_2}$	$-\left(\frac{\partial n_1}{\partial x_3} - \frac{\partial n_3}{\partial x_1}\right)\hat{e}_1 - \left(\frac{\partial n_3}{\partial x_2} - \frac{\partial n_2}{\partial x_3}\right)\hat{e}_2$
$\frac{\partial n_\gamma}{\partial x_1} \simeq \begin{cases} (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_\gamma & \text{se } \vec{m} = \hat{e}_1 \\ 0 & \text{se } \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_2} \text{ ou } \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_3} \end{cases}$	$\frac{\partial n_1}{\partial x_1} \simeq (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_1$	$\frac{\partial n_2}{\partial x_1} \simeq (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_2$	$\frac{\partial n_3}{\partial x_1} \hat{e}_1 \simeq (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_3 \hat{e}_1$
$\frac{\partial n_\gamma}{\partial x_2} \simeq \begin{cases} (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_\gamma & \text{se } \vec{m} = \hat{e}_2 \\ 0 & \text{se } \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_1} \text{ ou } \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_3} \end{cases}$	$\frac{\partial n_2}{\partial x_2} \simeq (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_2$	$-\frac{\partial n_1}{\partial x_2} \simeq -(\vec{n}_k - \vec{n}_j)_1$	$-\frac{\partial n_3}{\partial x_2} \hat{e}_2 \simeq -(\vec{n}_k - \vec{n}_j)_3 \hat{e}_2$
$\frac{\partial n_\gamma}{\partial x_3} \simeq \begin{cases} (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_\gamma & \text{se } \vec{m} = \hat{e}_3 \\ 0 & \text{se } \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_1} \text{ ou } \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_2} \end{cases}$	$\frac{\partial n_3}{\partial x_3} \simeq (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_3$	0	$-\frac{\partial n_1}{\partial x_3} \hat{e}_1 + \frac{\partial n_2}{\partial x_3} \hat{e}_2$ $\simeq -(\vec{n}_k - \vec{n}_j)_1 \hat{e}_1 + (\vec{n}_k - \vec{n}_j)_2 \hat{e}_2$

	$\vec{\nu} \cdot \vec{n}$	$\vec{n} \cdot (\vec{\nu} \times \vec{n})$	$\vec{n} \times (\vec{\nu} \times \vec{n})$	2Ψ
$\vec{m} = \hat{e}_1$	ξ	η	$(\zeta - 1)\hat{e}_1$	$K_{11}\xi^2 + K_{22}\eta^2 + K_{33}(1 - \zeta)^2 = K_{11}\xi^2 + K_{22}\eta^2$
$\vec{m} = \hat{e}_2$	η	$-\xi$	$-(\zeta - 1)\hat{e}_2$	$K_{11}\eta^2 + K_{22}\xi^2 + K_{33}(1 - \zeta)^2 = K_{11}\eta^2 + K_{22}\xi^2$
$\vec{m} = \hat{e}_3$	$(\zeta - 1)$	0	$-\xi\hat{e}_1 + \eta\hat{e}_2$	$K_{11}(1 - \zeta)^2 + K_{33}(\xi^2 + \eta^2) = K_{33}(\xi^2 + \eta^2)$

Tabela B.1. Tabela contendo todas as deformações possíveis para os casos apresentados na energia livre de Frank. Note que na tabela de baixo o termo $(1 - \zeta)^2$ na energia não sobrevive porque $1 - \zeta$ é um valor muito pequeno, e o seu quadrado é menor ainda. Rigorosamente falando, ξ e η são muito maiores que $1 - \zeta$ e seus quadrados darão contribuições muito maiores que $(1 - \zeta)^2$.

As pequenas deformações consideradas geraram estes resultados provenientes da energia livre de Frank. Agora, é necessário obter o análogo para a interação entre os pares de diretores dado pela expressão (B.2). Somente por conveniência, a troca de notação trará

$$\Phi_{jk} = \lambda [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] + \mu \left[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k \mathbf{b}_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(\mathbf{b}_{jk}) + \rho [P_2(\mathbf{a}_j) + P_2(\mathbf{a}_k)] P_2(\mathbf{b}_{jk}), \quad (\text{B.6})$$

com os invariantes escalares dados por

$$\mathbf{a}_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s},$$

$$\mathbf{a}_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s},$$

$$\mathbf{b}_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$$

e o vetor unitário da rede sendo

$$\vec{s} = \frac{\vec{x}_j - \vec{x}_k}{|\vec{x}_j - \vec{x}_k|}.$$

Novamente, considerando os mesmos casos em que $\vec{n}_j = (0, 0, 1)$ e $\vec{n}_k = (\xi, \eta, \zeta)$, com $\xi \approx 0$, $\eta \approx 0$ e $\zeta \approx 1$ aproximadamente, de tal maneira que $\xi \gg |1 - \zeta|$ e $\eta \gg |1 - \zeta|$, e \vec{s} podendo as-

sumir as direções \hat{e}_1 , \hat{e}_2 ou \hat{e}_3 , similar à \vec{m} na Figura B.1, é possível encontrar outra tabela (Tabela B.2) com outros resultados.ⁱ

	$\mathbf{a}_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s}$	$\mathbf{a}_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s}$	$\mathbf{b}_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$	$\Phi - \Phi_0$
$\vec{s} = \hat{e}_1$	0	ξ	ζ	$\lambda[P_2(0) + P_2(\xi)] + \mu \left[0\xi\zeta - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(\zeta) + \rho[P_2(0) + P_2(\xi)]P_2(\zeta)$
$\vec{s} = \hat{e}_2$	0	η	ζ	$\lambda[P_2(0) + P_2(\eta)] + \mu \left[0\eta\zeta - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(\zeta) + \rho[P_2(0) + P_2(\eta)]P_2(\zeta)$
$\vec{s} = \hat{e}_3$	1	ζ	ζ	$\lambda[P_2(1) + P_2(\zeta)] + \mu \left[1\zeta\zeta - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(\zeta) + \rho[P_2(0) + P_2(\zeta)]P_2(\zeta)$

	$\Phi - \Phi_0$
$\vec{s} = \hat{e}_1$	$\frac{3}{2} [(\lambda - \nu + 2\rho)\xi^2 + (\rho - \nu)\eta^2] - \rho A$ com $A = \frac{9}{4}\xi^2(\xi^2 + \eta^2)$
$\vec{s} = \hat{e}_2$	$\frac{3}{2} [(\rho - \nu)\xi^2 + (\lambda - \nu + 2\rho)\eta^2] - \rho B$ com $B = \frac{9}{4}\eta^2(\xi^2 + \eta^2)$
$\vec{s} = \hat{e}_3$	$-\left[\frac{3}{2}(\lambda + \nu) + \mu + \frac{9}{2}\rho \right] (\xi^2 + \eta^2) + \rho C$ com $C = \frac{9}{4}(\xi^2 + \eta^2)^2$

Tabela B.2. Tabela contendo todas as deformações possíveis para os casos apresentados no potencial discretizado. Repare que as expressões são simplificadas em cada caso pelos polinômios de quarto grau A, B e C.

Repare que para o caso em que $\xi = \eta = 0$, os polinômios de quarto grau são nulos e o potencial se resume em uma constante Φ_0 . Isto significa que os dois diretores estão paralelos.

No limite de pequenos deslocamentos angulares, é possível identificar os pares de expressões correspondentes pelas Tabelas B.1 e B.2, para Ψ e $\Phi - \Phi_0$, sendo colocadas em uma terceira tabela (Tabela B.3). É válido lembrar que Ψ não está com dimensão de energia para ser comparado diretamente com $\Phi - \Phi_0$, mas multiplicando-o por \mathcal{A} passa a ser permitido essa conexão.

	$2\Psi\mathcal{A}$	$\frac{2}{3}(\Phi - \Phi_0)$
Caso 1	$\mathcal{A}K_{11}\xi^2 + \mathcal{A}K_{22}\eta^2$	$[(\lambda - \nu + 2\rho)\xi^2 + (\rho - \nu)\eta^2]$
Caso 2	$\mathcal{A}K_{11}\eta^2 + \mathcal{A}K_{22}\xi^2$	$[(\rho - \nu)\xi^2 + (\lambda - \nu + 2\rho)\eta^2]$
Caso 3	$\mathcal{A}K_{33}(\xi^2 + \eta^2)$	$-\left[(\lambda + \nu) + \frac{2}{3}\mu + 3\rho \right] (\xi^2 + \eta^2)$

Tabela B.3. Tabela comparando as energias de interação para pequenos deslocamentos na expressão de Frank e na expressão discretizada.

Embora toda a demonstração tenha sido feita usando um dos diretores fixado, somente com componente em z , o caso geral em que ele aponta para qualquer outra direção

ⁱ Note que os resultados da energia na Tabela B.1 não dependem de ζ , assim, é útil lembrar que $|\vec{n}_k|^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 1$ para usá-la em substituições convenientes eliminando termos do tipo ζ^2 .

também fornecem resultados na energia de interação (tanto na de Frank como na discreta) dependentes somente de ξ e η , chegando aos mesmos resultados.

Analisando os coeficientes de cada polinômio quadrado, é possível encontrar a relação entre as constantes elásticas de Frank (equação (B.3)) e os parâmetros do potencial discretizado (equação (B.6)). Observando que há um tipo de simetria, a análise pelos coeficientes de ξ^2 traz um sistema linear dado pelas relações

$$\begin{cases} AK_{11} = (\lambda - \nu + 2\rho) \\ AK_{22} = (\rho - \nu) \\ AK_{33} = -\left[(\lambda + \nu) + \frac{2}{3}\mu + 3\rho\right] \end{cases}, \quad (\text{B.7})$$

fornecendo três equações e quatro incógnitas. Os quatro parâmetros ao lado direito da igualdade não podem ser independentes um do outro, já que há apenas três constantes elásticas. A solução para este problema é encontrada quando o caso da energia de interação é considerado ser independente da orientação absoluta dos dois diretores paralelos. Este requisito é essencial quando o potencial descreve a interação elástica entre dois diretores, dado pela equação (B.6), já que qualquer desvio da geometria do estado fundamental contribui para a energia elástica. Isso implica em fazer $\mu = -3(\lambda + \rho)$.ⁱⁱ Portanto, usando este argumento no sistema linear em (B.7), é possível encontrar os seguintes resultados:

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{3}A(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}) \\ \mu = 3A(K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{3}A(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \\ \rho = \frac{1}{3}A(K_{11} - K_{33}) \end{cases}. \quad (\text{B.8})$$

Até aqui, as considerações foram feitas para os CL's nemáticos. Porém, algo que é de interesse desta pesquisa é como será a representação deste potencial para os colestéricos. Primeiramente, o potencial para o nemático é um caso particular do potencial dos colestéricos porque os nemáticos matematicamente possuem um passo infinito e vetor de onda nulo. A densidade de energia livre de Frank para um CL colestérico é dada por

$$\Psi_q = fA^2 = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0)^2 + K_{33} (\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 \right]. \quad (\text{B.9})$$

Tal como no caso dos nemáticos, é permitido escolher o diretor apontado apenas na direção z do sistema de referencial usado, sem perda de generalidade. O desenvolvimento da equação (B.9) é idêntico até o momento em que devemos adicionar q_0 e elevar ao quadrado, isto é, a

ⁱⁱ Este argumento, embora não seja muito fácil de perceber, é proveniente das *S-functions* que estão discutidas brevemente mais adiante.

primeira diferença dos resultados já obtidos será na parte inferior da Tabela B.1. Para ficar melhor esclarecido, observe a Tabela B.4.

	$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$	$\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0$	$\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})$	2Ψ
$\vec{m} = \hat{e}_1$	ξ	$\eta + q_0$	$(\zeta - 1)\hat{e}_1$	$K_{11}\xi^2 + K_{22}\eta^2 + 2K_{22}q_0\eta + K_{22}q_0^2$
$\vec{m} = \hat{e}_2$	η	$-\xi + q_0$	$-(\zeta - 1)\hat{e}_2$	$K_{11}\eta^2 + K_{22}\xi^2 + 2K_{22}q_0\xi + K_{22}q_0^2$
$\vec{m} = \hat{e}_3$	$(\zeta - 1)$	$0 + q_0$	$-\xi\hat{e}_1 + \eta\hat{e}_2$	$K_{33}(\xi^2 + \eta^2) + K_{22}q_0^2$

Tabela B.4. Tabela contendo os principais resultados diferentes do modelo dos nemáticos para o modelo dos colestéricos. Estes resultados são obtidos pela densidade de energia livre de Frank para os colestéricos.

Para encontrar o potencial discreto entre os pares de uma região com diretor \vec{n}_j e outra com \vec{n}_k , é necessário saber de quais invariantes escalares o potencial de interação deve depender. Em outras palavras, os invariantes trazem consigo as propriedades de simetria dos CL's e portanto é de se esperar que eles estejam inclusos no potencial. Como já discutido no texto do capítulo 3, para os nemáticos, Φ_{jk} deve ser do tipo $\Phi_{jk}(a_j, a_k, b_{jk})$, mas quando o assunto se trata de colestéricos, Φ_{jk} deve ganhar dependência em c_{jk} , se tornando um potencial do tipo $\Phi_{jk}(a_j, a_k, b_{jk}, c_{jk})$ em que além dos invariantes

$$a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s},$$

$$a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s},$$

e

$$b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k,$$

o invariante de *twist* definido por c_{jk} é tal como segue,

$$c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}).$$

O pontencial pode ser expandido em termos de seus variantes, e neste caso será

$$\Phi_{jk} = \sum_{h,l,m,n} c_{h,l,m,n} a_j^h a_k^l b_{jk}^m c_{jk}^n \quad (\text{B.10})$$

porém, esta mesma expansão pode ser feita em Φ_i (polinômio homogêneo de ordem i dos invariantes escalares) como

$$\Phi_{jk} = \sum_i \Phi_i = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \dots$$

A soma dos índices h, l, m e n devem condizer com a ordem i deste polinômio, ou melhor dizendo, $h + l + m + n = i$. É interessante observar que a expansão da equação (B.10) gera termos no invariante do tipo \underline{a} da forma

$$c_{1,0,0,0} a_j + c_{0,1,0,0} a_k + \dots$$

Os termos desse tipo podem ser reescritos como

$$c_{1,0,0,0}a_j + c_{0,1,0,0}a_k = c_{1,0,0}(a_j + a_k).$$

Agora, o primeiro índice está denotando a potência total do invariante \underline{a} , o segundo índice a potência total do invariante \underline{b} , e o terceiro índice representa a potência do invariante do tipo \underline{c} .

A expansão pode ser representada como

$$\Phi_{jk} = \sum_{h,l,m,n} c_{\{l\},m,n} a_j^h a_k^l b_{jk}^m c_{jk}^n. \quad (\text{B.11})$$

Portanto, o termo $c_{\{l\},m,n} a_j^h a_k^l b_{jk}^m c_{jk}^n$, também será equivalente a $c_{w,m,n}(a_j^w + a_k^w)b_{jk}^m c_{jk}^n$, em que $h + l = w$ e para $w > 1$ os termos cruzados \underline{a} , do tipo $c_{\{1\},0,0}a_j a_k$ por exemplo, aparecem. Note, no entanto, que não há termos cruzados em \underline{b} e \underline{c} porque só há um invariante de cada, b_{jk} e c_{jk} , respectivamente, enquanto que do tipo \underline{a} são dois, a_j e a_k .

Aptos a continuar, após realizar a expansão até termos de quarta ordem em i , é possível encontrar os seguintes resultados:

$$\Phi_0 = \text{constante},$$

$$\Phi_1 = c_{1,0,0}(a_j + a_k) + c_{0,1,0}b_{jk} + c_{0,0,1}c_{jk},$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & c_{2,0,0}(a_j^2 + a_k^2) + \left[c_{\{1\},0,0}a_j a_k \right] + c_{1,1,0}(a_j + a_k)b_{jk} + c_{1,0,1}(a_j + a_k)c_{jk} + c_{0,2,0}b_{jk}^2 + c_{0,1,1}b_{jk}c_{jk} \\ & + c_{0,0,2}c_{jk}^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_3 = & c_{3,0,0}(a_j^3 + a_k^3) + \left[c_{\{1\},0,0}a_j^2 a_k + c_{\{2\},0,0}a_j a_k^2 \right] + c_{2,1,0}(a_j^2 + a_k^2)b_{jk} + c_{2,0,1}(a_j^2 + a_k^2)c_{jk} \\ & + \left[c_{\{1\},1,0}a_j a_k b_{jk} + c_{\{1\},0,1}a_j a_k c_{jk} \right] + c_{1,2,0}(a_j + a_k)b_{jk}^2 + c_{1,1,1}(a_j + a_k)b_{jk}c_{jk} + c_{1,0,2}(a_j + a_k)c_{jk}^2 \\ & + c_{0,3,0}b_{jk}^3 + c_{0,2,1}b_{jk}^2 c_{jk} + c_{0,1,2}b_{jk}c_{jk}^2 + c_{0,0,3}c_{jk}^3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_4 = & c_{4,0,0}(a_j^4 + a_k^4) + \left[c_{\{1\},0,0}a_j^3 a_k + c_{\{2\},0,0}a_j^2 a_k^2 + c_{\{3\},0,0}a_j a_k^3 \right] + c_{3,1,0}(a_j^3 + a_k^3)b_{jk} \\ & + c_{3,0,1}(a_j^3 + a_k^3)c_{jk} + \left[c_{\{1\},1,0}a_j^2 a_k b_{jk} + c_{\{2\},0,1}a_j^2 a_k c_{jk} + c_{\{1\},1,0}a_j a_k^2 b_{jk} + c_{\{2\},0,1}a_j a_k^2 c_{jk} \right] \\ & + c_{2,2,0}(a_j^2 + a_k^2)b_{jk}^2 + c_{2,1,1}(a_j^2 + a_k^2)b_{jk}c_{jk} + c_{2,0,2}(a_j^2 + a_k^2)c_{jk}^2 + \left[c_{\{1\},2,0}a_j a_k b_{jk}^2 \right. \\ & + c_{\{1\},1,1}a_j a_k b_{jk}c_{jk} + c_{\{1\},0,2}a_j a_k c_{jk}^2 \left. \right] + c_{1,3,0}(a_j + a_k)b_{jk}^3 + c_{1,2,1}(a_j + a_k)b_{jk}^2 c_{jk} \\ & + c_{1,1,2}(a_j + a_k)b_{jk}c_{jk}^2 + c_{1,0,3}(a_j + a_k)c_{jk}^3 + c_{0,4,0}b_{jk}^4 + c_{0,3,1}b_{jk}^3 c_{jk} + c_{0,2,2}b_{jk}^2 c_{jk}^2 + c_{0,1,3}b_{jk}c_{jk}^3 \\ & + c_{0,0,4}c_{jk}^4. \end{aligned}$$

 AS *S*-FUNCTIONS

A ferramenta que auxilia a identificação de cada termo acima é composta pelas *S-functions*. Qualquer função escalar da orientação de um par de moléculas, de forma arbitrária, pode ser expandida em termos de um conjunto ortogonal completo de funções chamadas *S-functions*.ⁱⁱⁱ Embora as funções são expressas em termos das matrizes de rotação de Wigner, elas conseguem ser bem eficientes nos cálculos de dinâmicas moleculares, evitando cálculos com funções trigonométricas.

Essas funções fornecem uma forma funcional mais conveniente de tratar os termos físicos. Mesmo quando a descrição do sistema é facilitada em termos de vetores descrevendo as orientações das moléculas no espaço e suas direções intermoleculares, o uso das *S-functions* organizam estas expressões vetoriais em um conjunto completo de funções de expansão ortogonal. Elas são definidas no presente caso como *S-functions* $S_{L_j L_k J}(\vec{n}_j, \vec{n}_k, \vec{s}) = S_{L_j L_k J}(\theta_j, \phi_j, \theta_k, \phi_k, \theta_s, \phi_s)$, em que ϕ e θ são os ângulos azimutal e polar de orientação dos vetores, de modo que

$$S_{L_j L_k J}(\vec{n}_j, \vec{n}_k, \vec{s}) = (i)^{L_j - L_k - J} \sum_{M_j, M_k, M} \begin{pmatrix} L_j & L_k & J \\ M_j & M_k & M \end{pmatrix} C_{L_j M_j}(\theta_j, \phi_j) C_{L_k M_k}(\theta_k, \phi_k) C_{J M}(\theta_s, \phi_s),$$

sendo $C_{LM}(\theta, \phi)$ um harmônico esférico modificado e

$$\begin{pmatrix} L_j & L_k & J \\ M_j & M_k & M \end{pmatrix}$$

um símbolo $3j$ de Wigner.

Para os CL's, quando a ordem total das *S-functions* $L_j + L_k + J$ é par, somente a_j , a_k , e b_{jk} estão envolvidos e as *S-functions* são invariantes pela inversão de coordenadas. Como consequência, os termos de ordem total pares são os necessários para descrever a energia de interação entre os sítios vizinhos por causa das propriedades de simetria da fase nemática (\vec{n} equivalente a $-\vec{n}$). O invariante c_{jk} só entra nas *S-functions* de ordem total ímpar e deve ser incluso somente se os efeitos de quiralidade precisarem ser descritos. Assim,

$$\Phi_{jk} = \sum_{L_j, L_k, J} \varphi_{L_j L_k J} S_{L_j L_k J}(a_j, a_k, b_{jk}) + \text{correção para os colestéricos} = \Phi_{jk}^{\text{nemático}} + \Phi_{jk}^{\text{quiral}},$$

em que $\varphi_{L_j L_k J}$ são os coeficientes da expansão. Finalmente, considerando apenas a correção de primeira ordem em c_{jk} , e zerando os coeficientes dos termos que não mudam pela inversão de coordenadas,

ⁱⁱⁱ Similarmente, qualquer função vetorial pode ser expandida em termos das *V-functions*.

$$\begin{aligned}
\Phi_0 &= \text{constante}, \\
\Phi_1 &= c_{0,0,1}c_{jk}, \\
\Phi_2 &= c_{2,0,0}(a_j^2 + a_k^2) + c_{0,2,0}b_{jk}^2, \\
\Phi_3 &= c_{\{1\},1,0}a_j a_k b_{jk}, \\
\Phi_4 &= c_{4,0,0}(a_j^4 + a_k^4) + c_{\{2\},0,0}a_j^2 a_k^2 \\
&\quad + c_{2,2,0}(a_j^2 + a_k^2)b_{jk}^2 + c_{0,4,0}b_{jk}^4,
\end{aligned}$$

assumindo os mesmos argumentos para o caso do nemático, $c_{4,0,0} = c_{\{2\},0,0} = c_{0,4,0} = 0$ e $c_{2,2,0} \neq 0$, e reescrevendo a expressão em termos do polinômio de Legendre, o potencial Φ_{jk} adquire a forma

$$\begin{aligned}
\Phi_{jk} &= \lambda [P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left[a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(b_{jk}) \\
&\quad + \rho [P_2(a_j) + P_2(a_k)] P_2(b_{jk}) + \sigma' P_1(c_{jk}).^{iv}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

Da mesma maneira estudada na primeira metade deste apêndice, as pequenas deformações para o potencial discreto geram os resultados contidos na Tabela B.5.

	$a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s}$	$a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s}$	$b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$	$c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s})$
$\vec{s} = \hat{e}_1$	0	ξ	ζ	$-\eta$
$\vec{s} = \hat{e}_2$	0	η	ζ	ξ
$\vec{s} = \hat{e}_3$	1	ζ	ζ	0

	$\Phi - \Phi_0$
$\vec{s} = \hat{e}_1$	$\frac{3}{2} [(\lambda - \nu + 2\rho)\xi^2 + (\rho - \nu)\eta^2] - \rho A - \sigma'\eta$ com $A = \frac{9}{4}\xi^2(\xi^2 + \eta^2)$
$\vec{s} = \hat{e}_2$	$\frac{3}{2} [(\rho - \nu)\xi^2 + (\lambda - \nu + 2\rho)\eta^2] - \rho B + \sigma'\xi$ com $B = \frac{9}{4}\eta^2(\xi^2 + \eta^2)$
$\vec{s} = \hat{e}_3$	$-\left[\frac{3}{2}(\lambda + \nu) + \mu + \frac{9}{2}\rho\right](\xi^2 + \eta^2) + \rho C$ com $C = \frac{9}{4}(\xi^2 + \eta^2)^2$

Tabela B.5. Tabela contendo todas as deformações possíveis para os casos apresentados no potencial discretizado nos colestéricos.

Comparando as Tabela B.4, contendo as energias proveniente da energia livre de Frank para os colestéricos e a Tabela B.5, contendo os resultados para o potencial de interação discretizado, é possível chegar aos resultados da Tabela B.6. De forma idêntica, é possível montar o sistema linear comparando as constantes elásticas com os parâmetros do potencial encontrado na expressão (B.12) pelos seus coeficientes. Somente será necessário atentar ao fato de que

^{iv} A única diferença entre σ e σ' é o sinal de +1 ou -1 direcionando a rotação, determinado por $\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k / |\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k|$.

para que haja correção nas dimensões de cada termo proveniente da energia de Frank, o fator A deve ser ao quadrado junto com q_0 .

	$2\Psi A$	$2(\Phi - \Phi_0)$
Caso 1	$AK_{11}\xi^2 + AK_{22}\eta^2 + 2A^2K_{22}q_0\eta + A^3K_{22}q_0^2$	$3[(\lambda - \nu + 2\rho)\xi^2 + (\rho - \nu)\eta^2] - 2\sigma'\eta$
Caso 2	$AK_{11}\eta^2 + AK_{22}\xi^2 + 2A^2K_{22}q_0\xi + A^3K_{22}q_0^2$	$3[(\rho - \nu)\xi^2 + (\lambda - \nu + 2\rho)\eta^2] + 2\sigma'\xi$
Caso 3	$AK_{33}(\xi^2 + \eta^2) + A^3K_{22}q_0^2$	$3[\lambda - \nu - \rho](\xi^2 + \eta^2)$

Tabela B.6. Tabela comparando as energias de interação para pequenos deslocamentos na expressão de Frank e na expressão discretizada. Os termos de quarta ordem também são desprezados tal como no caso dos nemáticos. Note também que foi utilizado direto o resultado $\mu = -3(\lambda + \rho)$.

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{9}A(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}) \\ \mu = A(K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{9}A(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \\ \rho = \frac{1}{9}A(K_{11} - K_{33}) \\ \sigma' = -K_{22}q_0A^2 \end{cases} .$$

Portanto, estes são os parâmetros do potencial que estavam sendo buscado desde o início do apêndice, embora alguns tópicos a mais foram necessários serem discutidos. O último termo deste resultado traz um parâmetro dado por σ' . Ele nada mais é que o mesmo σ usado no capítulo 3 na equação (3.36), a menos de uma constante de multiplicação. Repare também que seu valor não possui um fator 2 como no parâmetro que Luckhurst utilizou para obter os resultados [B.5]. Este fator não aparece em nossas contas, de acordo com os passo-a-passo que as referencias sugerem para fazer a demonstração. Apesar desta diferença de valores, entendemos que isso não é um problema sério, pois não está sendo feita uma análise quantitativa precisa dos resultados, apenas qualitativa, e o potencial discretizado descreve muito bem o comportamento desejado dos colestéricos fornecendo o caráter quiral para o sistema. Uma abordagem um pouco mais profunda deste fator está presente no final do capítulo 3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – APÊNDICE B

- [B.1] Gruhn, T. & Hess, S. Monte Carlo Simulation of the Director Field of a Nematic Liquid Crystal with Three Elastic Coefficients. *Z. Naturforsch.* **51**, 1 – 9 (1996).
- [B.2] Romano, S. Elastic constants and pair potentials for nematogenic lattice models. *Int. J. Mod. Phys. B*, **12**, 2305 – 2323 (1998).
- [B.3] Luckhurst, G. R. & Romano, S. Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential. *Liq. Cryst.*, **26**, 871 – 884 (1999).
- [B.4] LE Masurier, P. J., Luckhurst, G. R. & Saielli, G. Monte Carlo lattice simulations of the elastic behaviour of nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, **28**, 769 – 778 (2001).
- [B.5] Luckhurst, G. R. & Saielli, G. A pairwise additive potential for the elastic interaction energy of a chiral nematic. *Mol. Liq. Cryst.*, **395**, 183 – 192 (2003).
- [B.6] Stone, A. J. The description of bimolecular potentials, forces and torques: the S and V function expansions. *Mol. Phys.*, **36**, 241 – 256 (1978).

Apêndice C

Detalhes Técnicos da Simulação

Para dar início à simulação, que no caso deste trabalho foi realizada totalmente em Linguagem C, é indispensável fazer algumas definições de variáveis e armazenar memória para cada uma de acordo com a precisão do programa. Definir então o tamanho da rede a ser simulado é fundamental para os testes. Todo o código é realizado em cima de procedimentos de repetições, e por isso se faz necessário definir de começo as constantes que normalizam estes processos, tal como a constante de Boltzmann k_B e a constante relacionada ao potencial Lebwohl-Lasher v . Em geral, para todos os problemas realizados durante a pesquisa (problemas tratados no capítulo 4 e 5), elas valem respectivamente 1 e -1 , e para o problema da busca pela formação do padrão de listras na transição de fase de um colestérico não foi diferente. Outro tópico bastante importante é como lidar com a temperatura no código e para os presentes casos ela aparece como uma constante reduzida também, que por definição é dada como $T_R = k_B T / |v|$ ajustada em 0.2. As constantes elásticas neste experimento computacional também são escolhidas de início e seus valores estão na tabela 6.1.

Após armazenado o espaço suficiente para incrementar as informações a rede é criada de modo que cada sítio possua um cilindro representando um diretor bem definido de um pequeno domínio, com 3 componentes cartesianas (este vetor é normalizado por definição, tal como o diretor de uma molécula calamítica). A escolha do sistema cartesiano é fundamental por causa da distribuição envolvida no algoritmo. Se caso as componentes são dadas em coordenadas esféricas por exemplo, sortear uma nova posição no espaço por meio dos ângulos polar e azimutal não fornecem uma distribuição de igual probabilidade para todos os ângulos. Em outras palavras, sortear um ângulo entre 0° e 360° pode até ser uniforme, mas quando aplicado o seno ou o cosseno, os valores entre 0 e 1, em módulo não são equiprováveis. Portanto, a configuração da rede é melhor controlada com as coordenadas cartesianas para o sistema. De um modo amplo, as simulações em cristais líquidos (CL's) precisam ter a característica de um sistema com infinitos graus de liberdade, podendo um vetor, representando um domínio, apontar em qualquer direção que dificilmente é obtida novamente após ser sorteado uma nova direção para o mesmo.

O foco principal deste Apêndice C está em descrever os detalhes da simulação da transição de fase isotrópica-nemática (IN) e o crescimento da camada de molhamento limitada pela interface. Nesta abordagem não há condições de contorno periódicas nas bordas laterais da caixa que confina as moléculas porque elas impedem que haja rotação das listras, já que custará muita energia quebrá-las e organizá-las novamente por todo o perímetro da borda da caixa.

O primeiro plano em contato com um substrato com ranhuras possui alinhamento em uma única direção, que no caso é unicamente em x^* . As duas camadas seguintes são alinhadas perpendicularmente, de modo que os vetores possuam componentes somente em y^*z^* . Já a quarta camada está inicialmente com a interface separando a fase nemática da fase isotrópica. Nesta interface as moléculas são orientadas de modo que possuam um ângulo de 50° com relação à normal (eixo z^*) e possuam componentes somente no plano y^* . Acima da interface os pequenos domínios são ajustados totalmente aleatórios, de modo que suas componentes sejam sorteadas pela distribuição *flat* (ou uniforme). A Figura C.1 esclarece o discutido.

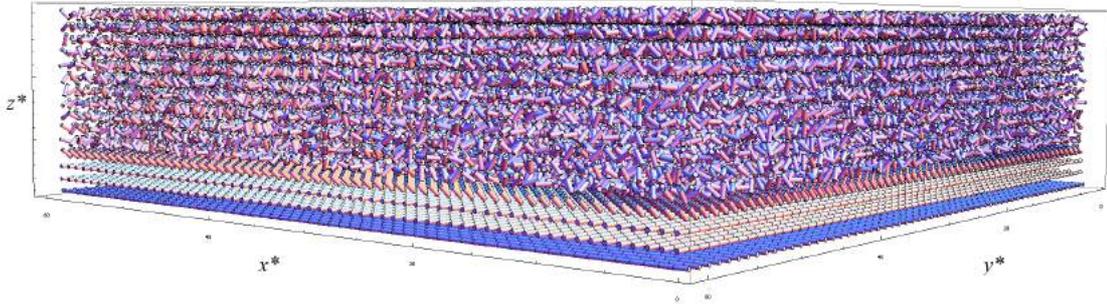


Figura C.1. Representação da configuração inicial da simulação mostrando claramente a preferência à fase ordenada mais próximo ao substrato (pequena camada molhada) e a fase desordenada acima da interface. Os eixos x^* , y^* e z^* são apenas eixos escalados pelo tamanho da célula unitária que abriga o diretor (cilindro). Esta gravura mostra a rede em 3D de uma parte de todo o CL simulado dentro do *slab*, onde o primeiro plano está com ancoramento forte no substrato, e as duas primeiras camadas acima possuem alinhamento perpendicular ao substrato.

Aqui, a rede está pronta para começar as interações. Então, um sítio qualquer abaixo da interface é escolhido aleatoriamente e é calculado a energia potencial de interação entre ele e seus 6 vizinhos mais próximos, de modo que obtemos o resultado fazendo

$$\Phi_{r_m} = \Phi_{x_m, x_m+1} + \Phi_{x_m, x_m-1} + \Phi_{y_m, y_m+1} + \Phi_{y_m, y_m-1} + \Phi_{z_m, z_m+1} + \Phi_{z_m, z_m-1}, \quad (\text{C.1})$$

em que $\Phi_{j,k}$ é dado por

$$\begin{aligned} \Phi_{jk} = & \lambda [P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left[a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(b_{jk}) \\ & + \rho [P_2(a_j) + P_2(a_k)] P_2(b_{jk}) + \sigma P_1(c_{jk}) \frac{\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k}{|\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k|}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{9}A(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}) \\ \mu = A(K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{9}A(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \\ \rho = \frac{1}{9}A(K_{11} - K_{33}) \\ \sigma = -K_{22}q_0A^2 \end{cases} \quad (C.3)$$

As equações (C.2) e (C.3) representam o par de interação entre dois diretores. A notação usada aqui está um pouco diferenciada do que foi utilizada nos capítulos textos, mas apenas por simplicidade. O sítio situado em r_m nada mais é do que um sítio localizado na posição (p, l, c) . As interações no eixo x^* são com as moléculas que se encontram nas posições $l+1$ e $l-1$ (os dois primeiros termos da equação (C.1)), no eixo y^* são com as posicionadas em $c+1$ e $c-1$ (os dois termos intermediários) e por fim, no eixo z^* com as posições $p+1$ e $p-1$ (os dois últimos termos da expressão). Quando o diretor do domínio está situado no plano imediatamente abaixo da interface a interação com a ela é considerada fraca, sendo calculada normalmente e depois multiplicada por 0.1 (10% da interação). Calculado essa energia de interação total, o vetor que representa o diretor do domínio no sítio é rotacionado para uma posição qualquer totalmente aleatória com precisão de 6 casas decimais para cada componente, assumindo um novo estado acessível dos infinitos graus de liberdade. Para saber em qual direção será rodado o diretor, um dos três eixos é sorteado aleatoriamente, pois a rotação será em torno de um eixo (tal como esquematiza a Figura C.2). Um ângulo de rotação é sorteado para cada passo de Monte Carlo. Caso o ângulo seja muito grande, a rotação deve custar muita energia para acontecer e não é o que está sendo procurado fisicamente, por isso ele deve ter variação máxima de entre $-\pi/2 \leq \psi \leq \pi/2$, com mais de 10 casas de precisão. Talvez o estado acessado para um ângulo muito grande seja bastante preferencial para minimizar a energia de interação, mas o potencial de interação (C.2) é obtido para o limite de pequenas deslocções dos diretores vizinhos e por isso, o ideal é o sistema por si mesmo se deslocar em pequenas variações até que se atinja o estado desejado.

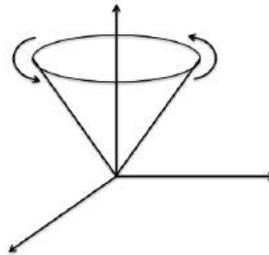


Figura C.2. Esquemática da precessão em torno de um eixo qualquer. Para o caso deste problema em especial, a rotação pode ser limitada entre um intervalo de ângulo dado por $-\pi/2 \leq \psi \leq \pi/2$, mas este intervalo varia com a evolução dos passos de Monte Carlo.

Desta nova posição, novamente é calculada a energia de interação com as 6 moléculas vizinhas e calculada a variação de energia ΔE entre os estados. Caso a variação de energia seja negativa, o novo estado sorteado é aceito e esta molécula permanece nesta nova posição. Caso seja positiva, é preciso calcular o peso de Boltzmann dado por $e^{-\Delta E/k_B T}$; um número é sorteado entre 0 e 1; se este número for menor que o peso de Boltzmann o novo estado é aceito, caso contrário, ele será rejeitado e o diretor assume a configuração que estava antes de ser rotacionada. Feito isso, um novo sítio é então sorteado e esse procedimento é realizado novamente. Quando em média todas as moléculas forem sorteadas uma vez e feito sua rotação (independente se o novo estado foi aceito ou não) é dito que o sistema evoluiu um passo de Monte Carlo. Ao ser dado 40 mil (40k) passos de Monte Carlo, a interface assume o plano imediatamente acima liberando a camada em que estava para a interação e todo o procedimento de 40k passos é realizado novamente.

Não há problema algum em um estado ser rejeitado, mas para o sistema não ficar viciado em aceitar todos os estados, ou rejeitar quase todos, um fator deve ser levado em consideração. Para cada passo de Monte Carlo, como citado anteriormente, o ângulo máximo de variação das moléculas é modificado. Inicialmente, o ângulo ψ está compreendido entre 0 e $|\pi/2|$. Após o primeiro passo ser concluído, é observado a taxa de rejeição do passo, em outras palavras, a razão entre o número de estados rejeitados pelo número de sorteios total (por consequência, $t_{\text{rejeição}} + t_{\text{aceitação}} = 1$). Se este número for menor que 0.5, a variação máxima é multiplicada em módulo por um fator α igual a 1.05 e se a taxa for maior que 0.5, o módulo que delimita a variação do ângulo é multiplicado por α igual a 0.95.ⁱ Este novo valor será considerado como o ângulo máximo em módulo da variação.ⁱⁱ Este novo ângulo será o ângulo máximo de variação do próximo passo de Monte Carlo, e novamente é calculado a taxa de rejeição e feita a mesma análise. O procedimento é realizado tantas vezes que ele estabiliza a taxa de rejeição muito próximo de 0.5 e fica oscilando em torno dela [C.1]. O motivo pelo qual acontece isso é que $|\pi/2|$ é uma variação muito grande no ângulo e por isso a primeira parte dos passos de Monte Carlo tem muita rejeição, até que ele chega em um valor limite que estabiliza a taxa de rejeição em torno de 0.5. Este controle no tamanho da variação máxima do ângulo é necessário porque os novos estados gerados devem preferencialmente ter uma energia comparável ao estado anterior e então garantir que a taxa de aceitação (pelo critério de Metropolis) não seja muito baixa. Se a taxa de aceitação for muito alta, próximo de 1, a amos-

ⁱ O coeficiente α , valendo 1.05 ou 0.95 neste caso, são incrementos ou decrementos de 5%, respectivamente, proposto por Allen e Tildesley [C.1], até que a taxa se mantivesse próximo de 0.5 [C.2].

ⁱⁱ Caso o módulo de ψ for maior que $\pi/2$, o ângulo máximo de variação permanece em $|\pi/2|$.

tragem não está sendo feita por importância e caso contrário, se for muito baixa ela está em uma região bastante restrita do espaço de fase. Se isso acontece, o número de passos de Monte Carlo exigido é absurdamente grande violando a condição da ergodicidade [C.3], comentada no capítulo 4. O melhor valor dessa taxa varia de sistema para sistema, mas quando o número ótimo não é conhecido, a regra geral de uso é 0.5 [C.1].

O parâmetro de ordem dos planos é calculado a cada 10k passos, porém para ser encontrado uma boa média, evitando possíveis flutuações, despreza-se a primeira metade, fazendo a média sobre os últimos 5k passos (similar ao procedimento da equação (4.4)). A cada 2k passos de Monte Carlo uma textura, tal como a Figura 4.8, é feita pelo cálculo das Matrizes de Müller, mencionadas no capítulo 4. Desta maneira, muitas figuras são feitas de modo que a junção delas fornecem belos vídeos mostrando claramente a formação de listras durante o crescimento da camada de molhamento, conforme a interface vai subindo os planos. As figuras e resultados estão em maioria relatados no capítulo 6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – APÊNDICE C

- [C.1] Allen, M. P. & Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [C.2] Bouzida, D., Kumar, S. & Swendsen, R. H. Efficient Monte Carlo methods for the computer simulation of biological molecules. *Phys. Rev. A*, **45**, 8894 – 8901 (1992).
- [C.3] Cezar, H. M. “Metodologia” em *Implementação do método Parallel Tempering Monte Carlo para o estudo de propriedades termodinâmicas de nanoclusters* (Doctoral dissertation – USP, São Paulo, 2015).

