

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ERIC KOUDHI OMORI

**ANÁLISE COMPUTACIONAL DE CRISTAIS LÍQUIDOS  
SOB ANCORAMENTO PERIÓDICO-PLANAR**

Maringá  
2018

ERIC KOUDHI OMORI

**ANÁLISE COMPUTACIONAL DE CRISTAIS LÍQUIDOS  
SOB ANCORAMENTO PERIÓDICO-PLANAR**

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

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza

Maringá  
2018

# AGRADECIMENTOS

Deixo aqui registrados os meus agradecimentos:

Inicialmente ao professor Dr. Rodolfo Teixeira de Souza, pela orientação, dedicação, por tudo que tem me ensinado e por toda paciência que teve durante esse percurso.

Ao professor Dr. Rafael Soares Zola, por ter me acolhido e instruído durante esse tempo.

Ao professor Dr. Breno Ferraz de Oliveira, por ter me incentivado e apoiado desde a graduação.

Aos meu pais, Marilene e Gilberto, por terem me criado e me apoiado por toda a minha vida.

Aos meus irmãos, Marcelo e Marcel, que sempre estiveram ao meu lado.

Aos amigos que fiz durante essa pós-graduação, dentre eles, Anderson, Michelle, José Vítor e Renato, que muito me apoiaram e ajudaram.

Aos amigos da graduação que mantive e me apoiam desde então, dentre, Alisson, Bergerson, Getúlio, João Paulo e Renata.

À Capes e ao CNPq pelo, suporte financeiro.

Por fim, mas não menos importante, a todos os amigos e familiares não citados diretamente.

## RESUMO

Esta dissertação teve como foco o estudo de células nemáticas sob ancoramentos periódico-planares. Esse tipo de ancoramento é caracterizado pela presença de uma superfície com alinhamento homogêneo planar e outra com alinhamento periódico planar. Para tais estudos, foram utilizados métodos computacionais baseados no algoritmo de Metropolis, um caso particular do método de Monte Carlo. Nesses estudos, as interações entre pares foram dadas pelo potencial de Lebwohl-Lasher, uma versão discretizada do proposto por Maier e Saupe. As análises realizadas foram baseadas na obtenção de *isosurfaces*, relativos ao parâmetro de ordem  $S$ , de texturas, confeccionadas a partir das matrizes de Mueller, e dos parâmetros de ordem relacionados as direções laboratoriais. Com esses métodos, as células foram estudadas em diferentes condições. Em um primeiro momento, o ancoramento forte foi utilizado para investigar a dependência que a estrutura molecular apresenta em relação a espessura e a periodicidade da amostra. Em um segundo cenário, o uso do ancoramento fraco, fundamentado no modelo de Rapini-Papoular, foram utilizados para investigar a extensão da influência das superfícies. Por fim, os efeitos causados por um campo elétrico aplicado foram investigados.

**Palavras-Chave:** Alinhamento periódico-planar. Simulações de Monte Carlo. Potencial de Lebwohl-Lasher.

## ABSTRACT

This work focused on the study of nematic cells under periodic-planar anchoring. This anchoring is characterized by the presence of a homogeneous planar alignment surface and a periodic planar alignment. For these studies, we used computational methods based on the Metropolis algorithm, a particular case of the Monte Carlo method. In these studies, the pairwise interactions were given by Lebwohl-Lasher potential, which is a discretized version of the one proposed by Maier and Saupe. The analyzes were based on the isosurfaces of the order parameters, on textures, made through the Mueller matrices, and of the order parameters, related of the laboratory order. With these methods, the cells were studied under different conditions. Among them, strong anchoring was used to investigate the dependence of the molecular structure on the thickness and periodicity of the sample. In a second scenario, the use of weak anchoring, based on the Rapini-Papoular model, was used to investigate the extent of the surfaces influence. Lastly, the effects caused by an applied electric field were investigated.

**Keywords:** Periodic-planar anchoring. Monte Carlo simulations. Lebwohl-Lasher potential.

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação gráfica dos cristais líquidos liotrópicos. . . . .	4
1.2	Representação gráfica dos cristais líquidos poliméricos. . . . .	5
1.3	Representação gráfica das moléculas (a) calamíticas e (b) discóticas na fase nemática. . . . .	6
1.4	Representação gráfica dos cristais líquidos termotrópicos. . . . .	6
1.5	Representação gráfica dos cristais líquidos esméticos. . . . .	7
1.6	Comparativo entre a energia livre na temperatura crítica e suas proximidades.	12
1.7	Gráfico de $S \times T_R$ , perceba que, em $T = T_c$ , o parâmetro de ordem tem um salto de 0,429 para 0. . . . .	12
1.8	Representação gráfica dos três tipos de distorções. . . . .	15
1.9	Diagrama esquemático das transições de Fréedericksz para o cálculo das constantes elásticas: (a) $K_{11}$ , (b) $K_{22}$ , (c) $K_{33}$ . . . . .	18
3.1	Os pontos representam o desvio padrão pelo número de sorteios, obtidos em uma simulação de Monte Carlo para o cálculo de $\pi$ . A linha contínua representa a função $y = x^{-1/2}$ e foi disposta para uma melhor comparação.	34
3.2	Gráficos obtidos para (a) energia, (b) magnetização, (c) calor específico e (d) suscetibilidade magnética para diversos tamanhos de rede. . . . .	39
3.3	Comparação entre o valor médio da magnetização absoluta e o valor absoluto da magnetização média para as redes $5 \times 5$ , $10 \times 10$ , $20 \times 20$ e $100 \times 100$ .	40
3.4	Valores do parâmetro de ordem (a) e de seu desvio padrão (b), obtidos nas simulações do modelo de Lebwohl-Lasher para redes de tamanho $5 \times 5$ , $10 \times 10$ , $20 \times 20$ e $40 \times 40$ . . . . .	42
3.5	Perfil de $P_{2z}$ em função de $\xi_0$ para o caso $ZwXs$ aplicado em uma rede de $40 \times 40 \times (8+2)$ sítios. Cada gráfico apresenta diferentes valores de $K_{11}/K_{33}$ e os dados foram obtidos nas temperaturas $T_R = 0,01(a), 0,1(b), 0,2(c)$ e $0,4(d)$ . . . . .	44
3.6	Perfil de $P_{2x}$ em função de $\xi_0$ para o caso $XwZs$ aplicado em uma rede de $40 \times 40 \times (8+2)$ sítios. Cada gráfico apresenta diferentes valores de $K_{11}/K_{33}$ e os dados foram obtidos nas temperaturas $T_R = 0,01(a), 0,1(b), 0,2(c)$ e $0,4(d)$ . . . . .	45

3.7	Parâmetros de ordem $S$ , $V$ e $P$ das redes com (a) $B_1 = 0,04$ e $B_2 = 0,3$ , (b) $B_1 = 0,12$ e $B_2 = 0,3$ , (c) $B_1 = 0,4$ e $B_2 = 0,3$ e (d) $B_1 = 0,04$ e $B_2 = 0,95$ . Em todos os casos, foram utilizados $A = 1, C = 0,3$ e $E = 0,0$ .	46
3.8	Tentativa de reproduzir os gráficos da Fig. 3.7 utilizando os mesmos parâ- metros. . . . .	47
3.9	Visão superior (a) e lateral (b) da configuração de equilíbrio para uma si- mulação de Monte Carlo da fase <i>twist-bend</i> com os parâmetros $A = 2, B_1 =$ $0,5, B_2 = 0,4, C = -2,0$ e $T = 0,5$ . . . . .	48
4.1	Texturas ópticas obtidas via microscópio óptico para células de espessura a) $5 \mu\text{m}$ , b) $30 \mu\text{m}$ e c) $17 \mu\text{m}$ todas com periodicidade $\Lambda = 15\mu\text{m}$ . . . . .	52
4.2	Representação esquemática do arranjo molecular para os casos $h < \Lambda$ (a, c) e $h > \Lambda$ (b, d), em verde estão representadas as linhas de defeito. . . . .	52
4.3	Representação gráfica das condições de ancoramento . . . . .	54
4.4	Relaxamento de uma textura obtida a partir de uma célula com dimensões $96 \times 96 \times 5$ e periodicidade $\Lambda = 14$ . . . . .	55
4.5	<i>Snapshots</i> da primeira camada da célula para as periodicidades . . . . .	57
4.6	<i>Snapshots</i> da primeira camada para uma célula de periodicidade $\Lambda = 6$ . . . . .	57
4.7	Perfil de $P_{2y}$ na camada mais próxima ao ancoramento periódico em termos da periodicidade $\Lambda$ para as espessuras $h = 5, 10, 15$ . . . . .	58
4.8	Perfil de $P_{2y}$ em relação a $L_{S\uparrow}$ para diferentes valores de a) $h$ e b) $\Lambda$ . . . . .	59
4.9	Perfil de $P_{2y}$ (a) na camada imediata à superfície homogênea em relação ao comprimento de extrapolação $L_{S\downarrow}$ e (b) ao longo da célula para diferentes valores de $L_{S\downarrow}$ . . . . .	59
4.10	Texturas obtidas a partir de polarizadores lineares para amostras de $15 \times$ $180 \times 5$ sítios sob ancoramento fraco na superfície homogênea e periodici- dade $\Lambda = 30$ . . . . .	60
4.11	<i>Snapshots</i> superior para amostras, de $15 \times 180 \times 5$ sítios, sob ancoramento fraco na superfície homogênea e periodicidade $\Lambda = 30$ . . . . .	60
4.12	Texturas obtidas a partir da simulação de polarizadores (a) circulares, (b) cruzados e (c) paralelos, para uma célula de tamanho $15 \times 96 \times 11$ com $\Lambda = 16$ sob condições de contorno periódicas, em conjunto com a (d) <i>isosurface</i> do parâmetro de ordem. . . . .	61
4.13	<i>Snapshot</i> (a) diagonal, (b) superior e (c) lateral das estruturas do tipo arco. . . . .	62
4.14	Texturas obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção do ancoramento homogêneo. . . . .	62
4.15	Texturas obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado per- pendicularmente às superfícies. . . . .	63

4.16	Texturas obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo. . . . .	63
4.17	<i>Isosurfaces</i> obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo. . . . .	64
4.18	Texturas obtidas em células, com bordas livres, sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo. . . . .	64
4.19	<i>Isosurfaces</i> obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo. . . . .	65
4.20	<i>Snapshots</i> obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo. . . . .	66
4.21	Vista aumentada do <i>snapshot</i> , apresentado na Fig. 4.20f, na região (a) com e (b) sem a presença de uma parede. . . . .	66
4.22	Valores de $P_{2x}$ obtidos para uma célula de tamanho $140 \times 140 \times 10$ . Nesse gráfico foi utilizado um degradê de cores, indo do preto para $E_{ap} = 0,01$ até o tom vermelho para $E_{ap} = 0,30$ . . . . .	67

# SUMÁRIO

Introdução	1
<b>1 CRISTAIS LÍQUIDOS</b>	<b>3</b>
1.1 CLASSIFICAÇÃO GERAL DOS CRISTAIS LÍQUIDOS . . . . .	4
1.2 O PARÂMETRO DE ORDEM . . . . .	7
1.3 TEORIA DE MAIER-SAUPE . . . . .	9
1.4 TEORIA ELÁSTICA DE FRANK . . . . .	13
1.5 INTERAÇÕES COM FATORES EXTERNOS . . . . .	15
1.5.1 Condições de ancoramento. . . . .	16
1.5.2 Interações com campos externos aplicados . . . . .	16
1.6 TRANSIÇÃO DE FRÉEDERICKSZ . . . . .	17
<b>2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS</b>	<b>21</b>
2.1 LUZ POLARIZADA . . . . .	21
2.2 POLARIZADORES . . . . .	22
2.3 MATERIAIS BIRREFRINGENTES . . . . .	23
2.4 PARÂMETROS DE STOKES . . . . .	24
2.5 MATRIZES DE MUELLER . . . . .	26
<b>3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS</b>	<b>32</b>
3.1 O MÉTODO DE MONTE CARLO . . . . .	32
3.2 O MÉTODO DE MONTE CARLO NA MECÂNICA ESTATÍSTICA . . .	34
3.3 O ALGORITMO DE METROPOLIS E A SOLUÇÃO DO MODELO DE ISING . . . . .	36
3.3.1 Modelo de Ising bidimensional. . . . .	37
3.4 O MODELO DE LEBWOHL-LASHER . . . . .	40
3.5 MODELO GHRL . . . . .	42
3.6 SIMULAÇÕES DAS MOLÉCULAS <i>BENT-CORE</i> . . . . .	45
3.7 MÉTODOS DE VISUALIZAÇÃO . . . . .	48

<b>4</b>	<b>AMOSTRAS SOB CONDIÇÃO PERIÓDICA-PLANAR</b>	<b>51</b>
4.1	ESTUDOS SOBRE O ANCORAMENTO PLANAR . . . . .	51
4.2	DETALHES COMPUTACIONAIS . . . . .	53
4.3	ANCORAMENTO FORTE . . . . .	55
	4.3.1 Simulações de células finas para diversas periodicida-	
	des $\Lambda$ . . . . .	56
4.4	ANCORAMENTO FRACO . . . . .	58
4.5	Amostras com campo aplicado . . . . .	62
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE A - Potencial GHRL</b>	<b>70</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>75</b>

# INTRODUÇÃO

No ensino fundamental e médio brasileiro, são retratadas três fases, ou estados da matéria: a sólida, a líquida e a gasosa. Dentro desse contexto, é dito que, a partir do ajuste de pressão e temperatura, é possível que um dado material transite entre essas três fases. Dessa forma, para condições de pressão apropriadas, é possível transformar um material sólido em líquido a partir do seu aquecimento, assim como torná-lo gasoso ao aquecê-lo ainda mais, sendo esse um processo reversível, já que o material realiza uma trajetória inversa quando resfriado.

Por outro lado, é sabido que nem todos os materiais possuem essa transição direta, ou seja, existem alguns que podem apresentar uma ou mais fases intermediárias, também conhecidas por mesofases. Um tipo de material que se encaixa nessa categoria são os cristais líquidos, que podem apresentar uma ou mais fases entre o estado líquido e o sólido. Uma das características mais importantes desse material, que motivaram a sua nomenclatura, é a presença de uma anisotropia óptica, característica de sólidos cristalinos, em conjunto com a sua fluidez.

Em geral, os cristais líquidos mais investigados, devido às suas aplicações tecnológicas, são os termotrópicos, que recebem esse nome por terem a temperatura como principal fator para a sua transição de fase. Dentre as suas aplicações, as mais conhecidas e utilizadas são dadas pela confecção de *displays* ópticos [1]. Essa aplicação tecnológica se torna viável, pois, devido a presença de anisotropia e a capacidade de se alinhar em consequência de estímulos externos, tal material pode ser utilizado como um retardador modulável [2].

Sendo esse um material de interesse tecnológico, estudos podem ser realizados para que haja uma melhora na eficiência de suas aplicações. Dentre esses avanços, podem ser citados a busca de uma redução em seu consumo elétrico, um aumento na velocidade de resposta e até estudos quanto à prevenção de defeitos [3]. Em respeito às investigações desse material, podem ser realizados estudos quanto às suas propriedades intrínsecas e modelagens matemáticas com o intuito de explicar seus tipos de ordenamento. Além disso, uma outra linha a ser examinada é o comportamento desse material devido a fatores externos, como campos aplicados e efeitos de superfície.

Na maioria dos casos, as interações entre o cristal líquido e uma superfície podem gerar um ordenamento preferencial, sendo esse efeito referido como ancoramento. Em relação aos estudos de filmes finos em cristais líquidos, são estudados os efeitos proveniente de

duas superfícies situadas em lados opostos de células preenchidas por cristais líquidos. É dentro desse contexto que se insere o presente trabalho, que tem como foco células sob um alinhamento periódico planar em uma de suas superfícies e um alinhamento homogêneo planar na outra.

Esses estudos são realizados a partir de métodos computacionais, mais especificamente com o auxílio do modelo desenvolvido por Lebwohl e Lasher [4], que se tratam de uma forma de confrontar o que é obtido teoricamente com os resultados experimentais. De modo similar, esses métodos apresentam uma forma de simular experimentos que, devido a questões técnicas de diversas naturezas, podem ser inviáveis [5]. Em específico, o método de Monte Carlo, aqui empregado, mostra-se como um meio útil na simulação de modelos cuja evolução pode ser descrita a partir de uma série de processos estocásticos [6].

Quanto à organização da dissertação, ela se divide em quatro capítulos. No primeiro, é brevemente exposta a história dos cristais líquidos, o parâmetro de ordem, alguns aspectos da teoria de Maier-Saupe e da teoria elástica de Frank, as interações com superfície e com campos aplicados, finalizando com a transição de Fréedericksz.

Para um melhor entendimento de como são confeccionadas as texturas ópticas, no segundo capítulo, é apresentada a birrefringência, uma das principais propriedades ópticas dos cristais líquidos para as aplicações tecnológicas, no início, faz-se uma pequena revisão sobre luz polarizada e polarizadores, seguindo para as propriedades dos materiais birrefringentes e encerrado-se com os parâmetros de Stokes e as matrizes de Mueller, utilizados para a simulação desses fenômenos.

O terceiro capítulo, por sua vez, é dedicado a uma introdução sobre os métodos computacionais, partindo do método de Monte Carlo e do algoritmo de Metropolis, exemplificado pela solução do modelo de Ising bidimensional. A partir deles, são apresentados o modelo de Lebwohl-Lasher e o modelo GHRL, assim como o modelo desenvolvido por Selinger *et. al.* [7] para o estudo de moléculas *bent-core*. Esse capítulo também conta com uma exposição dos métodos de visualização utilizados no decorrer desse trabalho.

No quarto capítulo, enfim, são apresentados os resultados obtidos durante a simulação de células sob a condição de ancoramento periódico-planar. Para isso, são previamente revisados os estudos que motivaram tais simulações.

A dissertação se encerra com algumas considerações finais e um apêndice dedicado ao entendimento da discretização da energia elástica de Frank para a formulação do potencial de GHRL.

# CAPÍTULO 1

## CRISTAIS LÍQUIDOS

Um dos primeiros relatos, comumente aceito na história, sobre a existência dos cristais líquidos se deve ao químico e botânico Friedrich Reinitzer (1858-1927) [8]. Em 1888, Reinitzer, que, na época, estudava as propriedades físico-químicas do colesterol retirado da cenoura, realizou observações para o benzoato de colesterila. Elas foram realizadas em temperaturas imediatamente acima da temperatura de fusão, evento possivelmente motivado pelos efeitos cromáticos relatados por outros pesquisadores para alguns derivados do colesterol. Além dos efeitos cromáticos, o que chamou a atenção de Reinitzer foi a presença de uma fase “intermediária”, ou mesofase, presente próxima a fusão do benzoato de colesterila. Ao aquecê-lo a  $145,5^{\circ}\text{C}$ , o sólido se tornava um líquido turvo e, além disso, ao alcançar a temperatura de  $178,5^{\circ}\text{C}$ , passava a um líquido translúcido, processo que também poderia ser observado na ordem inversa.

Após notar essa nova mesofase, Reinitzer passou a trocar correspondências, e possivelmente amostras, com Otto Lehmann (1855-1922), cristalógrafo alemão experiente na microscopia experimental. Lehmann, utilizando um microscópio de luz polarizada construído por ele mesmo, passou a realizar investigações nesse tipo de material. No final de 1889, Lehmann teria enviado e publicado o artigo intitulado “Über fließende Kristalle” [9] (Sobre os cristais que fluem). Nos anos que se seguiram, Lehmann publicou uma série de artigos com os resultados observados em diferentes materiais e, em 1900, ele propôs o termo *flüssige Kristalle* (cristais líquidos) para descrever esta nova classe de materiais. Desde a sua descoberta, muitos estudos referentes aos cristais líquidos foram realizados, seja em relação às suas propriedades físicas, às suas formas de classificação ou às suas possíveis aplicações.

Neste capítulo, será apresentada uma classificação geral quanto aos cristais líquidos, assim como os parâmetros de ordem aplicados a eles. Além disso, será realizado um estudo sobre a teoria de campo médio proposta por Maier e Saupe, a teoria elástica de Frank e a interação entre cristais líquidos e agentes externos, como superfícies e campos aplicados. Por fim, será abordada a transição de Fréedericksz no estudo das constantes elásticas.

## 1.1 CLASSIFICAÇÃO GERAL DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Em geral, as mesofases dos cristais líquidos podem ser classificadas em termos da sua ordem orientacional e posicional e, além disso, as suas classes podem ser definidas pela sua composição. Em relação à esta última, os cristais líquidos podem ser classificados como liotrópicos, poliméricos e termotrópicos [1].

São denominados cristais líquidos liotrópicos quando eles são compostos por pelo menos um solvente e um soluto e, dessa forma, a fase do material é determinada pela concentração do solvente, além de sua temperatura. Um dos exemplos mais comuns é a combinação da água com moléculas anfífilas, aquelas que possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. Nesse tipo de solução, as moléculas se agrupam em estruturas, para que a parte hidrofílica fique em contato com a água enquanto a hidrofóbica a evita, conforme ilustra a Fig. 1.1. Essas estruturas podem possuir uma determinada ordem orientacional.

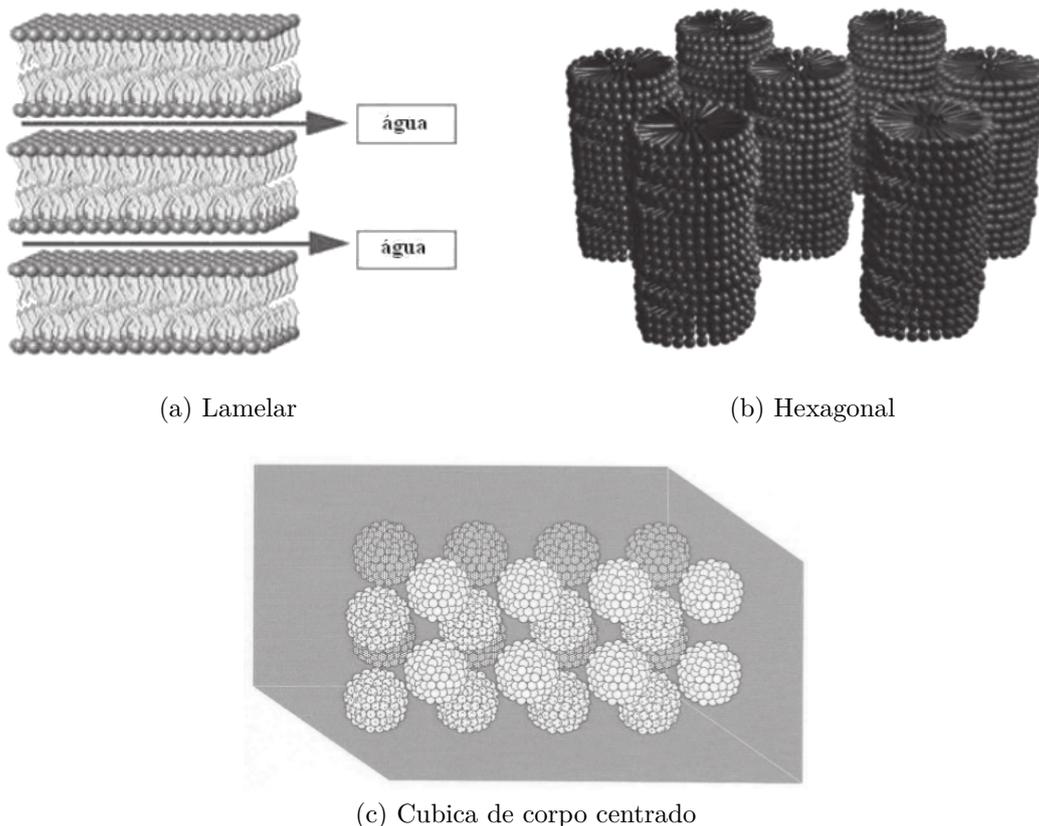


Figura 1.1: Representação gráfica dos cristais líquidos liotrópicos. (Adaptado da Ref. [10])

Quando moléculas líquido cristalinas se ligam umas às outras, gerando moléculas ainda maiores, tem-se o que é conhecido por cristais líquidos poliméricos [1, 11]. Esses materiais podem ainda ser classificados pela sua rigidez: do mais flexível para o mais rígido, tem-se os tipos *vinyl* (Fig. 1.2a), *Dupont Kevlar* (Fig. 1.2b) e cadeia polipeptídica (Fig. 1.2c).

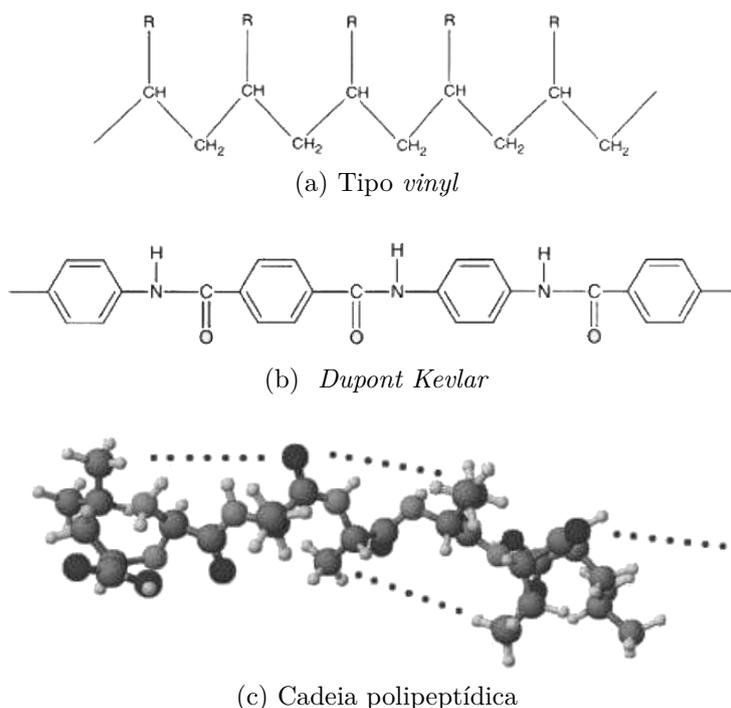


Figura 1.2: Representação gráfica dos cristais líquidos poliméricos. (Adaptado da Ref. [1])

Os cristais líquidos termotrópicos, por sua vez, são aqueles cujo principal agente para a sua mudança de fase é a temperatura. As suas propriedades ópticas os tornam grandes alvos de aplicações tecnológicas, como a construção de *displays* [1]. Além disso, esses materiais são geralmente compostos orgânicos e podem apresentar uma gama de mesofases.

Em relação às fases, os cristais líquidos são definidos principalmente em termos de sua ordem orientacional e posicional. Essas fases podem ser classificadas em nemática, colestérica e esmética, além de outras.

A fase nemática apresenta ordem orientacional e uma baixa ou nenhuma ordem posicional. Materiais nessa fase são comumente formados por moléculas com o formato de bastonetes (calamíticas), Fig. 1.3a, ou de disco (discóticas), Fig. 1.3b, ambas possuindo simetria cilíndrica. A partir do eixo principal dessas moléculas, pode-se definir o eixo nemático; a direção em que o ordenamento é máximo, sendo indistinguível entre as direções  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$  e o parâmetro de ordem, que mede o quanto essas moléculas realmente apontam para essa direção.

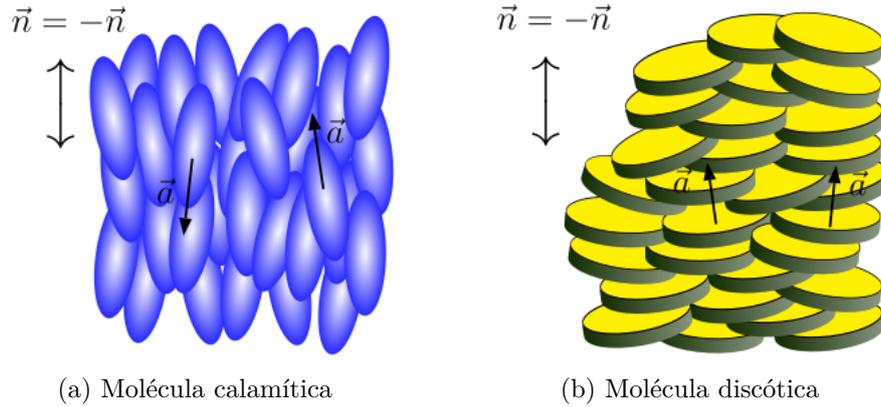


Figura 1.3: Representação gráfica das moléculas (a) calamíticas e (b) discóticas na fase nemática. (Adaptado da Ref. [12])

Além da uniaxial, os cristais líquidos podem apresentar a fase nemática biaxial, Fig. 1.4a. Essa fase é caracterizada pela presença de uma segunda direção preferencial  $\vec{l}$ , que pode ser vista como uma consequência de sua estrutura molecular ou do efeito de um campo externo.

Na fase colestérica, Fig. 1.4b, também conhecida como nemática quiral, a orientação do diretor sofre uma ligeira rotação entre suas camadas moleculares, formando uma estrutura helicoidal [1]. Essa fase pode ser obtida a partir da inserção de um dopante, sendo esse geralmente conhecido por dopante quiral, em uma amostra nemática, ou devido à estrutura das moléculas [1].

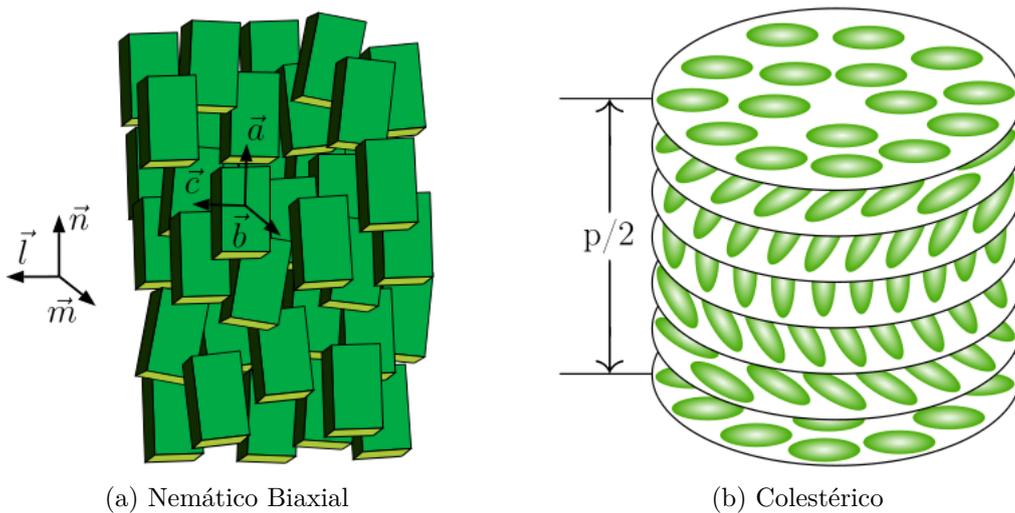


Figura 1.4: Representação gráfica dos cristais líquidos termotrópicos. (Adaptado da Ref. [12])

A fase esméctica se caracteriza pela presença de uma determinada ordem posicional [1], isto é, as moléculas tendem a se organizar em planos, em conjunto com a ordem

orientacional vista na nemática. Devido a esta ordem posicional em uma dimensão, pode-se dizer que a fase esmética se comporta como um sólido em uma dimensão, porém como um fluido nas outras duas [13]. A fase esmética pode ser subdividida em pequenas classes a depender da direção do diretor em relação à direção normal das superfícies, como as fases esmética-a, esmética-c e esmética-c\*, também conhecida como esmética ferroelétrica, que estão representadas esquematicamente na Fig. 1.5.

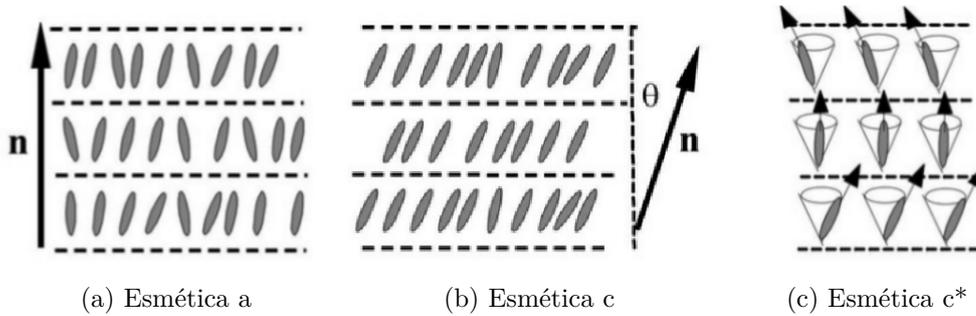


Figura 1.5: Representação gráfica dos cristais líquidos esméticos. (Adaptado da Ref. [14])

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar outras fases além dessas, como, por exemplo, a fase colunar, a *blue phase* e a *twist-bend*. Uma característica a ser estudada dentro dos cristais líquidos nemáticos é o parâmetro de ordem, sendo esse o assunto da próxima seção.

## 1.2 O PARÂMETRO DE ORDEM

O parâmetro de ordem, como o seu nome indica, tem a função de fornecer o ordenamento médio das moléculas. No caso do parâmetro de ordem uniaxial,  $S$ , tem-se que a direção de referência é o próprio diretor nemático  $\vec{n}$ , que, como mencionado na seção anterior, indica a direção preferencial das moléculas [12]. Pode-se definir uma grandeza  $\theta_a$ , pelo ângulo entre a direção da  $a$ -ésima molécula e o diretor  $\vec{n}$ , e a função de distribuição  $f(\theta)$ , que mede a densidade de moléculas com ângulo entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  em relação a  $\vec{n}$ .

Tendo em mente que as moléculas são apolares, portanto  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ , tem-se que o parâmetro de ordem não pode ser dado por  $\langle \cos(\theta_a) \rangle$ , sendo esse diretamente dependente do sentido da molécula. Por outro lado,  $\langle \cos^2(\theta_a) \rangle$ , independe do sentido de  $\vec{n}$  e pode ser utilizada na construção do parâmetro de ordem. Com isso, é conveniente uma parametrização para que  $S$  possua valor nulo no caso isotrópico, isto é, uma fase totalmente desordenada, e 1 no caso nemático ideal [10].

Em uma definição mais formal, pode-se dizer que, na fase isotrópica, as moléculas estão orientadas igualmente em todas as direções, portanto,

$$\langle \cos^2(\theta_a) \rangle = \frac{\int \cos^2 \theta d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{1}{3}, \quad (1.1)$$

sendo a integral realizada em todo o ângulo sólido. Dessa forma, pode-se escrever

$$S = \mathcal{C} \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right), \quad (1.2)$$

em que  $\mathcal{C}$  é uma constante a ser definida.

Para o caso totalmente orientado, tem-se  $f(\theta) = \delta(\theta)$ , com  $\delta(\theta)$  sendo a delta de Dirac, e conseqüentemente  $\langle \cos^2(\theta_a) \rangle = 1$ . A partir disso, é possível obter a grandeza  $\mathcal{C} = \frac{3}{2}$  e reescrever o parâmetro de ordem uniaxial como

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (1.3)$$

no qual  $P_2(\cos \theta)$  é o segundo polinômio de Legendre.

Em certos casos, as moléculas do sistema podem apresentar uma preferência em relação a um segundo diretor  $\vec{l}$ , sendo ela motivada por condições de ancoramento, campos aplicados ou formato das moléculas. Com isso, é possível definir um parâmetro de ordem biaxial,  $P$ , dado por

$$P = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{l}) - P_2(\vec{a} \cdot \vec{m}) \rangle, \quad (1.4)$$

tendo  $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{l}$  representando uma terceira ordem preferencial.

Com base nos dois parâmetro de ordem escalares, uniaxial e biaxial, é possível a construção de um parâmetro de ordem tensorial  $Q$ , contendo o valor dos parâmetros de ordem escalares e os diretores  $\vec{n}$ ,  $\vec{l}$  e  $\vec{m}$ . Os elementos do parâmetro de ordem  $Q$  são escritos como

$$Q_{ij} = \frac{S}{2} (3n_i n_j - \delta_{ij}) + \frac{P}{2} (l_i l_j - m_i m_j), \quad (1.5)$$

sendo que  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker e os índices  $i$  e  $j$  podem assumir os valores 1, 2 ou 3, representando as direções espaciais, tal que  $n_i$  é a  $i$ -ésima componente do diretor  $\vec{n}$  e assim por diante. Esse tensor pode ser representado a partir de uma matriz simétrica e sem traço que, ao ser diagonalizada, é descrita por

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-S+P}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-S-P}{2} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

em que  $S$  é o maior autovalor, correspondente ao autovetor  $\vec{n} = (1, 0, 0)$ , e a diferença entre os outros dois autovalores é o parâmetro de ordem biaxial  $P$ .

Sabendo-se que os autovetores da matriz  $\mathbf{Q}$  são dados pelos diretores  $\vec{n}$ ,  $\vec{l}$  e  $\vec{m}$ , pode ser útil reescrevê-la em termos das direções moleculares. Com algumas manipulações e utilizando-se da notação  $a_n = \vec{a} \cdot \vec{n}$  e similares para  $m$  e  $l$ , pode-se reescrever a Eq. (1.5) como

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} [\langle a_n^2 \rangle (n_i n_j) + \langle a_l^2 \rangle (l_i l_j) + \langle a_m^2 \rangle (m_i m_j)] - \frac{1}{2} \delta_{ij}, \quad (1.7)$$

sendo possível obtê-la em termos de coordenadas generalizadas. Para isso, a  $i$ -ésima componente da molécula  $a$  é dada por

$$a_i = a_m m_i + a_l l_i + a_n n_i, \quad (1.8)$$

para qualquer direção  $\vec{i}$ . Assim o produto entre duas componentes  $a_i$  e  $a_j$  é escrita como

$$\begin{aligned} a_i a_j &= a_m^2 (m_i m_j) + a_l^2 (l_i l_j) + a_n^2 (n_i n_j) + a_m a_l (m_i l_j + m_j l_i) \\ &+ a_m a_n (m_i n_j + m_j n_i) + a_l a_n (l_i n_j + l_j n_i). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Uma simetria na função de distribuição  $f(\theta, \phi)$  faz que as componentes  $\langle a_m a_l \rangle$ ,  $\langle a_m a_n \rangle$  e  $\langle a_l a_n \rangle$  sejam nulas. Assim, vê-se que o valor médio de (1.9) é

$$\langle a_i a_j \rangle = \langle a_m^2 \rangle (m_i m_j) + \langle a_l^2 \rangle (l_i l_j) + \langle a_n^2 \rangle (n_i n_j), \quad (1.10)$$

e, dessa forma, o tensor  $Q_{ij}$ , em termos das componentes moleculares, é dado por

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} \langle a_i a_j \rangle - \frac{1}{2} \delta_{ij}. \quad (1.11)$$

A Eq. (1.11) pode se apresentar como uma forma útil para o cálculo do parâmetro de ordem  $S$  e do diretor  $\vec{n}$  em modelos computacionais. Essa característica é devido a uma maior facilidade de se construir a matriz  $Q_{ij}$ . Assim, o valor de  $S$  e o diretor  $\vec{n}$  são obtidos, respectivamente, extraindo o seu maior autovalor e o autovetor correspondente.

O parâmetro de ordem  $S$  é de suma importância no que se refere à classificação entre a fase isotrópica e a nemática de um cristal líquido. Mas, além da sua definição, pode ser útil também o estudo das atuais teorias que buscam explicar o comportamento dessa grandeza perante à diversos parâmetros. A próxima seção tem como objetivo apresentar a teoria de Maier-Saupe, que representa um potencial de interação molecular isotrópico, que foi resolvido por campo médio.

### 1.3 TEORIA DE MAIER-SAUPE

O modelo de Maier-Saupe, nomeado a partir de seus desenvolvedores Alfred Saupe e Wilhelm Maier [15, 16], é um modelo que leva em consideração um potencial de curto alcance entre moléculas, do tipo

$$V_{ab} = -JP_2(\cos \gamma) = -J\left(\frac{3}{2} \cos^2 \gamma - \frac{1}{2}\right) = -J\left[\frac{3}{2}(\vec{a} \cdot \vec{b})^2 - \frac{1}{2}\right] \quad (1.12)$$

tendo  $\gamma$  como o ângulo entre duas moléculas,  $a$  e  $b$ , que possuem suas direções representadas por  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$ ; e  $J$  como uma constante de interação positiva. Nota-se que esse potencial

favorece o estado nemático, tendo o seu mínimo quando  $\vec{a} = \pm\vec{b}$ .

Para analisar esse potencial, será considerado um sistema de  $N$  moléculas, em que cada uma delas interagem com  $n$  moléculas vizinhas. Dessa forma, a energia média do sistema fica dada por

$$\langle E \rangle = -J \sum_{\{a,b\}} \left[ \frac{3}{2} \langle (\vec{a} \cdot \vec{b})^2 \rangle - \frac{1}{2} \right], \quad (1.13)$$

em que, a somatória e  $m\{a, b\}$  denota todos os pares interagentes possíveis.

Solucionar a Eq. (1.13) analiticamente pode-se demonstrar inviável, portanto, será empregado aqui o método de campo médio. Esse método consiste em considerar um sistema grande o suficiente, de forma que o potencial efetivo seja similar em cada molécula. Desse modo, o problema se resume em analisar um conjunto de moléculas que se comportam independentemente, porém de forma similar. A partir dessas considerações, torna-se válida a seguinte relação:

$$\langle (\vec{a} \cdot \vec{b})^2 \rangle = \langle (a_i b_i)(a_j b_j) \rangle = \langle a_i a_j \rangle \langle b_i b_j \rangle, \quad (1.14)$$

que pode ser reescrita, em termos do tensor  $Q_{ij}$ , na forma

$$\langle (\vec{a} \cdot \vec{b})^2 \rangle = \left( \frac{2}{3} Q_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \left( \frac{2}{3} Q_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) = \frac{4}{9} Q_{ij} Q_{ij} - \frac{4}{9} Q_{ii} + \frac{1}{3}. \quad (1.15)$$

O produto  $Q_{ij} Q_{ij}$ , para nemáticos uniaxiais, pode ser escrito como

$$Q_{ij} Q_{ij} = S^2 \left( \frac{3}{2} n_i n_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right) \left( \frac{3}{2} n_i n_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right) = S^2 \left( \frac{9}{4} n_i n_i n_j n_j + \frac{3}{4} - \frac{3}{4} n_i n_j \delta_{ij} \right) = \frac{3}{2} S^2 \quad (1.16)$$

e, lembrando que a matriz  $Q$  possui traço nulo ( $Q_{ii} = 0$ ), a energia média do sistema fica dada por

$$\langle E \rangle = -\frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{2}{3} S^2 + \frac{1}{3} \right) - \frac{1}{2} \right] = -\frac{JS^2 N n}{2}, \quad (1.17)$$

na qual fator  $1/2$  aparece para se desconsiderar as interações repetidas. A Eq. (1.17) indica que esse potencial cria uma preferência em aumentar o valor de  $S$ , levando o sistema para um estado mais ordenado.

Continuando com a aproximação de campo médio, pode-se supor que o potencial efetivo para cada molécula da rede é expresso por

$$V_{ef}(\theta) = -JSn P_2(\cos \theta), \quad (1.18)$$

isto é, cada molécula está sujeita a interagir com outras  $n$  moléculas, que apontam para uma determinada direção  $\vec{n}$ , com intensidade  $JS$  – sendo  $J$  a mesma intensidade de interação da Eq. (1.12) e  $S$  a indicação de quanto as moléculas estão realmente apontando para  $\vec{n}$  –, e  $\theta$  indica o ângulo que essa molécula realiza com  $\vec{n}$ . Dessa forma, a função de

distribuição é dada por

$$\rho(\theta) = \frac{1}{D} \exp[-\beta(-JSnP_2(\cos \theta))], \quad (1.19)$$

sendo  $D$  a função que normaliza essa distribuição, ou seja,

$$D = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{\beta JSn P_2(\cos \theta)} \sin \theta d\theta. \quad (1.20)$$

A partir da distribuição de probabilidade, é possível obter o parâmetro de ordem

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{\int P_2(\cos \theta) e^{\beta JSn P_2(\cos \theta)} \sin \theta d\theta}{\int e^{\beta JSn P_2(\cos \theta)} \sin \theta d\theta}, \quad (1.21)$$

que, utilizando  $x = -\cos \theta$ , pode ser escrito de forma simplificada:

$$S = \frac{3}{2} \frac{\int_{-1}^1 x^2 e^{Sx^2/T_R} dx}{\int_{-1}^1 e^{Sx^2/T_R} dx} - \frac{1}{2}, \quad (1.22)$$

em que,  $T_R = 2k_B T / 3Jn$  denota a temperatura reduzida.

Uma solução numérica da Eq. (1.22) pode ser obtida, para cada temperatura, do seguinte modo: um valor de  $S$  entre 0 e 1 é escolhido como sendo um valor inicial e a equação é resolvida de forma a gerar um novo valor para  $S$ ; esse novo valor é utilizado dentro da equação e, então, esse processo é repetido até que o valor de  $S$  se torne estável, isto é, até que o valor obtido após o cálculo seja próximo o suficiente do valor utilizado para obtê-lo.

Porém, como essa equação não possui apenas um valor de  $S$  para cada temperatura, pois  $S = 0$  é sempre solução, torna-se necessário também a comparação da energia livre de Helmholtz, dada por

$$F(S, T) = \langle E \rangle + Nk_B T \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \rho(\theta) \ln(\rho(\theta)) \sin \theta d\theta, \quad (1.23)$$

ou, de forma mais explícita, por

$$F(S, T) = -k_B T N \ln(D) + \frac{JNnS^2}{2}. \quad (1.24)$$

O perfil da energia livre de Helmholtz em relação ao parâmetro de ordem  $S$  na temperatura de transição, e para valores um pouco acima e um pouco abaixo dela, pode ser visto na Fig. 1.6.

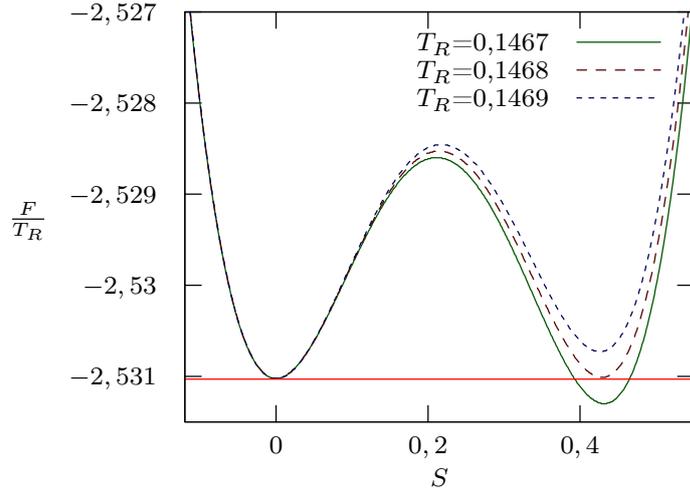


Figura 1.6: Comparativo entre a energia livre na temperatura crítica e suas proximidades. Perceba que ,para  $T_R < 0,1468$ ,  $S = 0$  deixa de ser o estado de menor energia.

A Fig. 1.7 representa o valor de  $S$  em termos da temperatura reduzida, sendo perceptível uma transição de primeira ordem em aproximadamente  $T_{RC} = 0,1468$  ou  $T_C = 0,2202Jn/k_B$ .

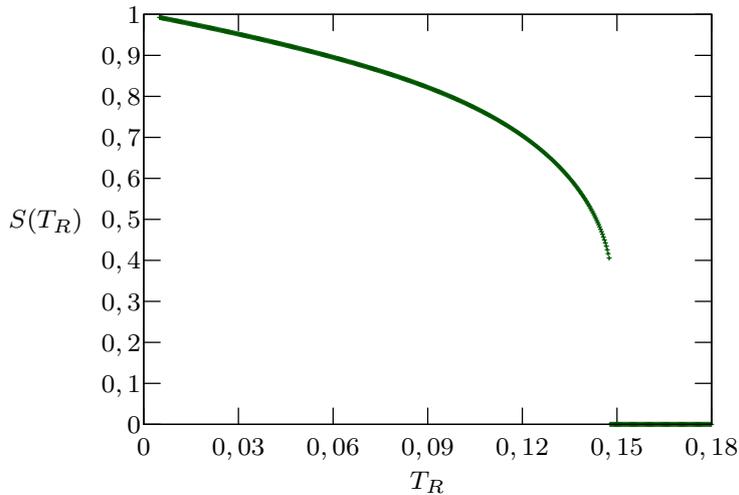


Figura 1.7: Gráfico de  $S \times T_R$ , perceba que, em  $T = T_c$ , o parâmetro de ordem tem um salto de 0,429 para 0.

A teoria de Maier-Saupe representa muito bem o ordenamento dos cristais líquidos nemáticos, ou seja, os resultados teóricos se ajustam muito bem com o que é encontrado experimentalmente. Porém, uma limitação nessa teoria reside em seu potencial isotrópico, no sentido de que todos os tipos de deformações geram contribuições semelhantes. Na próxima seção, será apresentada a teoria elástica de Frank, que leva em consideração os diferentes tipos de deformações e suas contribuições energéticas.

## 1.4 TEORIA ELÁSTICA DE FRANK

Para o desenvolvimento da teoria elástica de Frank, admite-se que o sistema pode ser dividido em pequenos volumes, cada um possuindo um diretor nemático correspondente [10]. Com isso, pode-se considerar que o diretor é definido como uma função contínua dependente da posição, em outras palavras,  $\vec{n} = \vec{n}(\vec{r})$ , e, com isso, as deformações desse diretor ficam dadas pelo tensor

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}. \quad (1.25)$$

Por questões práticas, nos cálculos que se seguem, será utilizada a notação de Einstein.

Definindo uma densidade de energia  $\mathcal{F}(n_{i,j})$  que dependa diretamente das distorções no sistema e que possua um valor  $\mathcal{F}_0$  na ausência de qualquer deformação, e considerando que as deformações são suficientemente pequenas, pode-se escrever a densidade de energia a partir de uma série de potência em torno do estado não distorcido:

$$\mathcal{F}(n_{i,j}) = \mathcal{F}_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{K_{ijkl}}{2}n_{i,j}n_{k,l}, \quad (1.26)$$

tendo  $L_{ij}$  e  $K_{ijkl}$  como a primeira e segunda derivada de  $\mathcal{F}$ , isto é,

$$L_{ij} = \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad ; \quad K_{ijkl} = \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0, \quad (1.27)$$

e sendo desconsiderado os termos de terceira ordem e ordens superiores.

Lembrando da condição de apolaridade dos cristais líquidos,  $\vec{n} = -\vec{n}$ , tem-se que o tensor  $L_{ij}$  deve ser ímpar em relação a  $\vec{n}$ , enquanto  $K_{ijkl}$  deve ser par. Assim, pode-se escrever  $L_{ij}$  como sendo

$$L_{ij} = Ln_k \varepsilon_{ijk}, \quad (1.28)$$

que, em conjunto com a relação

$$\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) = n_k n_{j,i} \varepsilon_{ijk} = -n_k n_{i,j} \varepsilon_{ijk}, \quad (1.29)$$

permite escrever o segundo termo da densidade de energia como:

$$L_{ij}n_{i,j} = -L[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})], \quad (1.30)$$

no qual, como será visto posteriormente, a constante  $L$  possui valor nulo em cristais líquidos nemáticos e um valor diferente de zero para colestéricos.

Ao expandir o tensor  $K_{ijkl}$ , obtém-se

$$K_{ijkl} = K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{K_2}{2} (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{K_4}{2} (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 (\delta_{ij} \delta_{kl}) + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \quad (1.31)$$

Tendo em vista que  $\vec{n}$  é um vetor unitário, é possível definir a seguinte propriedade:

$$n_i n_{i,j} = n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \frac{\partial (n_i n_i)}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \frac{\partial (1)}{\partial x_j} = 0, \quad (1.32)$$

e, dessa forma, torna-se perceptível que  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  não contribuem para a densidade de energia. Dessa maneira, as contribuições dos termos de segunda ordem podem ser descritos por

$$K_{ijkl}(n_{i,j} n_{k,l}) = K_5 n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} + K_6 n_{i,i} n_{k,k} + K_7 n_{i,j} n_{i,j} + K_8 n_{i,j} n_{j,i}. \quad (1.33)$$

O primeiro, segundo e quarto termos da Eq. (1.33) podem ser escritos na forma vetorial utilizando-se as seguintes propriedades:

$$n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} = [(\vec{n} \cdot \vec{\nabla}) \vec{n}]^2 = [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2; \quad (1.34)$$

$$n_{i,i} n_{k,k} = [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}]^2; \quad (1.35)$$

$$n_{i,j} n_{i,j} = [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}]^2 - \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \quad (1.36)$$

O terceiro termo deve ser reescrito a partir da relação

$$n_{i,j} n_{i,j} = n_{i,j} n_{j,i} + [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2. \quad (1.37)$$

Assim, a Eq. (1.26), em notação vetorial, pode ser reescrita como

$$\mathcal{F}(n_{i,j}) = \mathcal{F}_0 - L[\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})] + \frac{1}{2} (K_6 + K_7 + K_8) [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}]^2 + \frac{1}{2} K_7 [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} (K_5 + K_7) [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 - \frac{1}{2} (K_7 + K_8) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \quad (1.38)$$

Por simplicidade, pode-se reescrever as constantes na seguinte forma:

$$K_{11} = K_6 + K_7 + K_8; \quad K_{22} = K_7; \quad K_{33} = K_5 + K_7; \quad K_{24} = K_8, \quad (1.39)$$

para obter a equação

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}'_0 + \frac{1}{2} (K_{11}) [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}]^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) - q]^2 + \frac{1}{2} (K_{33}) [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \quad (1.40)$$

Na equação,  $\mathcal{F}'_0 = \mathcal{F}_0 - q^2/2$ , sendo  $q = L/K_{22}$ , é a energia mínima de um colestérico e que recai para a energia de um estado não distorcido no caso dos nemáticos quando  $q = 0$ .

Os valores  $K_{ij}$  na Eq. (1.40) são chamadas de constantes elásticas e cada uma delas diz respeito a um tipo de deformação: a constante  $K_{11}$  representa a intensidade das deformações do tipo *splay*, em que o diretor  $\vec{n}$  tende a se alinhar em direção da deformação; a constante  $K_{22}$  é dada pelas deformações do tipo *twist*, que representam um giro que o diretor realiza em relação ao eixo de deformação, tendo consigo o termo  $q$  indicando uma torção natural para cristais líquidos colestéricos; a constante  $K_{33}$  expressa as deformações do tipo *bend*, em que a direção da deformação coincide com o diretor  $\vec{n}$ , causando, assim, uma dobra; além das três distorções de superfície, tem-se a constante  $K_{24}$ , chamada de constante de *saddle-splay*, que representa um termo de superfície, como pode ser visto pela lei de Gauss. Para uma melhor visualização, estão representadas as deformações do tipo *splay*, *twist* e *bend* na Fig. 1.8.

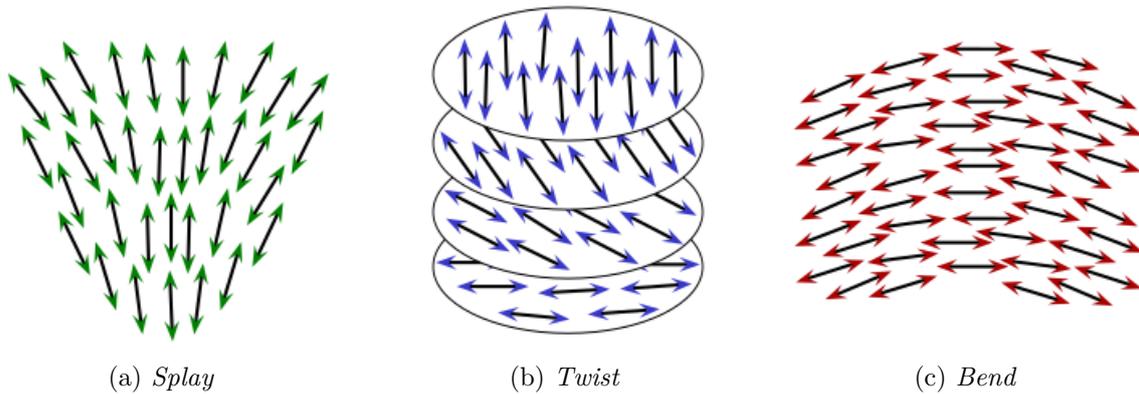


Figura 1.8: Representação gráfica dos três tipos de distorções. (Adaptado da Ref. [12])

Além das interações moleculares, dentro do estudo de cristais líquidos, devem ser consideradas as interações com os fatores externos. Na próxima seção, serão apresentados alguns dos efeitos devido às superfícies e campos aplicados nesse tipo de material.

## 1.5 INTERAÇÕES COM FATORES EXTERNOS

Dentre as interações mais importantes no âmbito das aplicações tecnológicas, têm-se em destaque os efeitos de ancoramento, que ditam o comportamento dos cristais líquidos próximos à superfície de outros materiais, e as interações com campos externos, sejam elétricos ou magnéticos.

### 1.5.1 Condições de ancoramento

Apesar do termo de superfície ser visto na teoria elástica de Frank, durante a execução deste trabalho, será utilizada uma outra forma de se calcular as interações que o material realiza com a superfície. O modelo aqui utilizado, apresentado por A. Rapini e M. Papoular [17], compreende suficientemente bem a fenomenologia dessa interação a partir de um potencial efetivo.

A grosso modo, um determinado ordenamento pode ser percebido na interface da amostra de cristal líquido com um sólido, seja devido a um acúmulo de moléculas próximo a essa interface ou devido à estrutura do outro material. Esse tipo de interação é conhecido como ancoramento, que tende a induzir uma direção preferencial perto da interface. Além disso, é considerado que todo o efeito está contido apenas no contato com a superfície, apesar de, geralmente, seu alcance depender da temperatura da amostra, isto é: enquanto o efeito é apenas local na fase nemática, pode ser visto um maior alcance no potencial de superfície próximo à fase isotrópica.

Essa interação pode ser definida pela equação

$$\mathcal{F}_s = -\frac{W}{2}(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2, \quad (1.41)$$

sendo  $\vec{n}$  o diretor nemático e  $\vec{n}_0$  a representação do eixo fácil, ou direção preferencial, imposto pela superfície; e  $W$  a intensidade do ancoramento, muitas vezes relacionado como  $W = K/L$ , em que  $K$  é uma constante elástica e  $L$  possui dimensão de comprimento – conhecido como comprimento de extrapolação.

No caso de uma interação forte o suficiente para que o diretor próximo à superfície independa do volume, ancoramento forte, pode ser realizada a aproximação  $W \rightarrow \infty$ , equivalente a  $L \rightarrow 0$ . Porém, se  $W$  é finito, a interação é denominada ancoramento fraco, nesse caso,  $L$  é visto como uma distância “virtual” para o caso de ancoramento forte [18].

### 1.5.2 Interações com campos externos aplicados

Um campo magnético externo  $\vec{H}$  de baixa intensidade, ao ser aplicado em uma amostra de cristal líquido com magnetização  $\vec{M}$ , interage com os seus dipolos magnéticos gerando um termo adicional na energia [12] dado por

$$\mathcal{F}_{mag} = -\frac{1}{2}\vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (1.42)$$

O cálculo de  $\vec{M}$  pode ser realizado em termos de  $\vec{H}$ . Para isso, primeiramente, será decomposta  $\vec{H}$  na componente paralela,  $\vec{H}_{\parallel}$ , e perpendicular,  $\vec{H}_{\perp}$ , ao diretor  $\vec{n}$ . Para a

parte paralela, é de se esperar que

$$\vec{H}_{\parallel} = (\vec{H} \cdot \vec{n})\vec{n}, \quad (1.43)$$

e, como a soma das duas componentes deve resultar em  $\vec{H}$ , a parte perpendicular é expressa por

$$\vec{H}_{\perp} = \vec{H} - (\vec{H} \cdot \vec{n})\vec{n}. \quad (1.44)$$

Dessa forma, o cálculo da magnetização fica escrito como

$$\vec{M} = \chi_{\perp}\vec{H}_{\perp} + \chi_{\parallel}\vec{H}_{\parallel} = \chi_{\perp}\vec{H} + \chi_a(\vec{H} \cdot \vec{n})\vec{n}, \quad (1.45)$$

em que  $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  representa a anisotropia magnética. Percebe-se que  $\chi_a > 0$  indica uma tendência das moléculas, e conseqüentemente do diretor, a se alinharem paralelamente ao campo; enquanto  $\chi_a < 0$  os leva a uma configuração perpendicular a ele. Assim, a Eq. (1.42) pode ser escrita como:

$$\mathcal{F}_{mag} = -\frac{1}{2}\chi_a(\vec{H} \cdot \vec{n})^2 - \frac{1}{2}\chi_{\perp}H^2, \quad (1.46)$$

em que o segundo termo do lado direito da equação, por ser independente de  $\vec{n}$ , pode ser incluído na energia do estado fundamental.

De modo similar, a interação com um campo elétrico externo,  $E$ , gera uma contribuição dada por

$$\mathcal{F}_{ele} = -\frac{1}{2}\epsilon_a(\vec{E} \cdot \vec{n})^2 - \frac{1}{2}\epsilon_{\perp}E^2, \quad (1.47)$$

sendo  $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  a anisotropia dielétrica e  $\epsilon_{\parallel}$  e  $\epsilon_{\perp}$  as permissividades elétricas nas direções paralela e perpendicular às moléculas [12].

A partir das condições de ancoramento e da interação com um campo externo, é possível analisar os valores das constantes elásticas vistas na teoria elástica de Frank. Um método para realizar isso é a partir da transição de Fréedericksz, que será apresentada na próxima seção.

## 1.6 TRANSIÇÃO DE FRÉEDERICKSZ

A transição de Fréedericksz, originalmente observada por V. Fréedericksz e A. Riepiewa [19], ocorre quando um campo magnético  $\vec{H}$  ou elétrico possui uma intensidade suficientemente alta para causar uma deformação no diretor em algum ponto da amostra, opondo-se à direção imposta pelas condições de ancoramentos.

Um dos principais interesses da física nesse tipo de transição se deve à possibilidade de utilizá-lo para o cálculo das constantes elásticas. A constante a ser definida depende da configuração do sistema e é obtida em termos da intensidade do campo magnético, da

anisotropia diamagnética, da espessura da amostra e da intensidade do ancoramento. Já do ponto de vista tecnológico, o campo crítico estabelece a diferença entre os estados *on* e *off* de um *pixel* de cristal líquido.

Apesar de existirem cálculos para o caso de ancoramento fraco, neste trabalho, será apresentado apenas o caso forte. As configurações que podem ser utilizadas para uma anisotropia positiva, esquematizadas na Fig. 1.6, são:

- uma amostra sob um ancoramento homogêneo planar submetido a um campo magnético perpendicular à sua superfície serve para identificar a constante de *splay*;
- para a constante de *twist*, é aplicado um campo paralelo à superfície, porém perpendicular ao alinhamento de um ancoramento homogêneo planar;
- ao se aplicar um campo magnético paralelo à superfície em uma amostra homeotrópica, com alinhamento perpendicular à superfície, é possível obter a constante de *bend*.

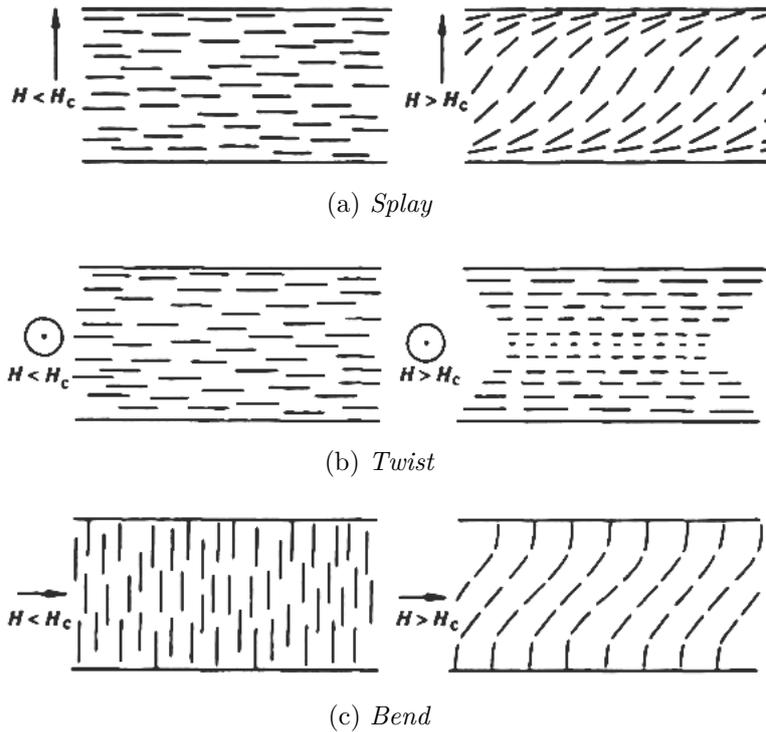


Figura 1.9: Diagrama esquemática das transições de Fréedericksz para o cálculo das constantes elásticas: (a)  $K_{11}$ , (b)  $K_{22}$ , (c)  $K_{33}$ . (Adaptado da Ref. [20])

Para cada um desses casos, o campo crítico é dado por

$$H_{ci} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{ii}}{\mu_0 \chi_a}}, \quad (1.48)$$

sendo  $d$  a espessura da amostra e  $i$  o tipo de distorção a ser estudada. Para exemplificar como a Eq. (1.48) é obtida, será realizado o cálculo para a segunda configuração previamente mencionada.

Considerando uma amostra com os planos perpendiculares ao eixo  $z$ , e localizados em  $z_1 = -d/2$  e  $z_2 = d/2$ , com o eixo fácil apontando para  $x$ , e sendo o campo aplicado dado por  $\vec{H} = H\hat{j}$ , pode-se considerar que todas as moléculas da amostra estão no plano  $xy$ . Desta forma,  $\vec{n}$  fica é dado por

$$\vec{n}(z) = \cos \phi(z)\hat{i} + \sin \phi(z)\hat{j}, \quad (1.49)$$

sendo  $\phi(z)$  o ângulo que o diretor realiza com o eixo  $x$ , dependente apenas de  $z$ , e homogêneo quanto às outras coordenadas. Com o diretor escrito desse modo, a densidade de energia (a menos de uma constante) é escrito como

$$\mathcal{F} = \frac{K_{22}}{2} \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 - \frac{\chi_a}{2} H^2 \sin^2 \phi, \quad (1.50)$$

e, assim, a energia da amostra é expressa por

$$F = A \int_{-d/2}^{d/2} \left[ \frac{K_{22}}{2} \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 - \frac{\chi_a}{2} H^2 \sin^2 \phi \right] dz, \quad (1.51)$$

sendo  $A$  a área da superfície.

Sabendo o comportamento da energia, em termos de  $\phi$  e  $\phi' = \partial\phi/\partial z$ , deve-se obter o valor de  $\phi(z)$  que a minimize. Isso pode ser alcançado a partir da equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi'} = 0, \quad (1.52)$$

a qual, uma vez aplicada na Eq. (1.51), resulta em

$$\phi'' + \xi^{-2} \sin \phi \cos \phi = 0, \quad (1.53)$$

em que  $\xi = \sqrt{\frac{K_{22}}{\chi_a H^2}}$  é o comprimento de coerência magnética. Ao multiplicar  $\phi'$  nos termos dessa equação, percebe-se que

$$\frac{d}{dz} \left[ (\phi')^2 + \xi^{-2} \sin^2 \phi \right] = 0, \quad (1.54)$$

ou, escrito de outra maneira,

$$(\phi')^2 + \xi^{-2} \sin^2 \phi = C. \quad (1.55)$$

O cálculo da constante  $C$  pode ser feito a partir de algumas considerações. O valor de  $\phi$  deve ser simétrico em relação ao eixo  $z$  e possuir, no centro da amostra, o seu valor

máximo ( $\phi_M$ ), dessa forma, a sua derivada será nula nesse ponto. Com isso, pode-se dizer que

$$C = \xi^{-2} \text{sen}^2 \phi_M, \quad (1.56)$$

e, assim, obtém-se

$$\xi^{-1} \int_{-d/2}^0 dz = \int_0^{\phi_M} \frac{d\phi}{(\text{sen}^2 \phi_M - \text{sen}^2 \phi)^{(1/2)}}. \quad (1.57)$$

Utilizando  $\text{sen } \psi = \text{sen } \phi / \text{sen } \phi_M$ , e conseqüentemente

$$d\psi = d\phi \sqrt{\frac{1 - \text{sen}^2 \psi \text{sen}^2 \phi_M}{\text{sen}^2 \phi_M - \text{sen}^2 \phi}}, \quad (1.58)$$

a Eq. (1.57) é reescrita como

$$\frac{d}{2\xi} = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \text{sen}^2 \psi \text{sen}^2 \phi_M}} = K(\text{sen } \phi_M), \quad (1.59)$$

na qual  $K(\text{sen } \phi_M)$  é a integral elíptica completa de primeiro tipo.

Lembrando que o problema é encontrar o valor de  $H$  em que  $\phi$  deixa de ser nulo, pode-se realizar uma aproximação para  $\phi_M$  muito pequeno. Assim, a Eq. (1.59) pode ser expandida na forma

$$\frac{d}{2\xi} \approx \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{8} \phi_M^2, \quad (1.60)$$

na qual, isolando  $\phi_M$ , obtém-se

$$\phi_M = 2\sqrt{\frac{d}{\xi\pi} - 1}. \quad (1.61)$$

Analisando esse resultado, vê-se que, para  $\frac{d}{\xi\pi} < 1$ , o valor de  $\phi_M$  é imaginário, de tal forma que nenhuma distorção é observada no diretor. Portanto, o valor crítico para que tal distorção ocorra é dado por  $d = \xi\pi$ , o que corresponde à Eq. (1.48).

Uma das aplicações dos cristais líquidos mais utilizadas é a confecção de mostradores ópticos, também conhecidos como *displays*. Para o desenvolvimento dessa tecnologia, além de conhecer como esse material se comporta sobre os efeitos de fatores externos, deve ser considerado o modo como a luz se propaga nele. Diante disso, o próximo capítulo é dedicado a apresentar a birrefringência, uma das propriedades ópticas dos cristais líquidos, assim como a apresentação das matrizes de Muller utilizadas para simular essa propriedade em um ambiente computacional.

# CAPÍTULO 2

## PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos possuem uma característica presente em determinados tipos de cristais conhecida como birrefringência, isto é, a presença de diferentes índices de refração para direções distintas. Devido a isso, ondas eletromagnéticas incidentes podem sofrer diferenças em sua polarização.

Neste capítulo, será realizada uma pequena revisão sobre a luz polarizada e os polarizadores, seguida da exposição de algumas das propriedades ópticas dos materiais birrefringentes e, por fim, serão apresentados os parâmetros de Stokes e as matrizes de Muller, utilizados para a simulação dessas propriedades.

### 2.1 LUZ POLARIZADA

Um feixe de luz polarizada monocromática viajando na direção  $z$  pode ser descrito pela composição de uma onda elétrica na direção  $x$  e outra em  $y$  [21], isto é

$$\vec{E} = E_{0x} \cos(kz - \omega t + \varepsilon_x) \hat{i} + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon_y) \hat{j}, \quad (2.1)$$

ou, utilizando a diferença de fase  $\varepsilon = \varepsilon_y - \varepsilon_x$ , pode-se escrever a Eq. (2.1) de uma forma mais compacta:

$$\vec{E} = E_{0x} \cos(kz - \omega t) \hat{i} + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon) \hat{j}. \quad (2.2)$$

A partir dessa equação, é possível, então, definir as polarizações lineares, circulares e elípticas [21]. A polarização linear ocorre quando  $E_{0x} = 0$ ,  $E_{0y} = 0$  ou  $\varepsilon = n\pi$ , sendo  $n$  um inteiro qualquer. No último caso, a equação da onda pode ser reescrita como

$$\vec{E} = (E_{0x} \hat{i} \pm E_{0y} \hat{j}) \cos(kz - \omega t), \quad (2.3)$$

na qual o sinal positivo é utilizado para todo  $n$  par e o negativo para todo  $n$  ímpar. É

perceptível que a amplitude da onda elétrica é dada por

$$E_0 = (E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^{1/2}. \quad (2.4)$$

Por outro lado, uma polarização circular ocorre apenas se as intensidades das ondas em  $x$  e em  $y$  forem iguais, isto é,  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$ , em que  $E_0$  é, de fato, a amplitude da onda. Além disso, a diferença de fase deve ser  $\varepsilon = (2n \pm 1/2)\pi$ , sendo que o sinal positivo denota uma polarização circular no sentido anti-horário, também conhecida por polarização circular de mão direita, e o sinal negativo uma polarização circular no sentido horário, ou de mão esquerda. Dessa forma, o campo elétrico para uma onda circular é descrito por

$$\vec{E} = E_0(\cos(kz - \omega t)\hat{i} \pm \text{sen}(kz - \omega t)\hat{j}) \quad (2.5)$$

e, ao se somar dois feixes circulares de mesma amplitude, porém em sentidos opostos, gera-se um feixe de polarização linear. Um exemplo é visto ao se somar os dois tipos de feixe da Eq. (2.5), quem resulta em um feixe expresso por

$$\vec{E} = 2E_0 \cos(kz - \omega t)\hat{i}. \quad (2.6)$$

A polarização elíptica, por sua vez, pode ser vista como uma combinação das polarizações linear e circular, isto é, elas podem ser vistas como casos particulares da elíptica. Nesse tipo de polarização, a onda se propaga no formato de uma elipse definida por

$$\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 + \left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right) \cos \varepsilon = \text{sen}^2 \varepsilon, \quad (2.7)$$

em que, para uma diferença de fase dada por  $\varepsilon = (n \pm 1/2)\pi$ , tem-se

$$\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 + \left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 = 1, \quad (2.8)$$

que retorna para o caso circular se  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$ .

## 2.2 POLARIZADORES

Um feixe de luz polarizado pode ser obtido de diversas maneiras. Por exemplo, pode-se ocorrer um efeito de polarização devido a um material dieletrico, em que uma das componentes da luz é altamente absorvida pelo material, permitindo apenas a emissão de um feixe polarizado [21]. Outro caso é devido à birrefringência do material, que pode provocar a reflexão total de uma componente do feixe [21]. Além desses casos, é possível que a polarização de um feixe luminoso ocorra devido à reflexão em meios dielétricos ou pelo espalhamento atômico [21].

Usualmente, pode-se dizer que os polarizadores funcionam como filtros, permitindo que apenas uma dada polarização da luz seja transmitida. Para o cálculo da intensidade transmitida, pode-se considerar que um feixe de luz polarizada seja descrito a partir de duas ondas eletromagnéticas em fase, uma com a componente elétrica paralela ao polarizador e outra perpendicular a esta. Dessa forma, a intensidade da onda elétrica transmitida,  $E_{\parallel}$ , é dada por

$$E_{\parallel} = E_0 \cos \theta, \quad (2.9)$$

sendo  $E_0$  a intensidade da onda elétrica incidente e  $\theta$  o ângulo que essa onda faz com o polarizador. Sendo a intensidade luminosa proporcional ao quadrado do campo elétrico, tem-se que a intensidade do feixe transmitido é

$$I(\theta) = I_0 \cos^2 \theta. \quad (2.10)$$

No caso de um feixe não polarizado, que pode ser descrito por uma distribuição homogênea de feixes polarizados, a intensidade transmitida é escrita como

$$I(\theta) = I_0 \int_0^{\pi} \cos^2 \theta d\theta = \frac{I_0}{2}. \quad (2.11)$$

Além dos polarizadores lineares mencionados, é possível encontrar os circulares. Em geral, eles são compostos pela combinação de um material dicroico com um birrefringente. Em muitos casos, esses materiais birrefringentes podem ser denominados retardadores, pois eles geram um atraso em parte do feixe luminoso, conforme será abordado na próxima seção.

## 2.3 MATERIAIS BIRREFRINGENTES

Uma das características vistas nos cristais, assim como nos cristais líquidos, é a presença de uma anisotropia dielétrica. Devido a essa propriedade, o índice de refração depende da direção de propagação e da polarização da luz incidente. Para uma dada direção de propagação, geralmente podem ser detectados dois índices de refração associados com as duas polarizações ortogonais que compõem o feixe. Essa característica é conhecida como birrefringência [22].

É possível distinguir três tipos de cristais em termos de birrefringência. Para tanto considera-se que cada material possui três índices de refração em direções ortogonais. Para o caso em que os três índices são iguais, como em estruturas cúbicas, o material é dado por isotrópico. Nos materiais com dois índices iguais e um diferente, como nas estruturas romboédrica, tetragonal e hexagonal, eles são denominados birrefringentes uniaxiais, que serão melhor abordados a seguir. Um terceiro caso é dado quando os três índices são diferentes entre si, uma característica das estruturas monoclinica, triclinica e ortorrômbica,

sendo esses os materiais com birrefringência biaxial [22].

Para o caso uniaxial, na direção do eixo óptico, tem-se o índice de refração extraordinário ( $n_e$ ) (nos cristais líquidos, essa direção corresponde com o diretor  $\vec{n}$ ). Por outro lado, o índice de refração nas direções perpendiculares ao eixo óptico é tido como índice de refração ordinário ( $n_o$ ). Nesse caso, a medida de birrefringência é dada pela diferença  $\Delta n = n_e - n_o$ .

Quando um feixe polarizado é incidido paralelamente ao eixo óptico, o material se comporta como um meio isotrópico. Por outro lado, se o feixe for incidido perpendicularmente ao eixo óptico, devido à presença de dois índices de refração distintos, o feixe pode ser decomposto em duas ondas, sendo uma delas paralela e a outra perpendicular ao eixo óptico. Dessa forma, para um material de espessura  $d$ , a diferença entre os percursos ópticos é

$$\Lambda = d\Delta n, \quad (2.12)$$

criando, assim, uma diferença de fase dada por

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0}\Delta n \quad (2.13)$$

Além dos dois casos mencionados, a luz pode ser incidida a um ângulo  $\theta$  em relação ao eixo óptico. Nesse caso, o feixe sofre um efeito semelhante ao caso perpendicular, porém com o índice de refração efetivo descrito pela equação [12]

$$n(\theta) = \frac{n_o n_e}{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}, \quad (2.14)$$

que faz o papel do índice de refração extraordinário.

A simulação da luz polarizada pode ser realizada a partir dos parâmetros de Stokes, que serão apresentados na próxima seção.

## 2.4 PARÂMETROS DE STOKES

Uma das formas de se representar um feixe luminoso, seja ele polarizado, parcialmente polarizado ou não polarizado, é a partir do vetor de Stokes, concebido por G. G. Stokes em 1852 [23]. Esse vetor é definido em um espaço matemático quadridimensional e pode ser escrito como:

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}, \quad (2.15)$$

em que  $S_0, S_1, S_2$  e  $S_3$  são conhecidos como parâmetros de Stokes. Enquanto o parâmetro  $S_0$  indica a intensidade total do feixe luminoso, os outros três representam a intensidade do feixe polarizado. O parâmetro  $S_1$  denota uma preferência no sentido horizontal ou, para valores negativos, no sentido vertical. Já feixes com um valor de  $S_2$  elevados apresentam uma tendência de se encontrar com uma polarização em  $+45^\circ$  ou em  $-45^\circ$  para valores negativos. Por fim, a polarização circular do feixe é expressa pelo valor de  $S_3$ , que possui valores positivos para salientar uma polarização no sentido horário e negativos no sentido anti-horário.

Uma das formas de se definir os parâmetros de Stokes é partindo de quatro filtros diferentes que transmitam apenas a metade de uma luz natural incidente. Existem inúmeras combinações diferentes de filtros que podem ser utilizados, mas a escolha mais simples é são os  $F_0, F_1, F_2$  e  $F_3$  [21]:  $F_0$  é um filtro isotrópico, ou seja, ele transmite igualmente todos os tipos de polarização;  $F_1$  é um polarizador na horizontal ( $0^\circ$ );  $F_2$  é um polarizador a  $+45^\circ$ ; e  $F_3$  representa um polarizador circular à direita. Um feixe luminoso qualquer ao ser filtrado por cada um desses filtros individualmente transmite feixes de intensidade  $I_0, I_1, I_2$  e  $I_3$  respectivamente. Os parâmetros de Stokes e os feixes transmitidos se relacionam da seguinte forma:

$$S_0 = 2I_0, \quad (2.16a)$$

$$S_1 = 2I_1 - 2I_0, \quad (2.16b)$$

$$S_2 = 2I_2 - 2I_0, \quad (2.16c)$$

$$S_3 = 2I_3 - 2I_0. \quad (2.16d)$$

É conveniente, então, relacionar esses parâmetros com a equação de onda da luz. Isso pode ser realizado partindo da seguinte equação para uma luz monocromática:

$$\vec{E}(z, t) = E_{0x}(t) \cos[kz - \omega t] \hat{i} + E_{0y}(t) \cos[kz - \omega t + \varepsilon(t)] \hat{j}, \quad (2.17)$$

com  $\varepsilon = \varepsilon_y - \varepsilon_x$  sendo a diferença de fase entre as duas ondas. Com isso, é possível reescrever os parâmetros de Stokes assim:

$$S_0 = \langle E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \rangle, \quad (2.18a)$$

$$S_1 = \langle E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \rangle, \quad (2.18b)$$

$$S_2 = \langle 2E_{0x}E_{0y} \cos \varepsilon \rangle, \quad (2.18c)$$

$$S_3 = \langle 2E_{0x}E_{0y} \sin \varepsilon \rangle, \quad (2.18d)$$

com os brackets representando uma média temporal.

Em geral, o que importa é o valor relativo entre os parâmetros de Stokes e, assim sendo, uma prática comum é a normalização desses parâmetros, o que é realizado dividindo os

parâmetros por  $S_0$ . O grau de polarização,  $V$ , da luz também pode ser obtido a partir dos parâmetros de Stokes [21] pela seguinte relação:

$$V = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}}{S_0}, \quad (2.19)$$

dessa forma, nota-se que uma luz totalmente polarizada é descrita por

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2. \quad (2.20)$$

Se, por um lado, o vetor de Stokes representa um feixe de luz, polarizada ou não, por outro lado, são necessárias ferramentas para que a interação entre um feixe luminoso e um polarizador, ou retardador, possa ser simuladas computacionalmente. Um meio de se realizar essa conexão é através das matrizes de Mueller, que representam esses tipos de interação e são construídas a partir dos vetores de Stokes, que serão apresentados na próxima seção.

## 2.5 MATRIZES DE MUELLER

A partir dos parâmetros de Stokes, é possível, então, a construção das matrizes de Mueller para polarizadores e retardadores. Para isso, o campo elétrico de um feixe luminoso, com polarização totalmente linear em  $\theta$ , pode ser escrito como sendo

$$\vec{E} = E_0 \cos(kz - \omega t)(\hat{i} \cos \theta + \hat{j} \sin \theta), \quad (2.21)$$

e, assim, o vetor de Stokes normalizado correspondente é

$$\vec{S}(\theta) = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos[2\theta] \\ \sin[2\theta] \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.22)$$

Por outro lado, pode-se escrever uma matriz  $P$  que represente os polarizadores assumindo inicialmente a forma

$$P(\theta)_{ij} = \mathbb{C}(\vec{S}(\theta)_i \otimes \vec{S}(\theta)_j) \quad (2.23)$$

ou, na forma matricial:

$$P(\theta) = \mathbb{C} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

em que  $\mathbb{C}$  é uma constante de normalização a ser definida.

Deve-se lembrar que o feixe luminoso toma para si a polarização do polarizador após atravessá-lo. Além disso, o correspondente matemático desse evento é dado pelo produto interno entre a matriz  $P(\theta)$ , que representa o polarizador, e o vetor  $\vec{S}(\theta_{in})$ , que representa o feixe incidente. Dessa forma,

$$P(\theta)_{ij}S(\theta_{in})_i = \mathbb{C}S(\theta_{in})_iS(\theta)_iS(\theta)_j. \quad (2.25)$$

Ao realizar o produto, utilizando-se  $\Delta\theta = \theta - \theta_{in}$ , obtém-se

$$S(\theta_{in})_iS(\theta)_i = 1 + \sin(2\theta)\sin(2\theta_{in}) + \cos(2\theta)\cos(2\theta_{in}) = 1 + \cos(2\Delta\theta) = 2\cos^2(\Delta\theta), \quad (2.26)$$

sendo possível reescrever a Eq. (2.25) como

$$P(\theta)_{ij}S(\theta_{in})_i = 2\mathbb{C}\cos^2(\Delta\theta), \quad (2.27)$$

e, assim, ao compará-la com a Eq. (2.10), torna-se perceptível que  $\mathbb{C} = 1/2$ .

Desse modo, a matriz de Muller para polarizadores lineares fica dada por

$$P(\theta) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.28)$$

De forma similar, é construída a matriz de Mueller para os polarizadores circulares partindo do vetor

$$S_{circ} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \pm 1 \end{bmatrix}, \quad (2.29)$$

em que o sinal positivo representa uma polarização circular de direita e o negativo uma polarização circular de esquerda. A matriz de Mueller para um polarizador circular é

escrita, então, como

$$P_{circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \pm 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.30)$$

com o sinal positivo para um polarizador de direita e negativo para um de esquerda.

Tendo o vetor de Stokes e as matrizes de Mueller para polarizadores, falta agora uma matriz que represente os retardadores. Denotando, então, a matriz para retardadores como  $M_K$ , com

$$M_K = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix}, \quad (2.31)$$

e um feixe luminoso denotado pelo vetor de Stokes  $S$ , nota-se que o feixe após o atraso pode ser escrito como

$$\begin{aligned} S' = M_K \cdot S = \begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} S_0 M_{11} + S_1 M_{12} + S_2 M_{13} + S_3 M_{14} \\ S_0 M_{21} + S_1 M_{22} + S_2 M_{23} + S_3 M_{24} \\ S_0 M_{31} + S_1 M_{32} + S_2 M_{33} + S_3 M_{34} \\ S_0 M_{41} + S_1 M_{42} + S_2 M_{43} + S_3 M_{44} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Para encontrar os elementos da matriz  $M_K$  e para que, no caso generalizado, o retardador cause um atraso  $\delta$  em uma direção  $\theta$  qualquer, pode-se partir do campo elétrico inicial,

$$\vec{E}_i = E_{0x} \cos(kz - \omega t) \hat{i} + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon) \hat{j} \quad (2.33)$$

e, além disso, pode-se realizar a mudança de coordenadas:

$$\hat{i}' = \cos \theta \hat{i} + \text{sen } \theta \hat{j}, \quad (2.34a)$$

$$\hat{j}' = -\text{sen } \theta \hat{i} + \cos \theta \hat{j}, \quad (2.34b)$$

para que  $\hat{i}'$  coincida com a direção de atraso.

Dessa forma, o campo elétrico é reescrito como

$$\begin{aligned}\vec{E}_i = & (E_{0x} \cos(kz - \omega t) \cos \theta + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon) \sin \theta) \hat{i}' \\ & + (-E_{0x} \cos(kz - \omega t) \sin \theta + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon) \cos \theta) \hat{j}'.\end{aligned}\quad (2.35)$$

e, após o atraso, torna-se

$$\begin{aligned}\vec{E}_f = & (E_{0x} \cos(kz - \omega t - \delta) \cos \theta + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon - \delta) \sin \theta) \hat{i}' \\ & + (-E_{0x} \cos(kz - \omega t) \sin \theta + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon) \cos \theta) \hat{j}'.\end{aligned}\quad (2.36)$$

Ainda, as suas componentes podem ser reescritas nas coordenadas originais, após o uso de algumas propriedades trigonométricas, da seguinte forma:

$$E_{fx} = \left[ \begin{array}{l} E_{0x} (\cos \delta \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \\ + E_{0y} \cos \theta \sin \theta (\cos(\varepsilon - \delta) - \cos \varepsilon) \end{array} \right] \cos(kz - \omega t) \quad (2.37a)$$

$$+ \left[ \begin{array}{l} E_{0x} \cos^2 \theta \sin \delta \\ + E_{0y} \cos \theta \sin \theta (-\sin(\varepsilon - \delta) + \sin \varepsilon) \end{array} \right] \sin(kz - \omega t);$$

$$E_{fy} = \left[ \begin{array}{l} E_{0x} \cos \theta \sin \theta (\cos \delta - 1) \\ + E_{0y} (\cos(\varepsilon - \delta) \sin^2 \theta + \cos \varepsilon \cos^2 \theta) \end{array} \right] \cos(kz - \omega t) \quad (2.37b)$$

$$+ \left[ \begin{array}{l} E_{0x} \cos \theta \sin \theta \sin \delta \\ - E_{0y} (\sin(\varepsilon - \delta) \sin^2 \theta + \sin \varepsilon \cos^2 \theta) \end{array} \right] \sin(kz - \omega t).$$

Por outro lado, o campo elétrico final pode ser escrito também como

$$E_f = E'_{0x} \cos(kz - \omega t + \varepsilon_{fx}) \hat{i} + E'_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon_{fy}) \hat{j}, \quad (2.38)$$

cujas componentes ainda podem ser reescritas assim:

$$E_{fx} = E'_{0x} \cos \varepsilon_{fx} \cos(kz - \omega t) - E'_{0x} \sin \varepsilon_{fx} \sin(kz - \omega t); \quad (2.39a)$$

$$E_{fy} = E'_{0y} \cos \varepsilon_{fy} \cos(kz - \omega t) - E'_{0y} \sin \varepsilon_{fy} \sin(kz - \omega t). \quad (2.39b)$$

Comparando as Eqs. (2.37) e (2.39), pode-se deduzir as seguintes relações:

$$E'_{0x} \cos \varepsilon_{fx} = E_{0x} (\cos \delta \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) + E_{0y} \cos \theta \sin \theta (\cos(\varepsilon - \delta) - \cos \varepsilon); \quad (2.40a)$$

$$E'_{0x} \sin \varepsilon_{fy} = -E_{0x} \cos^2 \theta \sin \delta + E_{0y} \cos \theta \sin \theta (\sin(\varepsilon - \delta) - \sin \varepsilon); \quad (2.40b)$$

$$E'_{0y} \cos \varepsilon_{fy} = E_{0x} \cos \theta \sin \theta (\cos \delta - 1) + E_{0y} (\cos(\varepsilon - \delta) \sin^2 \theta + \cos \varepsilon \cos^2 \theta); \quad (2.40c)$$

$$E'_{0y} \sin \varepsilon_{fy} = -E_{0x} \cos \theta \sin \theta \sin \delta + E_{0y} (\sin(\varepsilon - \delta) \sin^2 \theta + \sin \varepsilon \cos^2 \theta). \quad (2.40d)$$

Com essas relações, é perceptível que  $E'_{0x}$  e  $E'_{0y}$  são dados por:

$$E'_{0x}{}^2 = \frac{E_{0x}^2}{2}(1 + \cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta) + \frac{E_{0y}}{2} \sin^2(2\theta)(1 - \cos \delta) \quad (2.41a)$$

$$+ E_{0x}E_{0y} \sin(2\theta)(\sin \varepsilon \sin \delta + \cos(2\theta) \cos \varepsilon(1 - \cos \delta));$$

$$E'_{0y}{}^2 = \frac{E_{0x}^2}{2} \sin^2(2\theta)(1 - \cos \delta) + \frac{E_{0y}}{2}(1 + \cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta) \quad (2.41b)$$

$$- E_{0x}E_{0y} \sin(2\theta)(\sin \varepsilon \sin \delta + \cos(2\theta) \cos \varepsilon(1 - \cos \delta)).$$

Agora, utilizadas as Eqs. (2.18) (2.40) e (2.41), são possíveis os cálculos dos parâmetros de Stokes:

$$S'_0 = S_0; \quad (2.42a)$$

$$S'_1 = S_1(\cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta) + S_2 \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) + S_3 \sin(2\theta) \sin \delta; \quad (2.42b)$$

$$S'_2 = S_1 \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) + S_2(\cos^2(2\theta) \cos \delta + \sin^2(2\theta)) - S_3 \cos(2\theta) \sin \delta; \quad (2.42c)$$

$$S'_3 = -S_1 \sin(2\theta) \sin \delta + S_2 \cos(2\theta) \sin \delta + S_3 \cos \delta. \quad (2.42d)$$

Convém lembrar que

$$S'_2 = \langle E'_{0x}E'_{0y} \cos \epsilon' \rangle \quad (2.43a)$$

$$= \langle E'_{0x} \cos \epsilon'_x E'_{0y} \cos \epsilon'_y + E'_{0x} \sin \epsilon'_x E'_{0y} \sin \epsilon'_y \rangle;$$

$$S'_3 = \langle E'_{0x}E'_{0y} \sin \epsilon' \rangle \quad (2.43b)$$

$$= \langle E'_{0x} \cos \epsilon'_x E'_{0y} \sin \epsilon'_y - E'_{0x} \sin \epsilon'_x E'_{0y} \cos \epsilon'_y \rangle.$$

Comparando (2.32) e (2.42), pode-se reescrever a matriz para retardadores como

$$M_K = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) & \sin(2\theta) \sin \delta \\ 0 & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) & \cos^2(2\theta) \cos \delta + \sin^2(2\theta) & -\cos(2\theta) \sin \delta \\ 0 & -\sin(2\theta) \sin \delta & \cos(2\theta) \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix}. \quad (2.44)$$

Além das matrizes de Mueller e dos vetores de Stokes, existem as matrizes e vetores de Jones que integram o cálculo de Jones. Apresentado por ele em 1941 [24–27], o cálculo é descrito em um espaço complexo bidimensional. Uma das vantagens do vetor de Jones reside na capacidade de guardar a informação total da fase do feixe luminoso, permitindo,

assim, a interação entre feixes coerentes. Por outro lado, o vetor de Jones descreve apenas a parte polarizada da luz, diferente do vetor de Stokes, que guarda a intensidade total do feixe.

# CAPÍTULO 3

## MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Por muito tempo, o desenvolvimento científico foi moldado por dois pilares: os estudos teóricos e as observações experimentais. De modo geral, pode ser observada uma conexão entre eles, afinal, ora uma teoria é formulada para explicar o que se vê experimentalmente, ora o experimento é realizado para testar a validade de uma teoria. Porém, em muitos casos, é inviável a realização de testes experimentais, pois eles poderiam ser demasiadamente custosos, imprecisos ou até mesmo impossíveis de serem realizados.

O desenvolvimento dos computadores possibilitou solucionar muitos desses problemas, pois, por meio de modelos computacionais, tornou-se possível simular um modelo real e, assim, analisar o seu comportamento. Uma das formas de classificar as simulações é dada entre os modelos determinísticos, nos quais os dados de saída dependem exclusivamente dos de entrada, e os estocásticos, que dependem de variáveis pseudoaleatórias, sendo esse segundo o que foi utilizado neste trabalho.

No presente capítulo, será apresentado o método de Monte Carlo em um âmbito geral e como ele se envolve com a mecânica estatística, assim como o algoritmo de Metropolis, sendo este demonstrado a partir da solução do modelo de Ising bidimensional. Serão abordados ainda os modelos de Lebwohl-Lasher, utilizados para a simulação de cristais líquidos a partir do potencial de Maier-Saupe discretizado, bem como o potencial de GHRL (Gruhn-Hess-Romano-Luckhurst), também conhecido como um Lebwohl-Lasher estendido. Além disso, serão apresentados os meios utilizados para visualizar a rede, tais como a construção de texturas por matrizes de Muller e a confecção de *isosurfaces*, construídas a partir do parâmetro de ordem microscópico local.

### 3.1 O MÉTODO DE MONTE CARLO

Em 1946 [28, 29], Stanislaw Ulam tentou calcular de forma exata a probabilidade do jogo *canfield Solitaire* ser encerrado com as 52 cartas de forma bem sucedida. Após várias tentativas, Ulam teve a ideia de abordar o problema de uma forma mais prática: simular uma grande quantidade de jogos para, assim, obter a probabilidade a partir deles, utilizando-se dos computadores, que há pouco tempo haviam sido desenvolvidos.

Com base nisso, Ulam junto com John von Neumann passou a realizar simulações com o objetivo de calcular a difusão de nêutrons em materiais fissionáveis. Esse método, futuramente batizado por Nicholas Metropolis como método de Monte Carlo, pode ser descrito como todo método que resolva um problema a partir de variáveis aleatórias, podendo ser aplicado em diversas áreas, como Física, Biologia, Estatística, entre muitas outras.

Um exemplo comum, para melhor entender o funcionamento desse método, é dado pelo cálculo do valor de  $\pi$ . Para isso, define-se a relação:

$$\frac{A_c}{A_q} = \frac{\pi(l/2)^2}{l^2}, \quad (3.1)$$

como tendo a área de uma circunferência com diâmetro  $l$  descrita por  $A_c$  e a área de um quadrado de lado  $l$  por  $A_q$ . Com essa relação, o valor de  $\pi$  pode ser calculado a partir de

$$\pi = \frac{4A_c}{A_q}. \quad (3.2)$$

Com isso, basta definir uma rede quadrada de tamanho  $i \times i$ . O cálculo das áreas pode ser realizado a partir do sorteio de pares ordenados inteiros  $(x, y)$  com valores entre  $(0, 0)$  e  $(i, i)$ . Para calcular a “área” do círculo, quando for obtido  $\sqrt{x^2 + y^2} \leq i$ , aumenta-se o valor de um contador arbitrário,  $n_c$ , por exemplo, em uma unidade. Para o quadrado, são computados todos os sorteios, pois todos os pontos estão definidos dentro desse quadrado.

Percebe-se que, para esse exemplo, foi utilizado um quarto de circunferência com raio  $i$  para um quadrado de mesma dimensão, simplificando os cálculos realizados pelo computador sem afetar a razão entre as áreas. Para  $n$  sorteios, tem-se que o valor estimado de  $\pi$  é dado por

$$\pi = \frac{4n_c}{n}. \quad (3.3)$$

Ao realizar tal método, tem-se que a precisão é afetada pelos seguintes elementos:

- o tamanho da rede, pois uma rede maior faz que a área entendida como parte da circunferência se torne mais próxima do formato que deveria possuir;
- o número de pontos sorteados, pois, como em todo estudo estatístico, um valor elevado de dados é necessário para se obter uma boa média;
- a aleatoriedade do gerador de números aleatórios, pois, sendo que apenas valores pseudoaleatórios podem ser produzidos por computadores, quanto maior a sequência gerada e mais uniformemente forem distribuídos os valores, mais confiável será o resultado obtido.

Para esse exemplo específico, o primeiro item pode ser resolvido sorteando-se pares ordenados reais entre  $(0, 0)$  e  $(1, 1)$ , em vez de valores inteiros. Desse modo, não é necessário

definir uma rede, de tal forma que será simulado um círculo de raio unitário inscrito em um quadrado de área unitária. Os pontos dentro do círculo,  $n_c$ , são computados sempre que  $\sqrt{x^2 + y^2} \leq 1$ . Esse segundo modo apresenta uma precisão maior e um menor tempo de execução.

Nesse exemplo em questão, ao se retirar o coeficiente de variação para diferentes quantidades de sorteios  $n$ , apresentado na Fig. 3.1, é visível que  $\sigma_\pi/\pi$  é proporcional a  $n^{-1/2}$ .

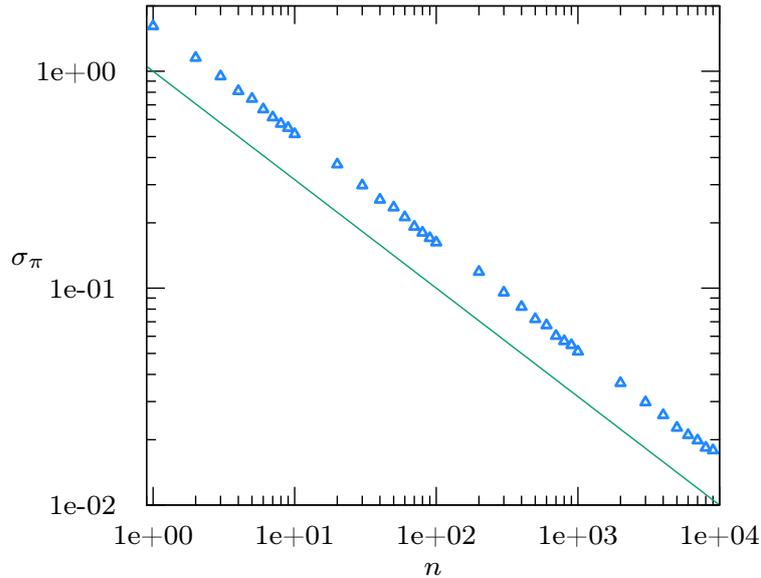


Figura 3.1: Os pontos representam o desvio padrão pelo número de sorteios, obtidos em uma simulação de Monte Carlo para o cálculo de  $\pi$ . A linha contínua representa a função  $y = x^{-1/2}$  e foi disposta para uma melhor comparação.

## 3.2 O MÉTODO DE MONTE CARLO NA MECÂNICA ESTADÍSTICA

Na visão da mecânica estatística o método de Monte Carlo é utilizado para se obter os valores médios das propriedades de um dado sistema, tendo como base principal o estudo de *ensembles*. A partir destes estudos, tem-se que a probabilidade do sistema em equilíbrio se encontrar no estado  $s$  é dada por

$$P(s) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta\mathcal{H}(s)], \quad (3.4)$$

sendo  $Z$  a função de partição descrita como

$$Z = \sum_s \exp[-\beta\mathcal{H}(s)], \quad (3.5)$$

em que  $\mathcal{H}(s)$  é a hamiltoniana que descreve a energia do sistema no estado  $s$  e  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  é a temperatura inversa, lembrando que  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura do sistema em escala absoluta.

Com isso, a média de uma propriedade do sistema, que possua valor  $f(s)$  para um dado microestado  $s$ , pode ser calculada por

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s)P(s). \quad (3.6)$$

Por outro lado, o método de Monte Carlo tem a proposta de estimar o valor de  $\langle f \rangle$  utilizando

$$\langle f \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(s_i), \quad (3.7)$$

para  $M$  estados gerados a partir da probabilidade  $P(s)$ . Convém lembrar, como visto, que essa estimativa se torna melhor para valores elevados de  $M$ .

Diante disso, torna-se necessária a construção de um sistema, de tal forma que ele possua uma probabilidade  $P(s)$  de ser encontrado em seus respectivos estados. Para isso, esse sistema deve evoluir a partir de um processo markoviano, isto é, sua dinâmica deve ser definida pela matriz estocástica  $T(s, s')$ . De forma resumida, essa matriz apresenta a probabilidade do sistema passar de um estado  $s$  para um estado  $s'$ . Assim, a probabilidade do sistema ir para o estado  $s$  fica dada por

$$P(s) = \sum_{s'} T(s, s')P(s'), \quad (3.8)$$

lembrando que  $T(s, s')$  deve ser normalizado, ou seja,

$$\sum_s T(s, s') = 1. \quad (3.9)$$

Além disso, a matriz estocástica deve respeitar o balanceamento detalhado, isto é,

$$T(s', s)P(s) = T(s, s')P(s'). \quad (3.10)$$

Diferente do que ocorre nos processos markovianos em geral, nos quais as probabilidades dos estados podem ser obtidas a partir da matriz  $T(s, s')$ , no método de Monte Carlo, o problema se resume em construir uma matriz que satisfaça as probabilidades de um dado sistema [30]. Existem diversas formas de se construir essa matriz, porém uma das mais utilizadas é a que parte do algoritmo de Metropolis que será apresentado na próxima seção. Para um melhor entendimento de seu funcionamento, será demonstrado um dos exemplos mais conhecidos de seu uso, isto é, a solução numérica do modelo de Ising bidimensional.

### 3.3 O ALGORITMO DE METROPOLIS E A SOLUÇÃO DO MODELO DE ISING

Dentro do algoritmo de Metropolis, desenvolvido por Nicholas Metropolis, para cada estado, é definida uma vizinhança, ou seja, um conjunto de estados vizinhos, que delimitam quais são as possibilidades de evolução do sistema, isto é,  $T(s, s') = 0$  se  $s$  não pertencer à vizinhança de  $s'$ . É importante definir um sistema em que, se  $s$  está na vizinhança de  $s'$ , o inverso também é válido, garantindo a sua reversibilidade.

Por simplicidade, será considerado aqui um sistema em que cada estado possua  $N$  estados vizinhos. Além disso, parte-se da ideia de que o sistema tem uma tendência em buscar o estado de menor energia. Dessa forma, uma transição de estados é automaticamente aceita caso o sistema transite de um estado  $s$  para um estado  $s'$  com energia menor. O elemento da matriz estocástica para esse ponto fica definida por

$$T(s, s') = \frac{1}{N}, \quad \text{se } H(s') \leq H(s), \quad (3.11)$$

e, utilizando a condição de balanço detalhado (3.10), o elemento  $T(s', s)$  é dado por

$$T(s', s) = \frac{1}{N} \exp\{-\beta[H(s') - H(s)]\}, \quad \text{se } H(s') \leq H(s). \quad (3.12)$$

Percebe-se que o fator  $\frac{1}{N}$  denota a possibilidade do sistema tentar evoluir para o estado  $s'$ . É possível também definir os elementos da diagonal, que descrevem a probabilidade do sistema se manter no mesmo estado, como sendo

$$T(s, s) = 1 - \sum_{s \neq s'} T(s, s'). \quad (3.13)$$

Dentro das simulações, é uma prática comum deixar o sistema evoluir por um tempo, para que ele possa entrar em equilíbrio antes do início da coleta de dados. Dito de outra forma, durante a execução do programa, são realizados  $M + D$  passos, então, os  $D$  primeiros resultados são descartados e o valor médio de uma propriedade qualquer fica descrito por

$$\langle f \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M f(j + D), \quad (3.14)$$

sendo esse procedimento geralmente conhecido por *transiente* [6, 30].

Um exemplo que pode demonstrar os processos acima mencionados é a aplicação deste algoritmo dentro do modelo de Ising bidimensional.

### 3.3.1 Modelo de Ising bidimensional

O modelo de Ising, que foi resolvido analiticamente em uma dimensão por Ernst Ising [31], é utilizado para descrever a transição de fase de um material paramagnético para um ferromagnético e vice-versa [32]. Nesse modelo, pode-se definir um material como uma rede de spins, possuindo dois estados possíveis cada um, todos alinhados em  $z$  e com o momento de dipolo normalizado, isto é, possuindo valor  $\sigma_i = 1$  quando apontam para cima e  $\sigma_i = -1$  quando para baixo. Esses momentos de dipolo possuem uma interação de curto alcance, interagindo apenas com os primeiros vizinhos,<sup>1</sup> com uma energia de interação definida por  $-J$ , que indica se o material possui uma tendência ferromagnética ( $J > 0$ ) ou antiferromagnética ( $J < 0$ ). Além disso, caso haja um campo magnético externo  $H$  na mesma direção  $z$ , haverá uma tendência dos momentos de dipolo se alinharem no mesmo sentido.

De forma resumida, esse modelo pode ser descrito pela hamiltoniana [32] do seguinte modo:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\{i,j\}} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i, \quad (3.15)$$

cuja somatória em  $\{i, j\}$  denota que ela é realizada para todos os  $i$  e  $j$  que forem primeiros vizinhos.

Da mecânica estatística, tem-se que o calor específico e a suscetibilidade magnética são proporcionais à variância da energia e da magnetização respectivamente e, mais especificamente, elas podem ser calculadas a partir das Eqs. [32]:

$$c_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{Nk_B T^2}, \quad (3.16)$$

para o calor específico, e

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{Nk_B T}, \quad (3.17)$$

para a suscetibilidade magnética.

Nesse modelo, cada estado é definido pela combinação dos estados de todos os momentos de dipolo da rede, de tal forma que uma rede de  $N$  sítios possua  $2^N$  estados acessíveis. Para sua simulação, será considerada uma dinâmica em que, a cada instante, apenas um dos dipolos possa mudar a sua direção. Desse modo, a vizinhança de um estado fica definida pela combinação de  $N$  estados, quase idênticos, em que apenas um dos seus dipolos estará apontando para o sentido oposto do estado original.

Com essas informações, pode-se realizar a simulação desse modelo, em que, inicialmente, cria-se uma rede a partir da atribuição dos valores 1 e -1 em cada ponto da rede de forma aleatória. Tal processo é realizado para que não haja alguma tendência inicial.

---

<sup>1</sup>Neste caso, os primeiros vizinhos são os vizinhos de Neuman que, em uma rede bidimensional, são os quatro vizinhos ortogonais ao ponto em questão.

Aqui será tratada uma rede com condições periódicas de contorno, diminuindo, assim, os efeitos de borda.

Com a rede definida, é realizada a evolução do sistema. Nessa etapa, a cada passo é sorteado um sítio aleatório da rede, de tal forma que todos os sítios possuam a mesma probabilidade de serem sorteados. A partir do sítio sorteado, é calculada a variação da energia gerada pela inversão do dipolo correspondente. Em tese, existem duas formas do novo estado ser aceito: em uma delas, isso ocorre automaticamente caso o novo estado possua uma energia menor que a original; na outra, se houver um incremento na energia, é sorteado um valor aleatório, entre 0 e 1, e, se ele for menor que  $\exp[-\beta\Delta E]$ , então, o novo estado é aceito. Caso nenhuma dessas situações ocorra, o sistema se mantém no estado original e um novo sítio é sorteado. Percebe-se que, dessa forma, as condições (3.11) e (3.12) são satisfeitas.

No decorrer da simulação, pode-se nomear cada tentativa de evolução da rede como um passo de Metropolis. Além disso, é comum considerar o tempo de evolução da rede em passos de Monte Carlo, que equivale à realização de uma quantia desses passos correspondente ao número de sítios na rede [6].

Um ponto que deve ser mencionado é o procedimento denominado por transiente. Esse procedimento em questão é dado por um tempo de relaxamento, para que o sistema possa entrar em um estado de equilíbrio, que pode variar de acordo com as necessidades do sistema a ser estudado. Dessa forma, durante o transiente, é realizada a evolução do sistema sem a obtenção de nenhum dado.

Concluído o transiente, é iniciada a coleta de dados, na qual, para cada passo de Metropolis, é efetuada a evolução e a obtenção dos valores a serem estudados. Após uma quantia razoável de passos de Monte Carlo, os dados obtidos são armazenados para que haja a variação de algum parâmetro, como a temperatura. Então, é desempenhado um novo transiente e uma nova coleta de dados. Os processos aqui mencionados são executados até que todos os parâmetros desejados sejam aplicados.

Na Fig. 3.2, estão os gráficos que representam os valores de energia e magnetização por spin, além do calor específico e da suscetibilidade magnética, obtidos em simulações com redes quadradas ( $L \times L$ ) submetidas a uma condição periódica de contorno e com os tamanhos  $L = 5, 10, 20, 100$  e  $H = 0$ . Nessas simulações, é possível perceber que redes maiores apresentam de forma mais explícita uma transição de segunda ordem na temperatura crítica  $T_c \approx 2.3$ .

Uma observação deve ser feita em relação aos dados obtidos para a magnetização: em pequenas redes, existe uma probabilidade, por menor que seja, do sistema permitir a rotação de um dos seus spins e isso acarretar um efeito em cadeia, levando todos os spins a se posicionarem em sentido oposto. O acontecimento desse evento não deve gerar grandes consequências para a energia, assim como para o calor específico, porém, na visão da magnetização, surge uma grande chance de seu valor médio ser muito baixo ou

praticamente nulo.

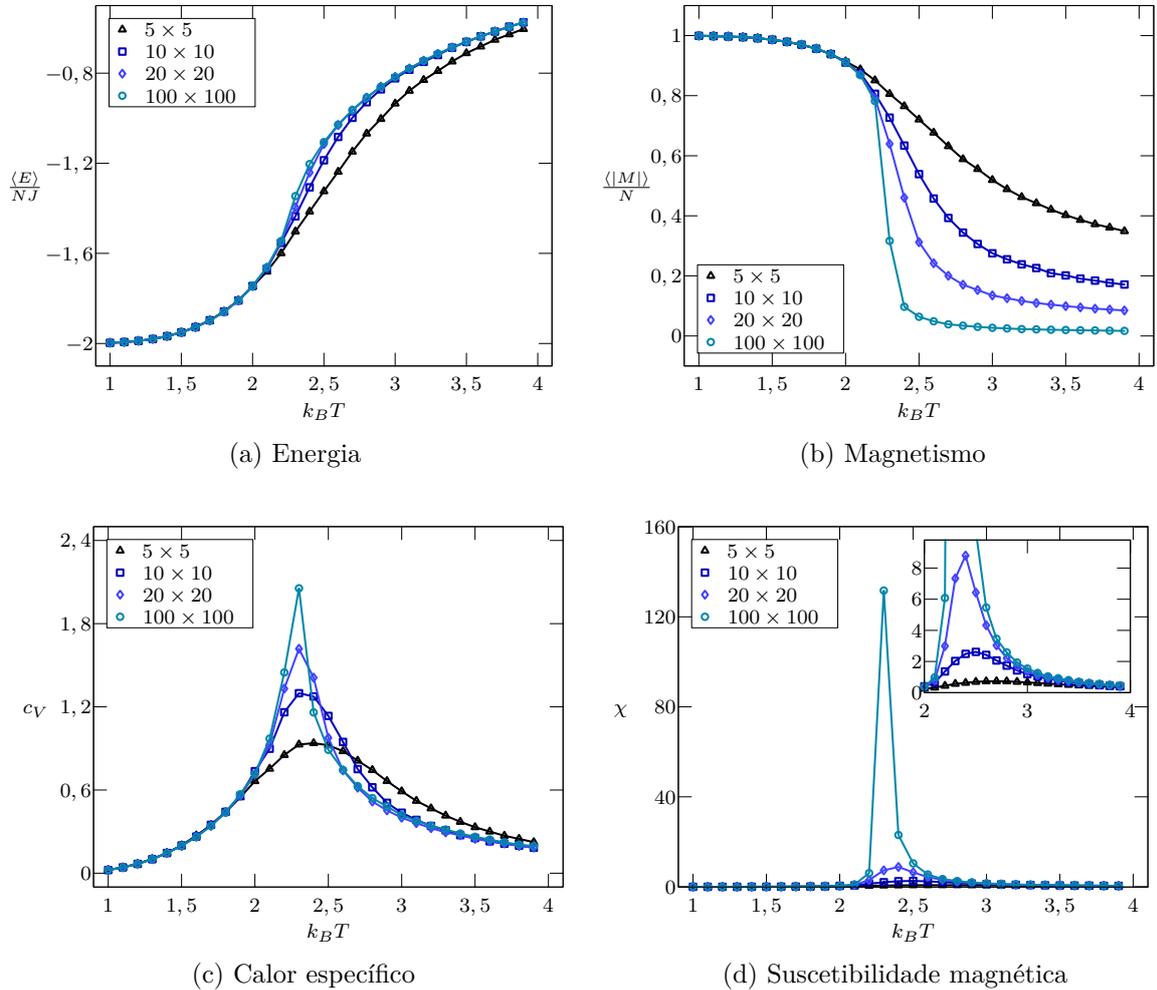


Figura 3.2: Gráficos obtidos para (a) energia, (b) magnetização, (c) calor específico e (d) suscetibilidade magnética para diversos tamanhos de rede.

Um outro tipo de análise que pode ser realizado é apenas considerar o valor absoluto da magnetização, assim, os valores obtidos para redes menores tendem a concordar melhor com os que são obtidos em redes maiores, lembrando que o foco desse modelo é a transição de um material ferromagnético para um paramagnético. Na Fig. 3.3, está representada a diferença obtida entre o valor médio da magnetização absoluta e o valor absoluto da magnetização média. Percebe-se que, em redes menores o valor de  $|\langle M \rangle|$  se torna nulo em temperaturas muito abaixo do que ocorre para  $\langle |M| \rangle$ .

A simulação de cristais líquidos pode ser realizada a partir de diversos modelos, tanto determinísticos quanto estocásticos. Neste trabalho, foram realizadas apenas simulações de Monte Carlo. Diante disso, será apresentado na próxima seção o modelo de Lebwohl-Lasher e como ele pode ser utilizado.

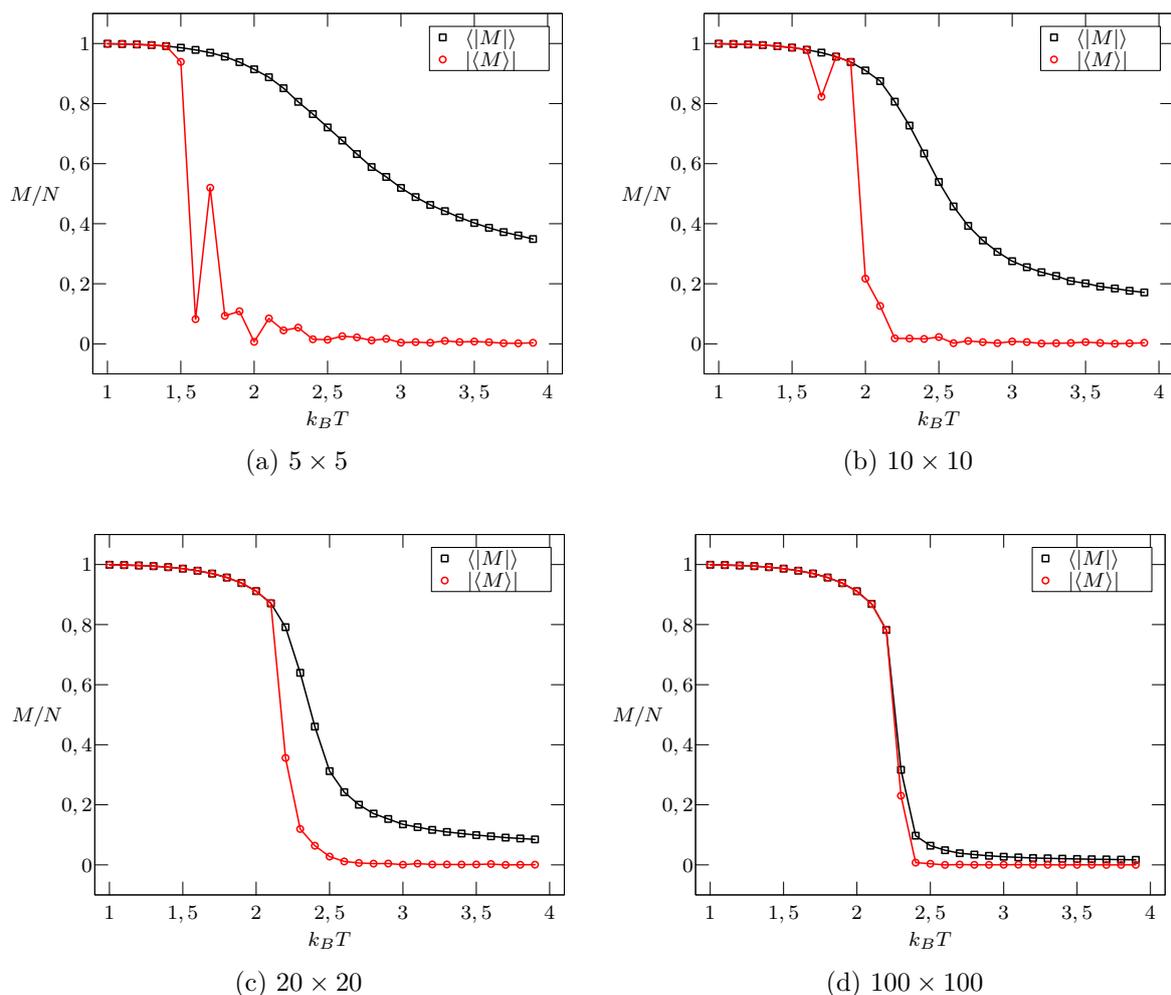


Figura 3.3: Comparação entre o valor médio da magnetização absoluta e o valor absoluto da magnetização média para as redes  $5 \times 5$ ,  $10 \times 10$ ,  $20 \times 20$  e  $100 \times 100$ .

### 3.4 O MODELO DE LEBWOHL-LASHER

Com base na solução do modelo de Ising, Gordon Lasher aplicou o algoritmo de Metropolis nos estudos de cristais líquidos e, em março de 1972, apresentou um dos primeiros artigos em simulação computacional voltados para esse material [33]. Em seu artigo, ele utiliza o modelo apresentado e resolvido pelo método de aproximação de campo médio por Maier e Saupe:

$$E = - \sum_{i,j} J_{\{ij\}} P_2(\cos\theta_{ij}), \quad (3.18)$$

cuja somatória é realizada apenas entre primeiros vizinhos. A partir disso, Lasher desenvolveu o modelo no qual, dentro de suas simulações, cada ponto da rede tinha 12 estados simétricos apontando para as faces de um dodecaedro equilátero, sendo apenas 6 deles distintos entre si, devido à simetria das moléculas. Apesar de relativamente simples, o seu modelo apresentava uma transição de primeira ordem, entre as fases nemática e iso-

trópica, na temperatura invertida  $T_R^{-1} = 1/k_B T = 0,75$  para um potencial de interação unitário.

Em julho de 1972, Lebwohl e Lasher publicaram os resultados de simulações, semelhantes a anterior, dando liberdade para cada molécula se posicionar em qualquer direção [4]. A confecção de um programa para a simulação do modelo de Lebwohl-Lasher, ligeiramente diferente ao proposto no artigo original, é dada pelos passos descritos a seguir.

Inicialmente, o tipo de rede a ser trabalhado é definido. Em geral, são simuladas redes retangulares em casos bidimensionais ou redes cúbicas em casos tridimensionais por serem mais simples de serem definidas, sendo possível a simulação de muitos outros tipos de estruturas dependendo da natureza do problema. Para se evitar efeitos de borda e criar redes pseudoinfinitas, normalmente são utilizadas condições periódicas de contorno, salvo as superfícies nas quais haja algum tipo de ancoramento.

Tendo a estrutura da rede definida, é necessário tratar da direção inicial das moléculas. Na ausência de condições de ancoramento, em qualquer temperatura, pode-se iniciar a rede tanto de forma totalmente ordenada quanto sem ordem alguma, de modo que ela deverá convergir para um mesmo estado de equilíbrio. Nesse caso, a escolha da configuração deve ser decidida de acordo com a temperatura inicial do sistema.

Por questões de praticidade, pode ser proveitoso utilizar uma configuração ordenada para sistemas abaixo da temperatura de transição e uma desordenada para sistemas acima dela. Para os casos totalmente desordenados, pode-se definir a direção das moléculas sorteando-se três valores aleatórios entre -1 e 1, referentes às três direções cartesianas. A partir disso, é realizada a normalização desses valores para, assim, obter um vetor unitário. Uma forma alternativa de realizar esse procedimento é dada pelo sorteio dos valores de  $\theta$ , entre 0 e  $2\pi$ , e  $\phi$ , entre 0 e  $\pi$ , para realizar o cálculo dos diretores a partir das coordenadas esféricas. Nota-se que esse procedimento gera diretores automaticamente normalizados, porém com um ordenamento ligeiramente maior.

A evolução do sistema é realizada de forma similar ao procedimento visto no modelo de Ising, mas com algumas diferenças cruciais. Primeiramente, deve-se analisar os estados vizinhos para os quais o sistema pode evoluir, sendo que o método usual é escolher uma molécula aleatoriamente e tentar girá-la em uma direção arbitrária. Para a rotação das moléculas, é escolhida uma direção arbitrária ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) na qual será aplicada uma rotação de  $\alpha$  radianos. A amplitude em que esse ângulo pode ser escolhido é constantemente ajustada para que a taxa de aceitação do sistema seja aproximadamente 50% [34].

Um dos dados mais importantes que podem ser tirados durante a simulação de cristais líquidos são os parâmetros de ordem. Como apresentado na seção 1.2, o cálculo deles pode ser realizado a partir da matriz [35]:

$$Q_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^N [u_{k,i} u_{k,j} - \frac{1}{3} \delta_{i,j}], \quad (3.19)$$

na qual  $u_{k,i}$  se refere a  $i$ -ésima componente da molécula  $k$  e a somatória é realizada em todas as moléculas da rede. O parâmetro de ordem da rede é dado pelo maior autovalor dessa matriz, e o autovetor correspondente representa o eixo nemático principal.

Dependendo do tipo de sistema a ser tratado, como no caso de uma amostra sob o efeito de ancoramento em uma direção e um campo aplicado em uma direção perpendicular, o parâmetro de ordem geral pode não trazer muito bem uma informação geral do sistema. Assim sendo, pode ser interessante o cálculo do parâmetro de ordem em relação a uma direção específica. Nesse caso, ao se escolher a direção  $x$ , por exemplo, têm-se o parâmetro  $P_{2x}$  dado por

$$P_{2x} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^N \left[ \frac{3}{2} \vec{u}_k \cdot \hat{x} - \frac{1}{2} \right]. \quad (3.20)$$

Na Fig. 3.4, estão representados os gráficos para os parâmetros de ordem e seus respectivos desvios padrão para diferentes tamanhos de rede. Percebe-se que, de forma similar ao que foi visto no modelo de Ising, as transições de fase vistas em redes menores apresentam curvas mais suaves e ocorrem em temperaturas mais altas. Dessa forma, conforme o tamanho da rede aumenta, a temperatura crítica aproxima-se a  $T_c = 1.12$  e a transição de fase tende a uma transição de primeira ordem.

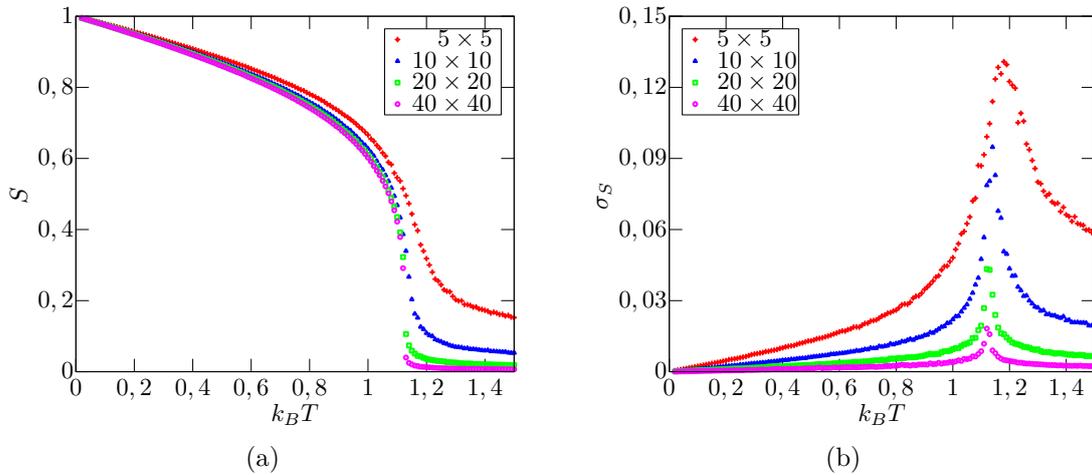


Figura 3.4: Valores do parâmetro de ordem (a) e de seu desvio padrão (b), obtidos nas simulações do modelo de Lebwohl-Lasher para redes de tamanho  $5 \times 5$ ,  $10 \times 10$ ,  $20 \times 20$  e  $40 \times 40$ .

### 3.5 MODELO GHRL

Apesar de produzir bons resultados na visão da teoria elástica de Frank, o potencial de Lebwohl-Lasher trata apenas o caso em que todas as constantes elásticas são iguais. Devido a isso, o potencial de Lebwohl-Lasher apresenta algumas limitações em simulações de células híbridas, isto é, sistemas confinados por uma superfície de alinhamento planar

e uma superfície de alinhamento homeotrópico.

Em 1996, Gruhn e Hess apresentaram um pseudopotencial obtido a partir da discretização da energia livre de Frank, tendo como proposta ser uma versão estendida do modelo de Lebwohl-Lasher [36]. Nos anos que se seguiram, Romano reparametrizou esse potencial e o escreveu em termos do segundo polinômio de Legendre [37]. Luckhurst demonstrou que esse potencial poderia ser obtido a partir de uma série de potência dos escalares invariantes agindo sobre primeiros vizinhos [38]. Devido a essas contribuições, esse modelo foi batizado como GHRL (Gruhn, Hess, Romano e Luckhurst).

Nesse modelo, o potencial entre as moléculas  $\alpha$  e  $\beta$ , separadas por  $\vec{r}_{\alpha\beta}$ , é dado por

$$W_{\alpha\beta} = \lambda[P_2(a) + P_2(b)] + \mu[abc - \frac{1}{9}] + \nu[P_2(c)] + \rho[(P_2(a) + P_2(b))P_2(c)], \quad (3.21)$$

sendo  $a = \vec{u}_\alpha \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}$ ,  $b = \vec{u}_\beta \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}$  e  $c = \vec{u}_\alpha \cdot \vec{u}_\beta$ , em que  $\vec{u}_i$  representa o diretor da  $i$ -ésima molécula. Além disso, os parâmetros  $\lambda, \mu, \nu$  e  $\rho$  são escalares que se relacionam com as constantes elásticas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{3}\Lambda(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \\ \mu &= 3\Lambda(-K_{11} + K_{22}), \\ \nu &= \frac{1}{3}\Lambda(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}), \\ \rho &= \frac{1}{3}\Lambda(K_{11} - K_{33}), \end{aligned} \quad (3.22)$$

sendo o parâmetro  $\Lambda$  visto como a distância entre dois pontos distintos da rede. Uma demonstração de como o potencial desse modelo pode ser encontrado está descrita no apêndice A. Um exemplo de como pode ser utilizado o potencial GHRL está na referência [39].

Nesse trabalho, realizaram-se simulações de células nemáticas híbridas, isto é, células com ancoramentos diferentes nas duas superfícies. Em vista disso, foram impostos um alinhamento planar homogêneo na direção  $\hat{x}$  em uma superfície e um alinhamento homeotrópico na outra superfície, isto é, com todas as moléculas alinhadas em  $\hat{z}$ .

Além disso, impôs-se uma condição de ancoramento fraco em uma superfície e uma forte na outra. Dessa forma, a interação entre uma molécula do volume,  $u_B$ , e a superfície  $i = \{0, h\}$  foi definida por

$$W_{B,i} = \epsilon_i P_2(\vec{u}_B \cdot \vec{u}_i), \quad (3.23)$$

em que  $\vec{u}_i$  representa o eixo fácil da superfície  $i$  e o parâmetro  $\epsilon_i$  denota a intensidade de ancoramento dela. Em uma comparação direta com a Eq. (3.21), tem-se que  $\epsilon_i = K_{33}/\xi_i$ , em que  $\xi_i$  representa um análogo ao comprimento de extrapolação. Dado isso, enquanto foi utilizada a condição de ancoramento forte,  $\xi_h = 1$ , na superfície  $h$ , foi imposto o ancoramento fraco na superfície 0, sendo observada a configuração do sistema para diversos valores de  $\xi_0$ .

Com base nisso, foram utilizadas duas combinações distintas de superfície. Uma foi denominada  $ZwXs$ , com uma superfície possuindo ancoramento fraco ( $w$ ) em  $\hat{Z}$  e a outra tendo ancoramento forte ( $s$ ) em  $\hat{X}$ . Por outro lado, a configuração intitulada  $XwZs$  apresentou as forças de ancoramentos trocadas em relação à anterior.

Mantendo-se o valor de  $K_{22} = 1$  e de  $K_{33} = 1$ , foram realizadas simulações para diversos valores de  $K_{11}$  com o objetivo de visualizar o seu papel nessas células híbridas. Para se obter melhores resultados, testaram-se alguns tamanhos de rede diferentes e a introdução de um *pretilt*, uma ligeira rotação no eixo fácil de uma das superfícies geralmente utilizada para reduzir problemas de degenerescência.

Os resultados mais importantes obtidos nesse artigo estão representados nas Fig. 3.5 e 3.6. Na primeira, tem-se o perfil de  $P_{2z}$ , da camada mais próxima à superfície de ancoramento fraco, em relação ao comprimento de extrapolação  $\xi_0$  para o caso  $ZwXs$ . Nesse caso, percebe-se que a rede se comporta de forma semelhante ao que foi previsto pela teoria elástica [40], ou seja, o valor de  $\xi_0$  necessário para se obter uma amostra uniforme decresce quando a razão  $K_{11}/K_{33}$  aumenta.

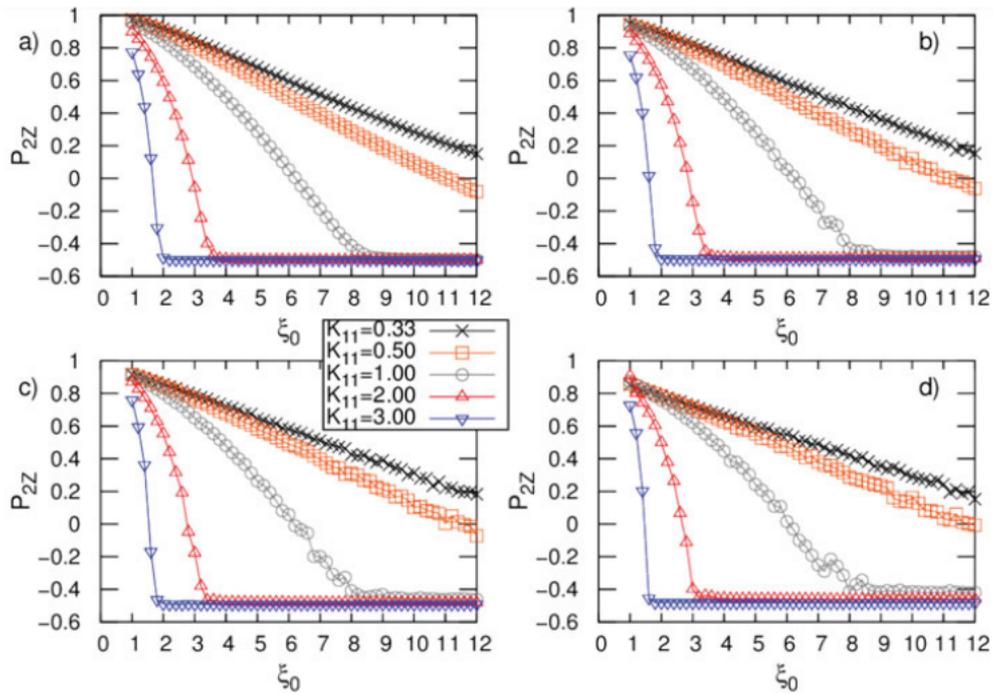


Figura 3.5: Perfil de  $P_{2z}$  em função de  $\xi_0$  para o caso  $ZwXs$  aplicado em uma rede de  $40 \times 40 \times (8 + 2)$  sítios. Cada gráfico apresenta diferentes valores de  $K_{11}/K_{33}$  e os dados foram obtidos nas temperaturas  $T_R = 0,01$  (a),  $0,1$  (b),  $0,2$  (c) e  $0,4$  (d). (Adaptado da Ref. [39])

A Fig. 3.6 apresenta o perfil de  $P_{2x}$ , na camada mais próxima à superfície de ancoramento fraco, em termos do comprimento de extrapolação para uma rede  $XwZs$ . Para esse caso, a teoria elástica prevê que o comprimento de extrapolação crítico para se conseguir uma amostra uniforme independe das constantes elásticas [40], dependendo apenas da

espessura da rede, o que não foi observado durante as simulações. Por outro lado, de acordo com a Eq. (3.22), as espessuras das camadas estão relacionadas com as constantes elásticas, de forma a gerar uma alteração nos valores críticos do comprimento de extração. É interessante notar que a curva de  $P_{2x}$  perto da transição se assemelha ao que foi previsto pela teoria elástica quando  $K_{11}/K_{33} < 1$ , sendo que tal semelhança não pode ser vista no caso  $K_{11}/K_{33} > 1$ .

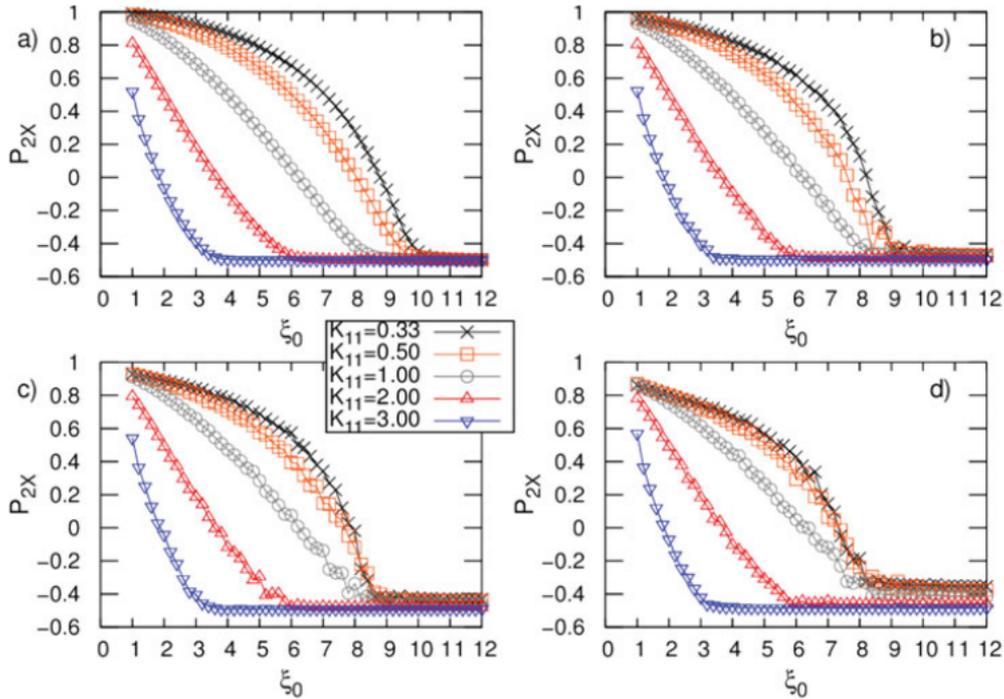


Figura 3.6: Perfil de  $P_{2x}$  em função de  $\xi_0$  para o caso  $XwZs$  aplicado em uma rede de  $40 \times 40 \times (8 + 2)$  sítios. Cada gráfico apresenta diferentes valores de  $K_{11}/K_{33}$  e os dados foram obtidos nas temperaturas  $T_R = 0, 01$  (a),  $0, 1$  (b),  $0, 2$  (c) e  $0, 4$  (d). (Adaptado da Ref. [39])

Além dos modelos de Lebwohl-Lasher e GHRL, outros podem ser utilizados, de acordo com o sistema a ser estudado. Um exemplo é o modelo apresentado por *Selinger et. al.* para os estudos das moléculas *bent-core* [7].

### 3.6 SIMULAÇÕES DAS MOLÉCULAS *BENT-CORE*

Em 2013, o grupo do professor Jonathan Selinger publicou um artigo sobre as simulações computacionais das moléculas *bent-core* [7]. Nessa publicação, foi considerado que essas moléculas podem ser definidas por dois diretores: o diretor nemático usual  $\vec{n}$  e, perpendicular a ele, a representação do dipolo  $\vec{b}$ . Dessa forma, durante as suas simulações,

foi utilizado o seguinte potencial:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[ A(\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j)^2 + B_1 \hat{b}_i \cdot \hat{b}_j + B_2 (\hat{b}_i \cdot \hat{b}_j)^2 - \frac{C}{4} ((\hat{b}_j \cdot \hat{n}_i) [\hat{r}_{ij} \cdot \{\hat{n}_i + \hat{n}_j (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j)\}]] \right. \\ \left. - (\hat{b}_i \cdot \hat{n}_j) [\hat{r}_{ij} \cdot \{\hat{n}_j + \hat{n}_i (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j)\}] \right] - \sum_i \hat{E} \cdot \hat{b}_i, \quad (3.24)$$

em que, dentre os parâmetros nessa equação,  $A$  favorece uma ordem nemática no diretor principal,  $B_1$  influencia na ordem polar do sistema,  $B_2$  favorece uma ordem nemática no diretor  $\vec{b}$ ,  $C$  indica um *bend* natural e o sinal de  $C$  define se o sistema tende a torcer na direção paralela ou antiparalela da ordem polar.

Os gráficos do parâmetro de ordem uniaxial, biaxial e o valor da polarização, utilizados para a identificação da fase do sistema, para quatro conjuntos distintos de parâmetros podem ser vistos na Fig. 3.7.

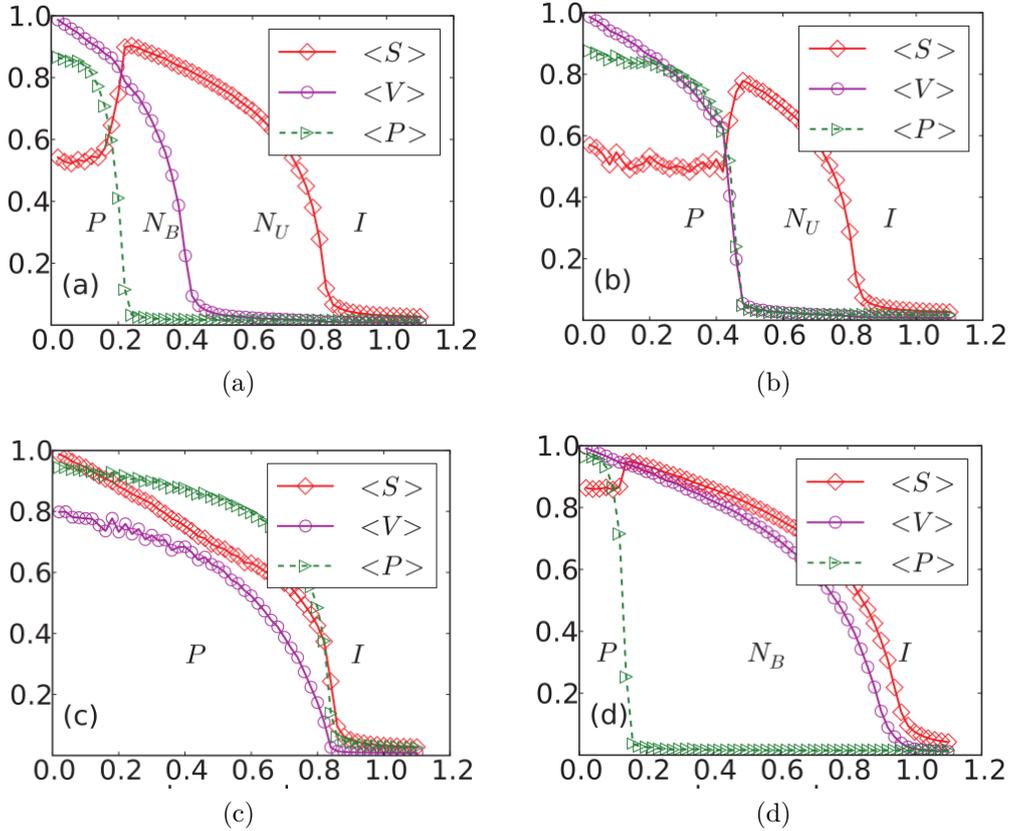


Figura 3.7: Parâmetros de ordem  $S$ ,  $V$  e  $P$  das redes com (a)  $B_1 = 0,04$  e  $B_2 = 0,3$ , (b)  $B_1 = 0,12$  e  $B_2 = 0,3$ , (c)  $B_1 = 0,4$  e  $B_2 = 0,3$  e (d)  $B_1 = 0,04$  e  $B_2 = 0,95$ . Em todos os casos, foram utilizados  $A = 1$ ,  $C = 0,3$  e  $E = 0,0$ . (Adaptado da Ref. [7])

Para o cálculo desses parâmetros de ordem, devido à biaxialidade da molécula, deve ser realizada uma pequena alteração nos seus cálculos em relação ao que foi apresentado

na seção 1.2. Nesse caso, foi utilizado o tensor de quarta ordem [7]:

$$Q_{\alpha\beta}^{aa} = \langle \frac{3}{2} \hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta - \delta_{\alpha\beta} \rangle, \quad (3.25)$$

em que  $a$  representa os diretores moleculares  $n$ ,  $b$  e  $c$ , com suas componentes dadas pelos subíndices  $\alpha$  e  $\beta$  e com a média realizada em todas as moléculas do sistema. O diretor molecular auxiliar  $\hat{c}$  é dado por  $\hat{c} = \hat{n} \times \hat{b}$ , sendo ele utilizado apenas no cálculo dos parâmetros de ordem. Partindo desse tensor, são calculados os eixos laboratoriais  $\hat{N}$  e  $\hat{B}$  como sendo os autovetores correspondentes ao maior autovalor de  $Q^{nn}$  e  $Q^{bb}$  respectivamente. O terceiro eixo laboratorial é calculado por  $\hat{C} = \hat{N} \times \hat{B}$ .

Dessa forma, o parâmetro de ordem uniaxial fica dado por  $S = \hat{N} Q^{nn} \hat{N}$  e o parâmetro de ordem biaxial por  $V = \frac{1}{3}(\hat{B} Q^{bb} \hat{B} + \hat{C} Q^{cc} \hat{C} - \hat{C} Q^{bb} \hat{C} - \hat{B} Q^{cc} \hat{B})$ . Quanto à polarização, o seu cálculo é realizado por  $P = |\vec{P}| = |\langle \hat{b} \rangle|$ .

Com nesses cálculos, durante o período de mestrado foi realizada uma tentativa de reproduzir os gráficos apresentados na Fig. 3.7. Os resultados obtidos estão representados na Fig. 3.8. Apesar dos resultados concordarem qualitativamente, algumas diferenças quantitativas se fizeram presentes, principalmente em relação às temperaturas de transição e dos valores de  $S$  e  $V$ .

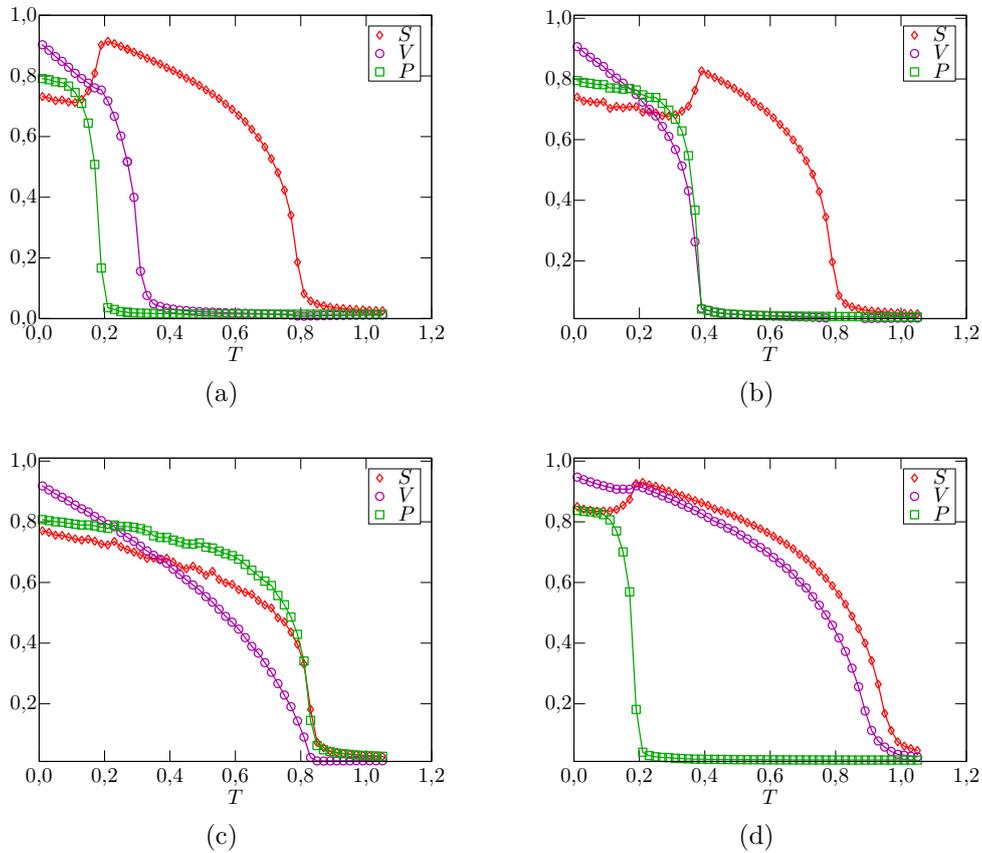


Figura 3.8: Tentativa de reproduzir os gráficos da Fig. 3.7 utilizando os mesmos parâmetros.

Um dos grandes interesses durante a simulação desse modelo é a modelagem da fase *twist-bend*. Dessa forma, na Fig. 3.9, podem ser vistos os *snapshots* apresentados no artigo.

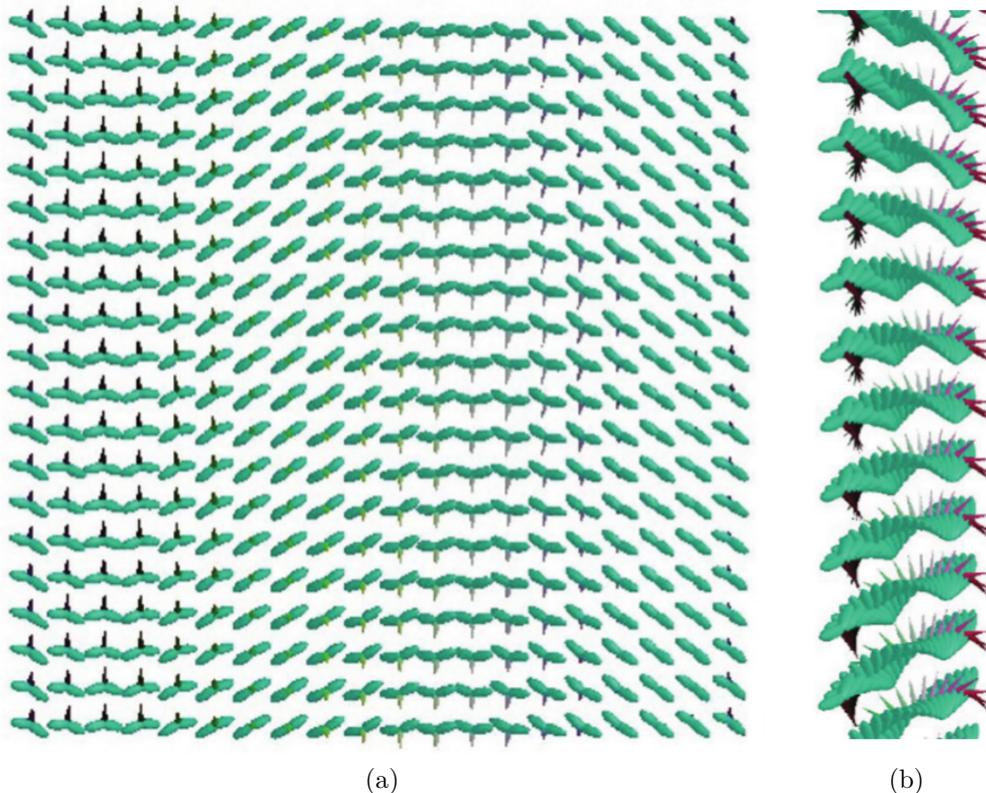


Figura 3.9: Visão superior (a) e lateral (b) da configuração de equilíbrio para uma simulação de Monte Carlo da fase *twist-bend* com os parâmetros  $A = 2, B_1 = 0,5, B_2 = 0,4, C = -2,0$  e  $T = 0,5$ . (Adaptado da Ref. [7])

Como visto no exemplo anterior, determinados métodos de visualização podem ser empregados em vez de se utilizar apenas os parâmetros de ordem para uma melhor compreensão do comportamento da rede. Dessa forma, na próxima seção, serão apresentados dois métodos distintos, a simulação de texturas ópticas, realizadas a partir das matrizes de Mueller, e a confecção de *isosurfaces* dos defeitos.

### 3.7 MÉTODOS DE VISUALIZAÇÃO

Uma das formas mais comuns de análise da evolução em cristais líquidos é utilizando-se o microscópio ótico de luz polarizada, MOLP, para se visualizar a formação das texturas. A simulação desse efeito pode ser realizada utilizando-se das matrizes de Mueller [41], apresentadas no capítulo 2.

Convém lembrar que os cristais líquidos são capazes de apresentar essas texturas, pois eles possuem birrefringência. Como o índice de refração efetivo do cristal líquido depende

do ordenamento das moléculas, cada ponto da rede possui uma matriz correspondente que, como vista na seção 2.5, pode ser expressa como

$$M_k = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta_k) + \sin^2(2\theta_k) \cos \delta_k & \sin(4\theta_k)(1 - \cos \delta_k)/2 & \sin(2\theta_k) \sin \delta_k \\ 0 & \sin(4\theta_k)(1 - \cos \delta_k)/4 & \cos^2(2\theta_k) \cos \delta_k + \sin^2(2\theta_k) & -\cos(2\theta_k) \sin \delta_k \\ 0 & -\sin(2\theta_k) \sin \delta_k & \cos(2\theta_k) \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{bmatrix}, \quad (3.26)$$

em que  $\delta_k$  indica o atraso que o material causa na porção da onda luminosa polarizada na direção  $\theta_k$ . Esse atraso é dado por

$$\delta_k = \frac{2\pi h}{\lambda_e} n_o \left( \frac{n_e}{n_{e,k}} - 1 \right) \quad \text{com} \quad n_{e,k} = \sqrt{n_o^2 + (n_e^2 - n_o^2) \cos^2 \phi_k}, \quad (3.27)$$

sendo  $h$  a espessura da camada,  $\lambda_e$  o comprimento da luz incidente no vácuo,  $n_o$  ( $n_e$ ) o índice de refração ordinário (extraordinário) do material e  $n_{e,k}$  o índice de refração efetivo, que considera o ângulo que a  $k$ -ésima molécula faz com a luz incidente.

Além dos retardadores, são computadas as matrizes para o polarizador ( $P_{pol}$ ) e o analisador ( $P_{an}$ )<sup>2</sup>, além do vetor de Stokes, que representa a luz incidente do sistema ( $S_{in}$ ). Os polarizadores utilizados dependem do caso a ser estudado no sistema e podem ser lineares ou circulares. No caso de polarizadores lineares, as matrizes de Mueller são apresentadas da seguinte maneira:

$$P(\theta) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \cos(2\theta) \sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta) \sin(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.28)$$

sendo  $\theta$  o ângulo que o polarizador faz com o eixo  $x$ . Para esse tipo de polarizador, o mais comum é utilizar o caso no qual tanto polarizador quanto analisador são perpendiculares entre si, mas, dependendo do caso a ser estudado, outras combinações podem ser utilizadas. Além disso, os polarizadores circulares são representados por

$$P_{circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \pm 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.29)$$

e, nesse caso, o sinal positivo é utilizado para uma rotação à direita e o sinal negativo

<sup>2</sup>Os analisadores são descritos de forma equivalente aos polarizadores por filtrarem a luz polarizada em uma dada direção.

para a esquerda. A luz incidente comumente utilizada em simulações é um feixe não polarizado, descrito pelo vetor

$$S_{in} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.30)$$

A partir desses elementos, é possível obter o vetor correspondente ao feixe de saída ( $S_{out}$ ) para um dado ponto da rede [41], dado por

$$S_{out} = P_{an} \left( \prod_k M_k \right) P_{pol} S_{in}, \quad (3.31)$$

em que o primeiro termo da matriz corresponde à intensidade da luz de saída, sendo esse o valor a ser utilizado. A textura é confeccionada ao se retirar as intensidades de todos os pontos da rede; e, por se tratar de um método estocástico, é geralmente realizada uma média sobre uma pequena quantidade de ciclos. Nota-se que esse método de simulação de texturas é utilizado apenas para fontes de luz monocromáticas, gerando uma matriz de intensidades, mas que, neste trabalho, serão utilizados apenas tons de cinza.

Para a obtenção dos mapas de defeitos, é necessária a computação dos parâmetros de ordem locais. Isso é realizado a partir da matriz dada por (3.19), porém os cálculos são realizados apenas para os 6 primeiros vizinhos de cada ponto, desconsiderando o ponto em que o cálculo está sendo realizado [42]. Dessa forma, é obtido um conjunto tridimensional de dados referentes à ordem local. Próximo aos defeitos, a ordem local diminui bastante, possibilitando a sua identificação por meio das *isosurfaces* que podem ser confeccionadas a partir de determinados programas, como o *Matlab* ou o *Paraview*.

Além desses dois métodos, é possível a obtenção dos *snapshots*. Esse tipo de visualização é obtido a partir da extração da direção e posição de cada molécula.

# CAPÍTULO 4

## AMOSTRAS SOB CONDIÇÃO PERIÓDICA-PLANAR

O ponto principal deste trabalho é a investigação, a partir do método de Monte Carlo, de células nemáticas sujeitas a condições de ancoramento periódica-planar, ou seja, são impostos alinhamentos planares em ambas as superfícies, sendo uma homogênea e a outra periódica.

Neste capítulo, será inicialmente apresentado um trabalho sobre esse tipo de célula. Em um segundo momento, serão dispostos os resultados obtidos nas simulações para os casos de ancoramento forte e ancoramento fraco, assim como o efeito causado por campos aplicados.

### 4.1 ESTUDOS SOBRE O ANCORAMENTO PLANAR

O alinhamento periódico planar pode ser obtido tanto via técnicas de microfritção quanto utilizando-se técnicas de foto alinhamento. Em relação a essa segunda, pode ser citado o artigo publicado por Lysenko et al. [43], em que foram reportadas texturas obtidas a partir de uma célula periódica-planar, com o intuito de se observar as linhas de defeito. Para tal, foi utilizada uma periodicidade  $\Lambda = 15\mu\text{m}$  em células com três espessuras distintas:  $h = 5, 17$  e  $30\mu\text{m}$ . As obtenções de texturas foram realizadas a partir da incidência de luz polarizada sobre a célula, sendo o procedimento realizado tanto na presença quanto na ausência de um analisador cruzado, ou seja, perpendicular à polarização inicial.

Na Fig. 4.1, é perceptível que diferentes texturas são obtidas dependendo da espessura da célula. Com o uso do analisador, as regiões nas quais o alinhamento das superfícies são paralelas entre si não apresentam nenhuma claridade. Isso ocorre porque a polarização do feixe não é afetada por essas moléculas, devido ao eixo óptico delas ser perpendicular ao polarizador. Além disso, a claridade aumenta de acordo com o ângulo entre os alinhamentos, indo até as regiões nas quais eles ficam perpendiculares entre si. Uma diferença entre as texturas que pode ser notada é o surgimento de linhas escuras no centro das regiões claras, presentes na Fig. 4.1a e ausentes na 4.1b, possivelmente causadas pelas linhas de

defeito.

As texturas obtidas sem o analisador, por outro lado, não sofrem alterações devido a birrefringência do material, apresenta apenas as regiões de defeito. Nessas texturas, é possível visualizar que, no caso  $h < \Lambda$  (Fig. 4.1a), o espaçamento entre as linhas de defeito é equivalente à periodicidade  $\Lambda$ . Por outro lado, no caso em que  $h > \Lambda$  (Fig. 4.1b), as linhas de defeito passam a obter um espaçamento  $2\Lambda$ . Além disso, quando o valor de  $h$  é próximo ao de  $\Lambda$  (Fig. 4.1c), ambas as estruturas podem ser vistas.

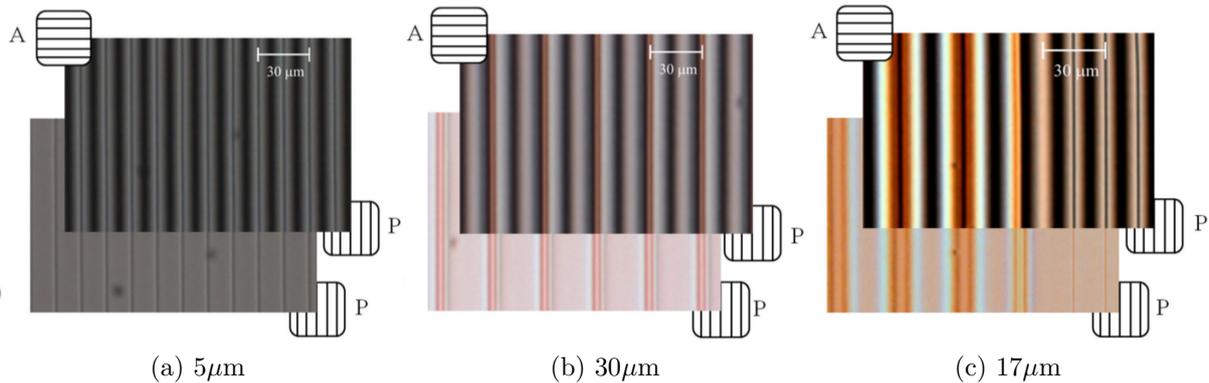


Figura 4.1: Texturas ópticas obtidas via microscópio óptico para células de espessura a)  $5 \mu\text{m}$ , b)  $30 \mu\text{m}$  e c)  $17 \mu\text{m}$ , todas com periodicidade  $\Lambda = 15$ . (Adaptado da Ref. [43])

Lysenko et al. apresentaram também duas possíveis organizações moleculares, uma representando o caso  $h < \Lambda$  e outra o caso  $h > \Lambda$ , que podem ser observadas na Fig. 4.2.

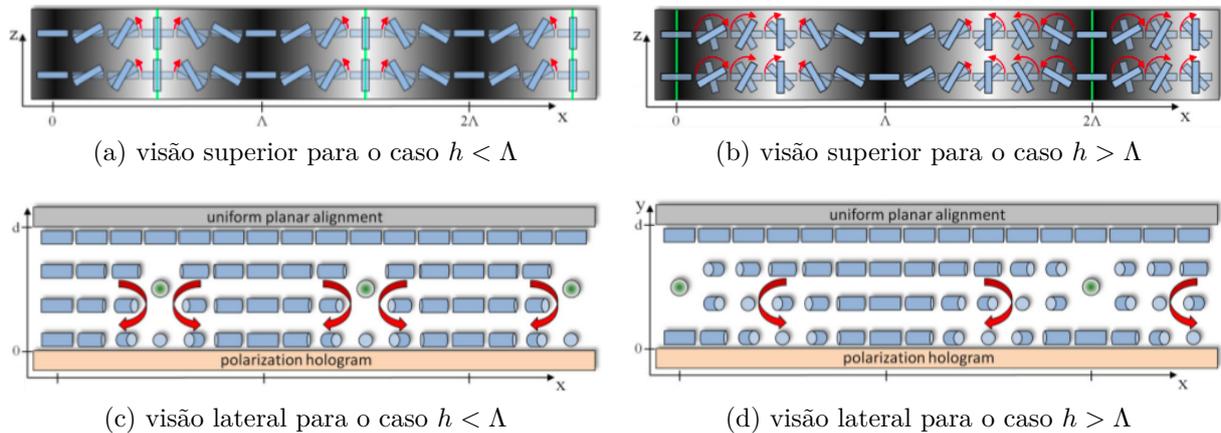


Figura 4.2: Representação esquemática do arranjo molecular para os casos  $h < \Lambda$  (a,c) e  $h > \Lambda$  (b,d). Em verde, estão representadas as linhas de defeito. (Adaptado da Ref. [43])

Além disso, nesse mesmo artigo, foram reportados os resultados obtidos a partir da aplicação de tensões com corrente alternada nessas estruturas. Devido à aplicação dessas tensões, os materiais de anisotropia dielétrica positiva apresentaram uma transição da estrutura- $\Lambda$  para a estrutura- $2\Lambda$ . De forma análoga, a transição da estrutura- $2\Lambda$  para a estrutura- $\Lambda$  foi observada em materiais com anisotropia dielétrica negativa.

Com o intuito de verificar se os fenômenos observados experimentalmente são reprodutíveis em um âmbito computacional, foram utilizados programas com base no algoritmo de Metropolis, descrito na seção 3.3. Para um melhor entendimento disso tudo, na seção seguinte, serão apresentadas algumas das considerações utilizadas nas simulações executadas.

## 4.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Para reproduzir os efeitos de superfície, são criadas duas camadas fantasmas, isto é, tanto a superfície superior  $S_{\uparrow}$  quanto a inferior  $S_{\downarrow}$  são compostas de moléculas fixas. Além disso, essas duas camadas não devem ser consideradas na formação de texturas. A região composta por moléculas livres é chamada de volume, denotada por  $V$ , sendo ela de tamanho  $c \times l \times h$ , em que  $c$ ,  $l$  e  $h$  são dados pelas quantidades de moléculas nas direções  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  respectivamente. Percebe-se que, dessa forma, os sistemas simulados são compostos de  $c \times l \times (h + 2)$  moléculas, ao se considerar as superfícies fantasmas.

O potencial de Lebwohl-Lasher é utilizado para descrever as interações entre essas moléculas. De modo similar, as influências das superfícies em suas camadas mais próximas são dadas pela mesma interação de volume, que, nesse caso, é uma discretização da forma proposta por Rapini-Papoular. Dessa forma, o potencial de interação entre duas moléculas, pertencentes aos sítios  $i$  e  $j$ , pode ser escrito como

$$U_{i,j} = -\epsilon_{ij}^k \left[ \frac{3}{2} (\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j)^2 - \frac{1}{2} \right]. \quad (4.1)$$

Nessa equação,  $\vec{u}_i(\vec{u}_j)$  indica o diretor da molécula situada em  $i(j)$ , podendo essa ser denotada por  $u_i(u_j)$ . Além disso,  $\epsilon_{ij}^k$  representa a intensidade de interação entre as moléculas.

Assim, se  $u_i$  for uma molécula qualquer no volume, pode-se definir quatro valores para  $\epsilon_{ij}^k$ . Para eliminar as interações de longa distância, em casos nas quais a molécula  $u_j$  não for primeira vizinha de  $u_i$ , tem-se  $\epsilon_{ij}^k = 0$ . Se a molécula  $u_j$  for uma primeira vizinha também situada no volume, a interação fica dada por  $\epsilon_{ij}^k = \epsilon$ , sendo esse valor usualmente incorporado à temperatura reduzida  $T_R = k_B T / \epsilon$ . Além disso, a partir do que foi apresentado na sub-seção 1.5.1, se a molécula  $u_j$  for pertencente a uma das superfícies, pode-se definir a interação como  $\epsilon_{ij}^{k'} = \epsilon / L_{k'}$ , sendo  $k' = \{S_{\uparrow}, S_{\downarrow}\}$  e  $L_{k'}$  o comprimento de extrapolação da superfície  $k'$ . Nesse contexto,  $L_{k'} = 1$  corresponde ao caso de ancoramento forte. Percebe-se aqui que interações mais fortes apenas transferem a orientação das moléculas fixas para as camadas imediatas à superfície correspondente, causando somente uma redução na espessura da célula.

Tendo a forma das interações de ancoramento, deve-se também definir o alinhamento nas superfícies. Para tanto, nas moléculas da superfície superior, foi imposta a condição periódica, isto é, o alinhamento das moléculas foi definido por  $\vec{n}_{S_{\uparrow}} = \cos(y\pi/\Lambda)\hat{i} +$

$\cos(y\pi/\Lambda)\hat{j}$ , com  $\Lambda$  sendo a periodicidade do alinhamento de uma molécula apolar. Um cuidado na escolha dos valores de  $\Lambda$  é o uso exclusivo de pares. Tal restrição de escolha é motivada devido às superfícies periódicas com valores ímpares de  $\Lambda$  não apresentarem simultaneamente moléculas paralelas e perpendiculares ao eixo  $\hat{x}$ .

Quanto à superfície inferior, dois tipos de alinhamentos foram utilizados: o caso homogêneo paralelo à direção da periodicidade,  $\hat{y}$ , e o perpendicular,  $\hat{x}$ . Apesar de ambos os casos apresentarem resultados semelhantes em boa parte das simulações analisadas, em algumas situações, são perceptíveis as diferenças entre o uso desses dois tipos de alinhamento. Diante disso, pode ser interessante apresentar nomenclaturas distintas: células referentes ao primeiro caso, representado na Fig. 4.3a, são denominadas célula periódica-planar paralela; e células periódica-planares perpendiculares são aquelas pertencentes ao segundo caso, que pode ser visto na Fig. 4.3b.

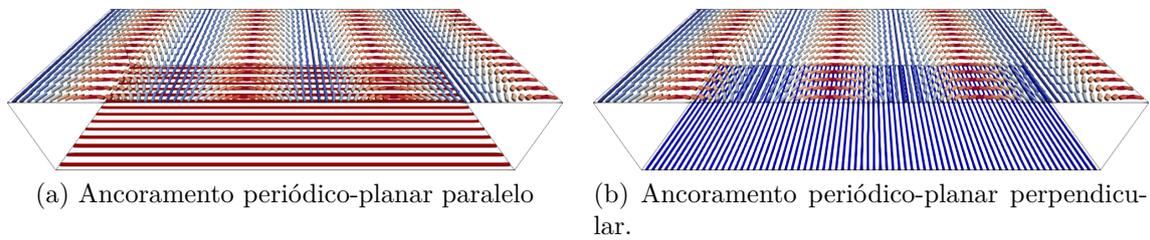


Figura 4.3: Representação gráfica das condições de ancoramento periódico-planar a) paralelo e b) perpendicular.

Como as superfícies são localizadas em planos normais ao eixo  $z$ , deve-se discutir também as condições de contorno nos eixos  $x$  e  $y$ . Sendo o tamanho da rede um dos fatores cruciais para o método de Monte Carlo, na maioria das simulações, foram utilizadas condições periódicas de contorno, assim, tem-se uma aproximação às redes infinitas. Uma característica muitas vezes útil dessa condição de contorno é a ausência de efeitos de borda. Além disso, foram realizadas algumas simulações com bordas livres, para, assim, testar se os efeitos de borda trariam algum impacto nos resultados. Como resultado, foi percebido que, na maioria dos casos, essa segunda condição apenas causava uma espécie de “aquecimento” nas bordas. Uma possível explicação isso reside no fato de as moléculas da borda interagirem com menos moléculas do que as presentes no volume. Além disso, em algumas das simulações realizadas, percebeu-se que determinadas configurações emergiam apenas com o uso de bordas livres.

Em relação à configuração inicial da amostra, foram utilizadas duas formas distintas para se definir o estado inicial das moléculas no volume, sendo que, nas simulações aqui apresentadas, ambas as configurações geraram resultados semelhantes. Em uma delas, todas as moléculas se alinharam na direção  $z$  e depois foi dado um tempo para elas relaxarem para um estado de equilíbrio, ou seja, foi realizado o transiente. Esse tipo de configuração foi utilizada por ser possível de se reproduzir em laboratório por meio da

aplicação de um campo externo.

Em um segundo cenário, para cada molécula, sortearam-se dois ângulos,  $\theta$  e  $\phi$ , e a direção das moléculas foi dada de acordo com as coordenadas esféricas. Apesar de incluir uma aleatoriedade no sistema, esse tipo de sorteio apresenta uma tendência das moléculas se alinharem em  $z$ . Como a temperatura usada nas simulações era relativamente baixa,  $T_R = 0,1k_B T/J\epsilon$ , uma crítica pode surgir ao se utilizar esse método, pois o mesmo estaria induzindo uma espécie de choque térmico no sistema, ainda que nenhum efeito negativo tenha sido percebido nas análises de resultados. Simulações com uma tendência inicial nas direções  $x$  e/ou  $y$  não foram realizadas para evitar uma preferência inicial em relação às superfícies.

Devido à natureza do problema, valores como o parâmetro de ordem podem não identificar as diferentes configurações que o sistema pode apresentar. Entretanto, tendo em mente que um dos objetivos era analisar os efeitos das condições de ancoramento, os parâmetros de ordem em relação a uma dada direção, como  $P_{2x}$  e  $P_{2y}$  podem se apresentar úteis. Esses parâmetros definem o quanto as moléculas do sistema tendem a se alinhar em relação às direções cartesianas  $x$  e  $y$ . Para uma análise detalhada, esses parâmetros foram obtidos para cada camada.

Com base no que foi apresentado, simulações que se utilizam de condições de ancoramento forte foram realizadas. Os resultados obtidos nessas simulações estão descritos na seção seguinte.

### 4.3 ANCORAMENTO FORTE

Para se obter uma estimativa da quantidade de passos necessários para o relaxamento do sistema, assim como a visualização da formação de texturas, uma simulação foi realizada obtendo-se uma média a cada 50 passos. As texturas obtidas podem ser observadas na Fig. 4.4.

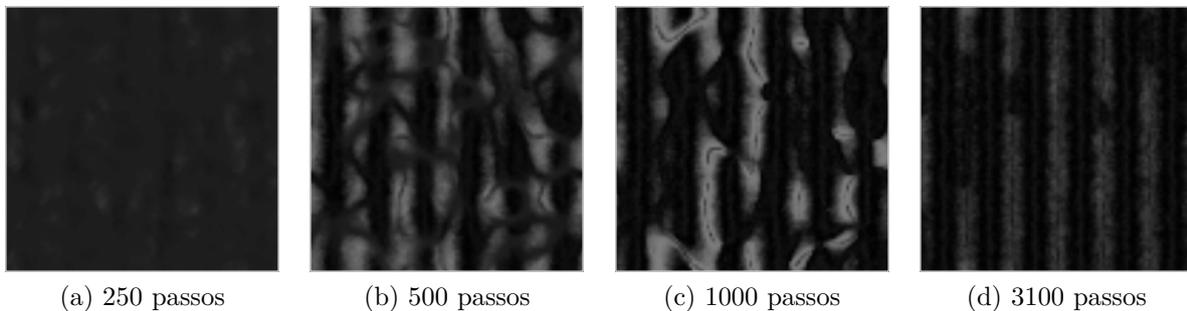


Figura 4.4: Relaxamento de uma textura obtida a partir de uma célula com dimensões  $96 \times 96 \times 5$  e periodicidade  $\Lambda = 14$ .

Com esse teste, foi perceptível que, a partir de aproximadamente 3000 passos de Monte Carlo, a textura tornava-se quase estática, ou seja, o sistema tinha entrado em um estado

de equilíbrio. Contudo, para garantir esse equilíbrio, foi usada uma quantidade muito maior de passos.

Para o ancoramento forte, foram realizadas simulações variando a periodicidade  $\Lambda$ . Nesse cenário, dois regimes puderam ser visualizados, sendo eles apresentados na próxima seção.

### 4.3.1 Simulações de células finas para diversas periodicidades $\Lambda$

Utilizando-se de ancoramento forte nas duas superfícies, foram realizadas simulações com diferentes periodicidades  $\Lambda$ . Esse procedimento teve como objetivo verificar a capacidade da camada mais próxima da superfície periódica de reproduzir esse tipo de alinhamento.

Em células de espessura  $h = 5$ , foi possível perceber dois tipos de organização. Para valores de  $\Lambda$  maiores que 14, o alinhamento da superfície periódica era reproduzido nas camadas mais próximas a ela, como pode ser visto na Fig. 4.5a.

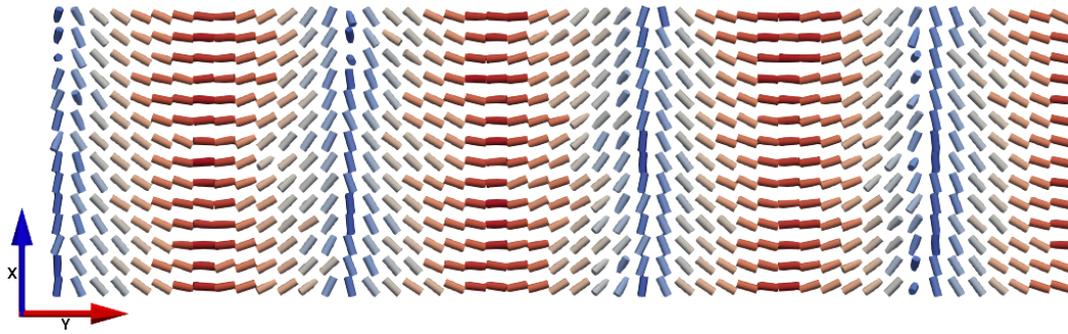
Já na Fig. 4.5b, pode-se perceber que as moléculas apresentam uma estrutura intermediária entre o alinhamento das duas superfícies.

Além disso, uma comparação similar foi realizada para células com a superfície inferior alinhada homogeneamente em  $x$ . No regime de altas periodicidades,  $\Lambda \geq 14$ , estruturas similares às apresentadas na Fig. 4.5a puderam ser observadas. Quanto ao regime de baixa periodicidade, a organização molecular da primeira camada pode ser vista na Fig. 4.5c.

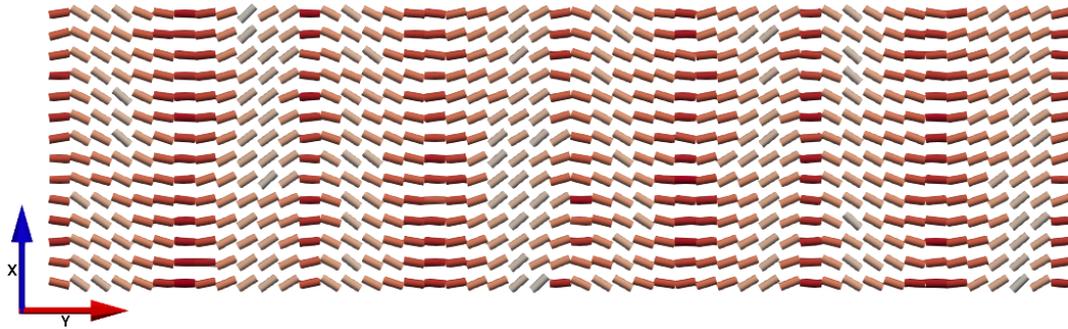
Além disso, para  $\Lambda = 6$ , a influência da superfície periódica é quase imperceptível, como pode mostrar a Fig. 4.6.

Para um melhor entendimento do que diferencia esses sistemas, pode-se pensar tanto em uma competição entre as distorções do tipo *twist*, quanto em uma combinação entre as distorções do tipo *splay* e *bend*. Dessa forma, em sistemas com valores de  $\Lambda$  suficientemente baixos, a energia necessária para que o alinhamento periódico seja reproduzido se torna grande ao ponto do sistema criar uma preferência ao alinhamento homogêneo, com pequenas distorções.

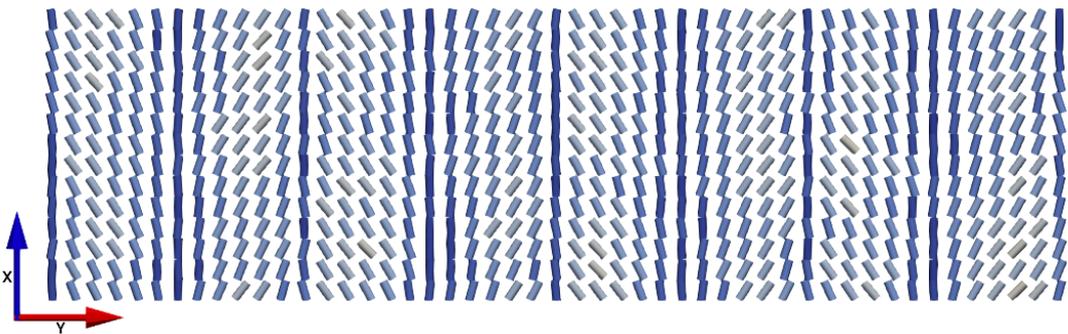
Foram retirados também os valores de  $p_{2y}$  das primeiras camadas de células, com as espessuras 5, 10 e 15, para a obtenção dos gráficos apresentados na Fig 4.7. Com a análise de contínuas repetições, foi perceptível que, em células de maior espessura, havia a possibilidade de ocorrer as configurações semelhantes às vistas na Fig. 4.5a.



(a)  $\Lambda = 14$  com o alinhamento homogêneo em  $y$



(b)  $\Lambda = 12$  com o alinhamento homogêneo em  $y$



(c)  $\Lambda = 12$  com o alinhamento homogêneo em  $x$

Figura 4.5: *Snapshots* da primeira camada da célula para as periodicidades (a)  $\Lambda = 14$  e (b, c)  $\Lambda = 12$  sendo (c) correspondente a células com alinhamento inferior em  $x$  em uma célula de espessura  $h = 5$ .

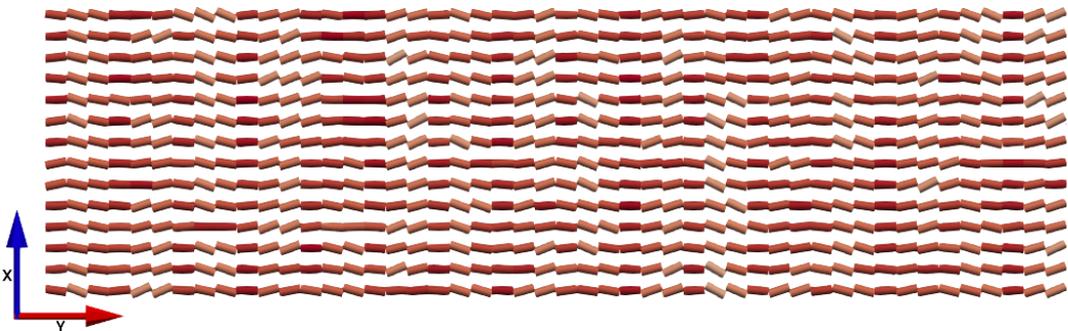


Figura 4.6: *Snapshots* da primeira camada para uma célula de periodicidade  $\Lambda = 6$ .

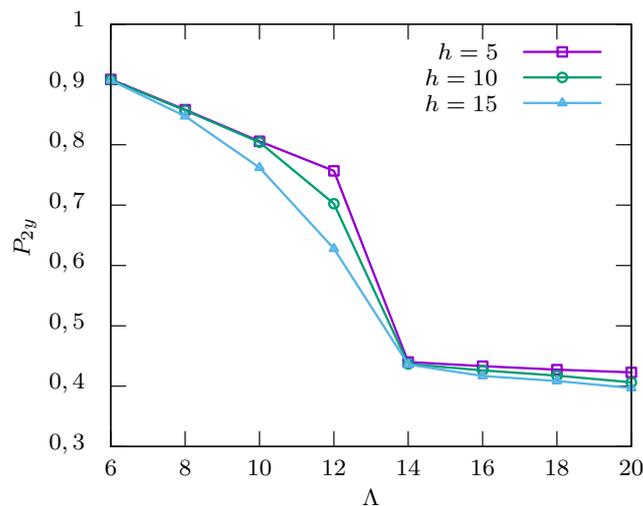


Figura 4.7: Perfil de  $P_{2y}$  na camada mais próxima ao ancoramento periódico em termos da periodicidade  $\Lambda$  para as espessuras  $h = 5, 10, 15$ .

## 4.4 ANCORAMENTO FRACO

Os estudos dos casos de ancoramento fraco são interessantes para analisar até que ponto uma superfície pode influenciar no comportamento da célula. Nesse contexto, realizaram-se simulações com ancoramento forte na superfície homogênea e com fraca na periódica, e vice-versa.

Em um primeiro momento, foram feitas simulações utilizando um método de enfraquecimento de ancoramento. Esse método consiste em iniciar uma simulação com ancoramento forte em ambas as superfícies. Após isso, em cada etapa, é realizado um transiente (nesse caso foram utilizados  $10^5$  passos de Monte Carlo) para, então, coletar os dados. Em sequência, uma nova etapa é conduzida a partir do incremento do comprimento de extrapolação  $L_S$ , isto é, têm-se a redução da energia de ancoramento. Com essa nova força de ancoramento, o transiente e a coleta de dados são novamente realizados. E esses passos são repetidos até que o comprimento de extrapolação desejado seja alcançado.

Foram realizadas algumas comparações entre os sistemas simulados com bordas livres e os com condições periódicas de contorno. Apesar das bordas livres causarem um desordenamento nas moléculas em sua proximidade, nas regiões mais centrais, o comportamento entre as duas era semelhante. Por outro lado, quanto ao tempo computacional, foi perceptível que as condições periódicas de contorno levavam o sistema mais rapidamente a um estado de equilíbrio.

Para o caso de ancoramento fraco na superfície periódica, simulações foram conduzidas mantendo-se fixa a espessura da célula e variando-se o valor da periodicidade, e vice-versa. Analisando-se o perfil de  $P_{2y}$ , como pode ser visto na Fig. 4.8a, não é possível perceber diferença significativa em células de diferentes espessuras. Por outro lado, na Fig. 4.8b, observa-se que as células com maiores valores de  $\Lambda$  evoluem mais suavemente para o estado

homogêneo. Analisando o alinhamento periódico, verifica-se que, quanto menor o valor de  $\Lambda$ , maiores são as distorções entre sítios vizinhos. Como consequência dessas distorções, células com menores valores de  $\Lambda$  tendem mais abruptamente em direção ao alinhamento homogêneo.

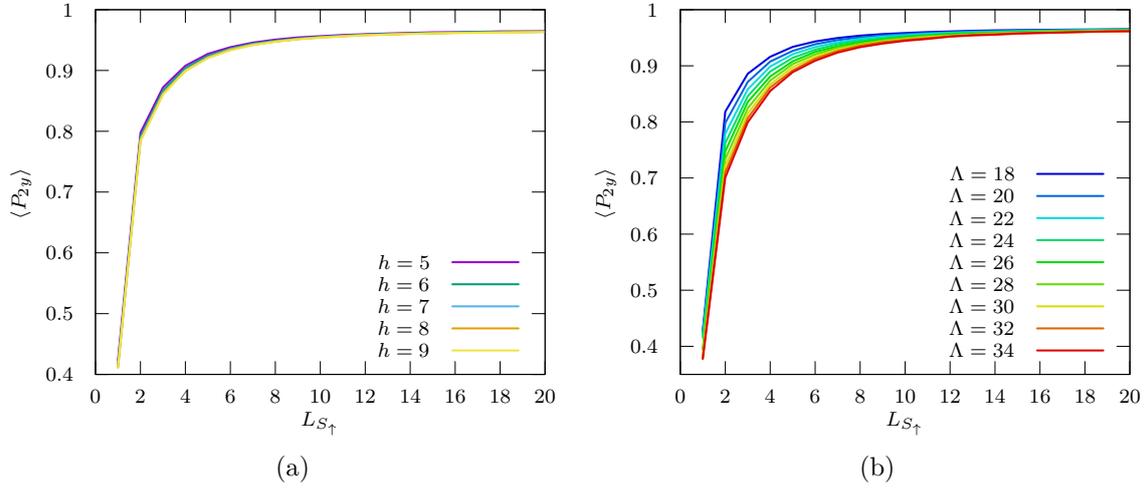


Figura 4.8: Perfil de  $P_{2y}$  em relação a  $L_{S\uparrow}$  para diferentes valores de a)  $h$  e b)  $\Lambda$

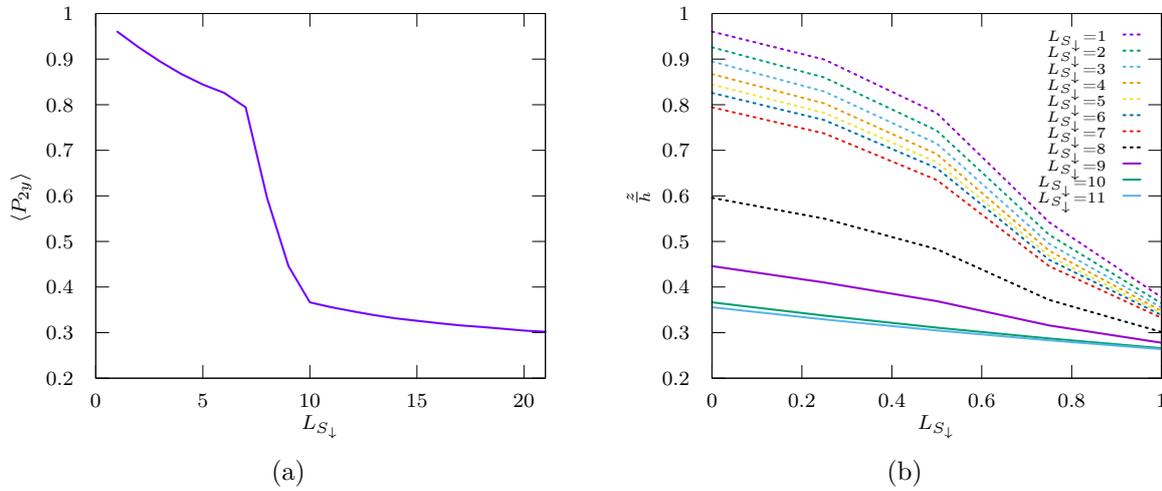


Figura 4.9: Perfil de  $P_{2y}$  (a) na camada imediata à superfície homogênea em relação ao comprimento de extrapolação  $L_{S\downarrow}$  e (b) ao longo da célula para diferentes valores de  $L_{S\downarrow}$ .

Quando imposto o ancoramento fraco na superfície homogênea, dois regimes foram percebidos. Em alguns casos, como era esperado, foi constatado que o enfraquecimento do ancoramento homogêneo permitia a todas as camadas da célula se alinharem de forma similar à superfície periódica. Nesses casos, as texturas representadas na Fig. 4.10 foram obtidas. Algumas semelhanças podem ser notadas em relação às texturas vistas em [43], porém devidos a causas diferentes, isto é, à variação da espessura em um caso e um ancoramento extremamente fraco no outro.

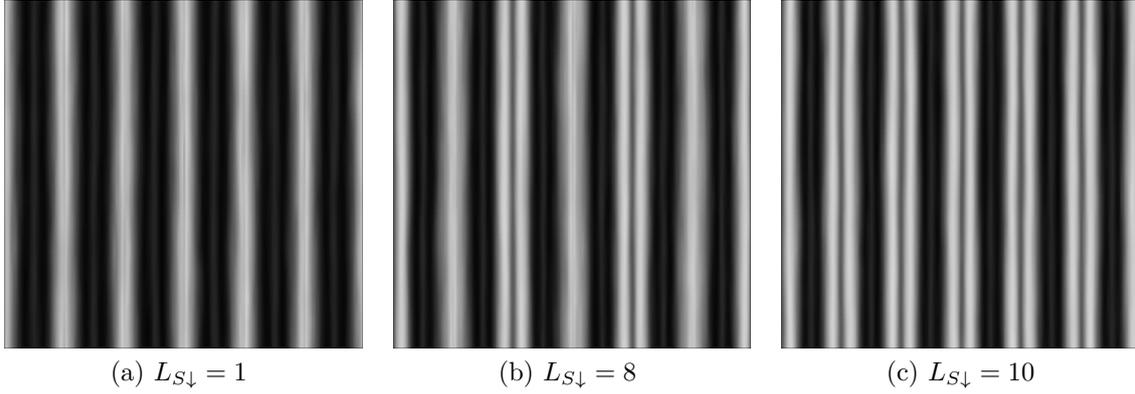


Figura 4.10: Texturas obtidas a partir de polarizadores lineares para amostras de  $15 \times 180 \times 5$  sítios sob ancoramento fraco na superfície homogênea e periodicidade  $\Lambda = 30$ .<sup>4</sup>

Além disso, foram confeccionadas *snapshots*, apresentadas na Fig. 4.11, para ilustrar o comportamento das moléculas nesse caso. Um detalhe a ser mencionado é relacionado ao tamanho das células. Em uma série de simulações para diversos tamanhos de células, foi observado que um maior número de moléculas na direção  $x$  não alterava efetivamente o resultado. Pode-se dizer que essa independência seja uma consequência das condições periódicas de contorno em conjunto com a homogeneidade nessa direção.

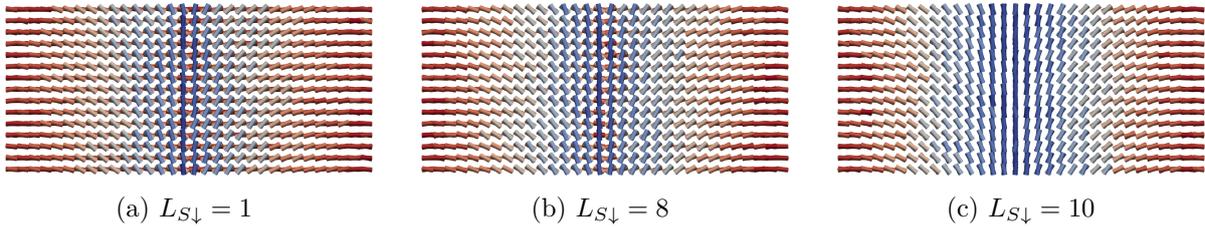


Figura 4.11: *Snapshots* superior para amostras, de  $15 \times 180 \times 5$  sítios, sob ancoramento fraco na superfície homogênea e periodicidade  $\Lambda = 30$ .

Além dos efeitos acima mencionados, devido à energia proveniente do alinhamento periódico, em alguns casos as células se organizavam em estado intermediário entre o alinhamento totalmente periódico e o alinhamento de ancoramento forte. Em geral, as fases obtidas no regime de grandes  $L_{S\downarrow}$  dependem da espessura e do valor de  $\Lambda$ . Ou seja, o valor de  $\Lambda$  deve ser suficientemente alto e, além disso, a célula não pode ser muito espessa. Para uma análise mais eficaz, foram utilizados os valores de  $P_{2x}$  e  $P_{2y}$ , além de *snapshots* para análises mais detalhadas das posições das moléculas.

Em um segundo momento, nas células com ancoramento fraco na superfície homogênea, também utilizou-se o método de fortalecimento de ancoramento. Como o nome já indica, esse segundo método tem como base iniciar um sistema em condições de ancoramento fraco e, gradualmente, ir diminuindo o comprimento de extrapolação até que a

<sup>4</sup>As imagens foram reescaladas simplesmente por questões estéticas.

condição de ancoramento forte seja alcançada. O objetivo dessa abordagem é negligenciar uma preferência inicial, que era obtida devido às condições de ancoramento forte.

Dois resultados eram esperados em situações de ancoramento fraco ao se utilizar esse método. Nas combinações dos parâmetros  $\Lambda$  e  $h$ , assim como alguns valores próximos em que a célula apresentou a estrutura periódica, esperava-se que o comportamento fosse o mesmo. Se uma dada combinação de parâmetros apresentasse ambos os comportamentos, isso seria indício da existência de estados metaestáveis. Nos outros casos, esperava-se que as moléculas da camada mais próxima à superfície não apresentasse nenhuma preferência direcional. Além disso, para ambos os casos, acreditava-se que, com o acréscimo da intensidade de ancoramento, as células retornassem para a configuração de ancoramento forte.

Apesar de uma boa parte das simulações concordarem com esses resultados, determinados casos apresentaram uma espécie de formação de arcos, representados na Fig. 4.13, que permaneciam em condições de ancoramento forte. Com o uso de *isosurfaces* e texturas, representadas na Fig. 4.12, foi possível observar que as linhas de defeito nesses casos se localizavam no centro dos arcos. Uma série de simulações foram realizadas para averiguar a sua reincidência, porém essa nova estrutura fez-se presente em menos de um quarto das simulações realizadas.

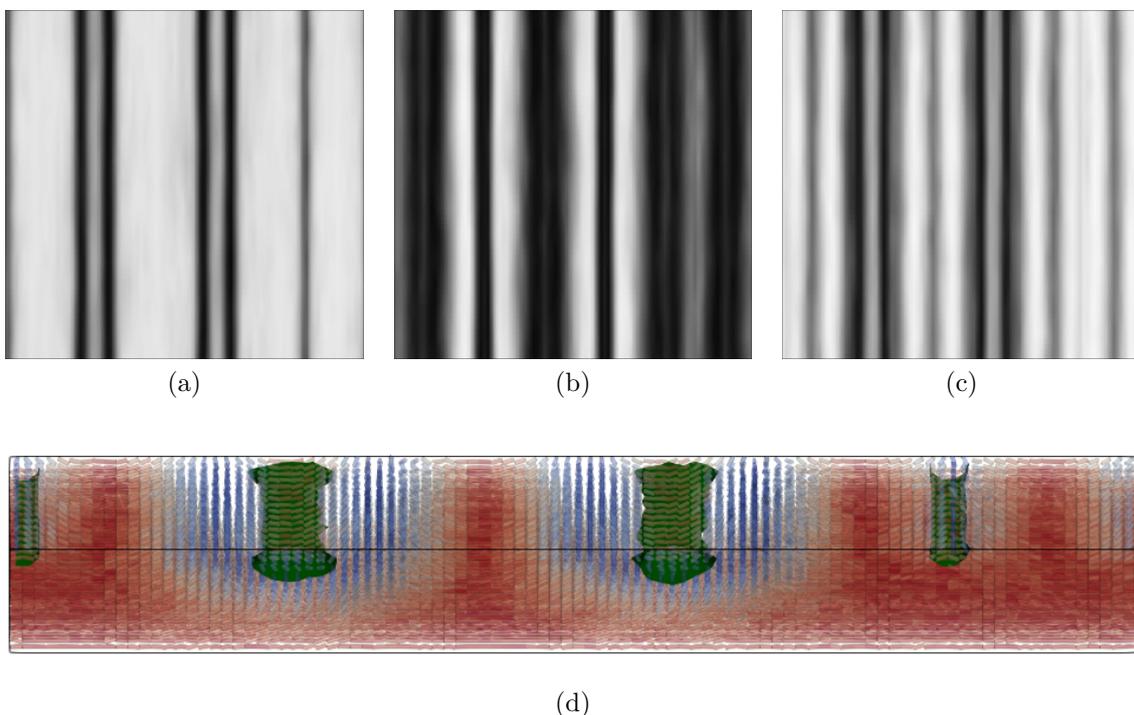


Figura 4.12: Texturas obtidas a partir da simulação de polarizadores (a) circulares, (b) cruzados e (c) paralelos, para uma célula de tamanho  $15 \times 96 \times 11$  com  $\Lambda = 16$  sob condições de contorno periódicas, em conjunto com a (d) *isosurface* do parâmetro de ordem.

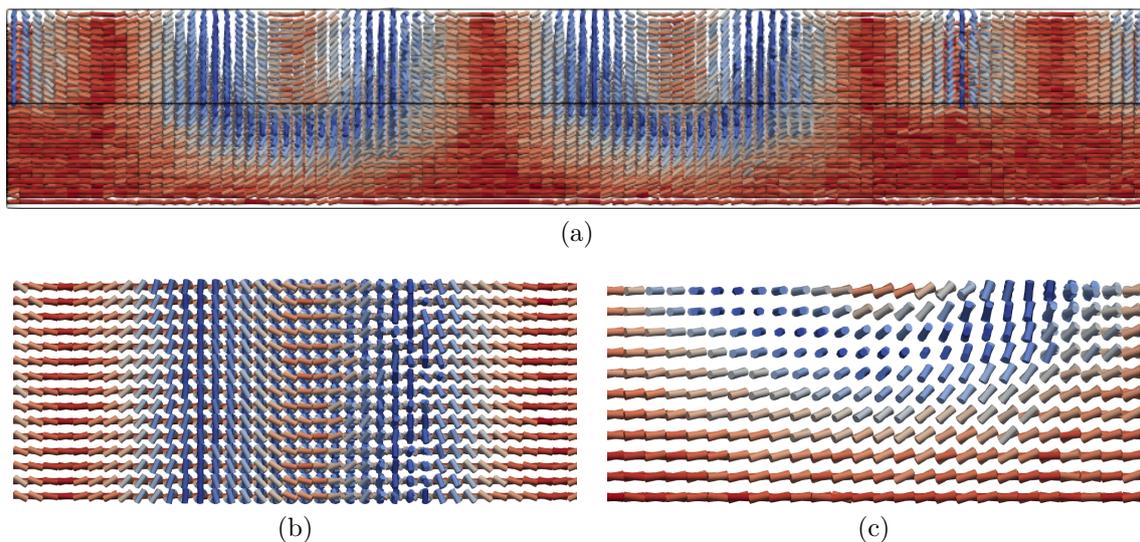


Figura 4.13: *Snapshot* (a) diagonal, (b) superior e (c) lateral das estruturas do tipo arco.

## 4.5 AMOSTRAS COM CAMPO APLICADO

Além das observações realizadas para os casos de ancoramento forte e fraco, foram feitas também simulações para visualizar o efeito que um campo elétrico causa nesse tipo de célula. Para essas simulações, acrescentou-se um termo adicional no potencial de cada molécula. Dessa forma, potencial aplicado na  $i$ -ésima molécula devido a um campo externo foi dado por

$$U_{el} = -(\vec{u}_i \cdot \vec{E}_{ap})^2 \quad (4.2)$$

em que  $\vec{u}_i$  é o diretor referente à  $i$ -ésima molécula e  $\vec{E}_{ap}$  é o campo aplicado com intensidade  $E_{ap}$ .

Nesse caso, três possibilidades para o campo elétrico foram investigadas. Como era de se esperar, campos aplicados paralelamente ao alinhamento da superfície inferior, sendo essa a homogênea, fazem que a superfície superior perca a sua influência e, dessa forma, as moléculas passem a se alinhar na direção do campo. Assim sendo, as linhas de defeito são extinguidas, de forma a gerar as texturas representadas na Fig. 4.14.

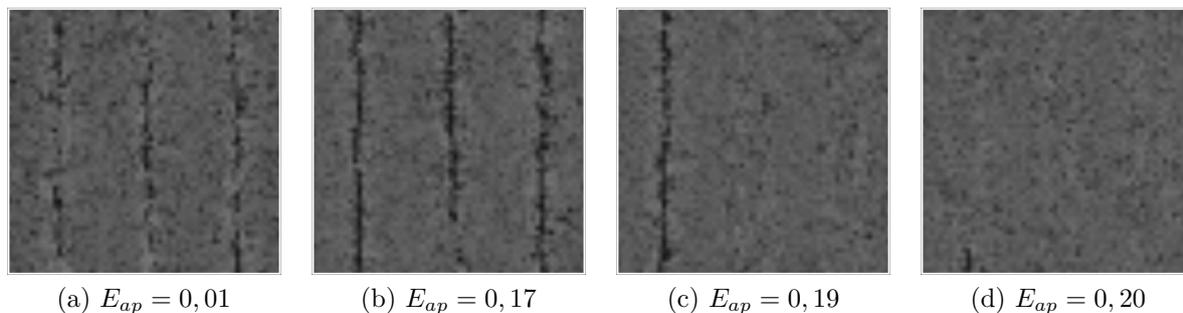


Figura 4.14: Texturas obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção do ancoramento homogêneo.

Quando o campo é aplicado na direção perpendicular às superfícies, isto é, o eixo  $z$ , as moléculas passam a interferir menos no feixe luminoso, independentemente do tipo de polarização, como pode ser visto na Fig. 4.15. Isso ocorre pois, como mencionado na seção 2.3, os materiais birrefringentes se comportam como um meio isotrópico para feixes que são incididos paralelamente ao seu eixo óptico.

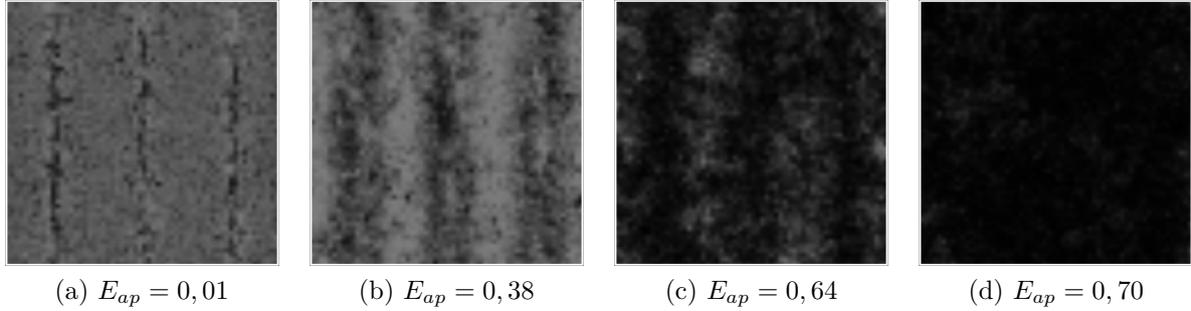


Figura 4.15: Texturas obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado perpendicularmente às superfícies.

Quanto aos resultados obtidos em campos aplicados na direção perpendicular ao alinhamento homogêneo, percebeu-se que parte das linhas de defeito se locomovem para posições intermediárias em relação às suas posições iniciais, como pode ser visto na Fig. 4.16.

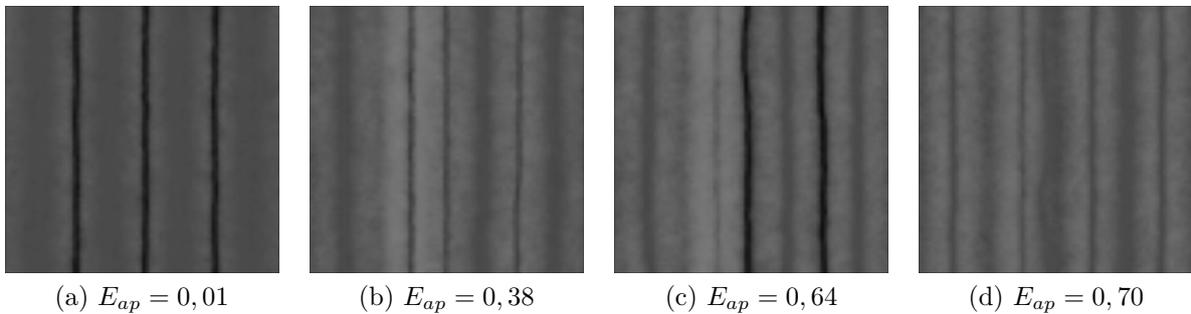


Figura 4.16: Texturas obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo.

No decorrer das simulações, observou-se que a ocorrência desse efeito estava limitada ao regime  $h \geq \Lambda/2$ . Por outro lado, em texturas simuladas de células com  $h < \Lambda/2$ , as linhas de defeito aparentavam se manter na mesma posição. Por meio da construção de *isosurfaces*, como pode ser visto na Fig. 4.17, percebeu-se que as linhas de defeito não se mantinham na mesma posição, podendo apresentar dois comportamentos distintos.

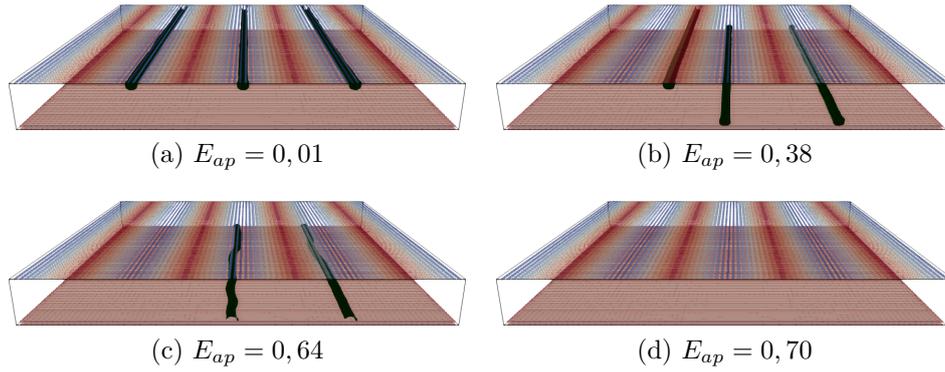


Figura 4.17: *Isosurfaces* obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo.

Além disso, em condições de bordas livres, foram vistos casos nos quais duas linhas de defeito se direcionavam para a mesma posição. Nesses casos, como se nota na Fig. 4.19, as *isosurfaces* mostraram que as linhas se recombinavam em duas novas linhas de defeito. O resultado desse efeito é visto nas texturas apresentadas na Fig. 4.18. Enquanto uma delas permanecia na superfície periódica, a outra ia em direção à superfície homogênea.

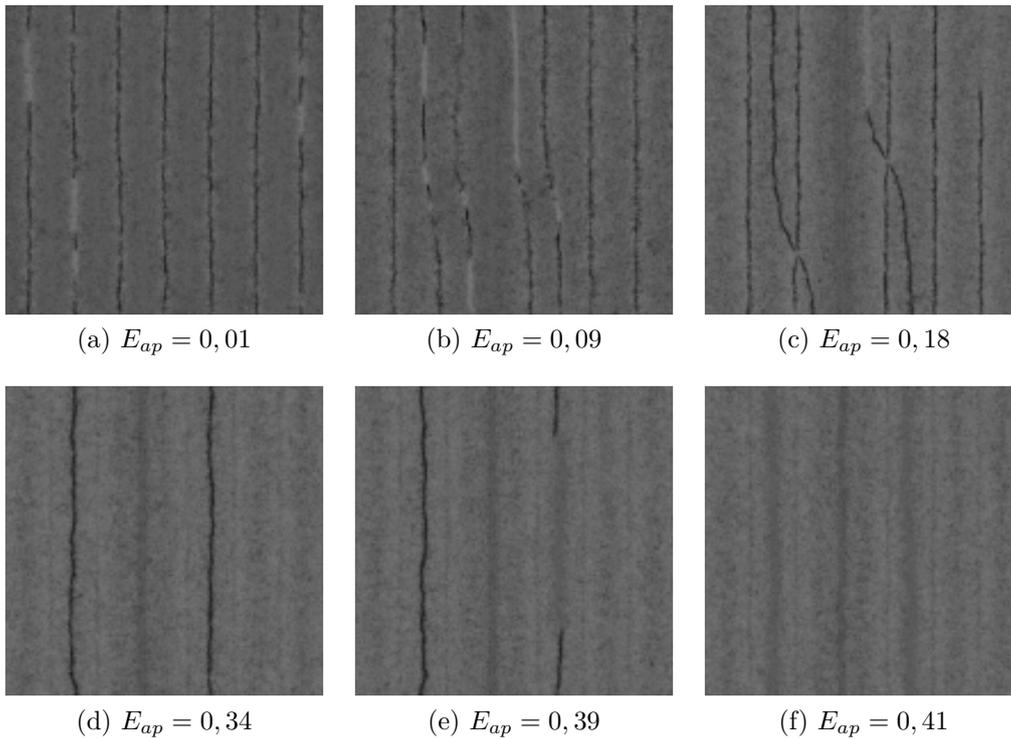


Figura 4.18: Texturas obtidas em células, com bordas livres, sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo.

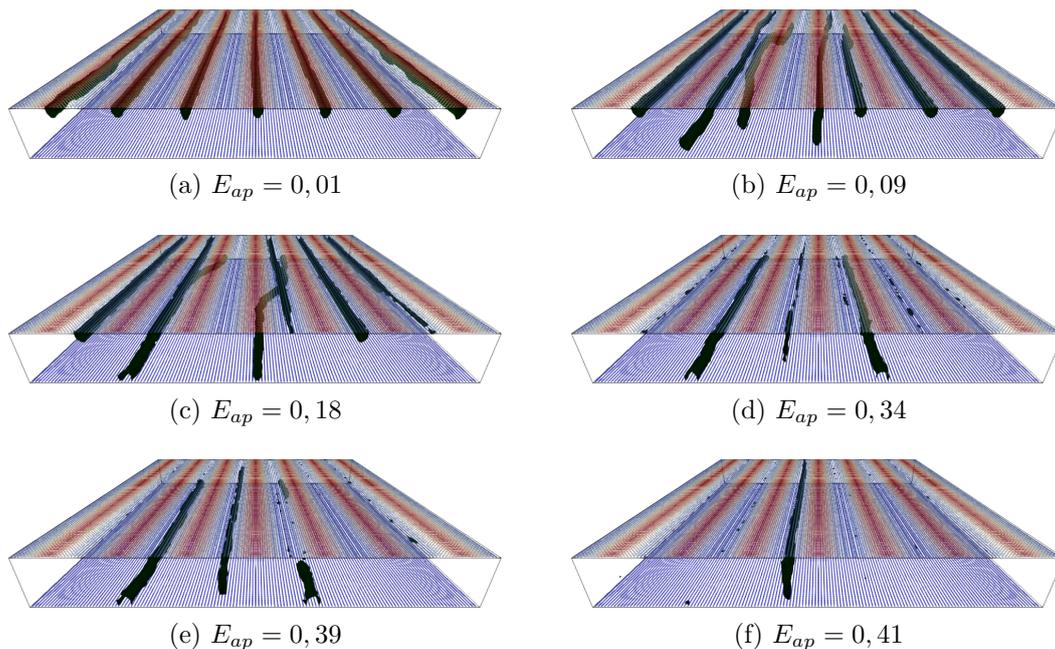


Figura 4.19: *Isosurfaces* obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo.

Para melhor entender esse caso, deve-se lembrar que as linhas vistas nas *isosurfaces* ocorrem em regiões de maior desordem. Portanto, em células sem o efeito de campo, percebe-se que as linhas de defeito surgem em regiões onde o alinhamento imposto pelas superfícies é perpendicular entre si, como pode ser visto na Fig. 4.20a. Além disso, essas linhas se apresentam próximas à superfície periódica, sendo ela o principal agente dessa desordem. Aumentando-se a intensidade do campo, as moléculas da célula passam a se orientar perpendicularmente à superfície homogênea, modificando, assim, as posições de desordem. Por fim, quando o campo se torna forte o suficiente, a célula passa a apresentar um ordenamento mais uniforme, eliminando, então, as suas linhas de defeito.

Dentro dessa simulação, tornou-se perceptível a existência de uma parede com uma forte tendência em manter um ordenamento contrário ao campo. Utilizando-se os *snapshots*, foi possível perceber que, nessa parede, as moléculas apresentaram um ordenamento semelhante ao visto no caso de ancoramento fraco. Por outro lado, nas outras regiões, elas mostraram um ordenamento mais semelhante ao caso de baixa periodicidade, conforme ilustra a Fig. 4.21.

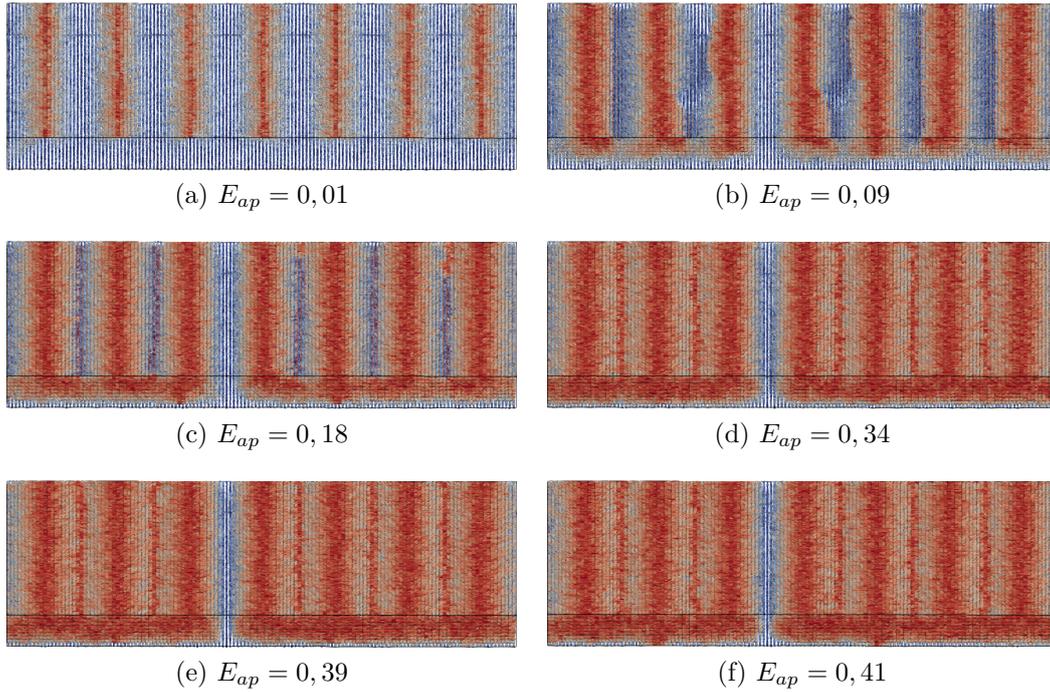


Figura 4.20: *Snapshots* obtidas em células sob efeito de um campo externo aplicado na mesma direção perpendicular ao ancoramento homogêneo.

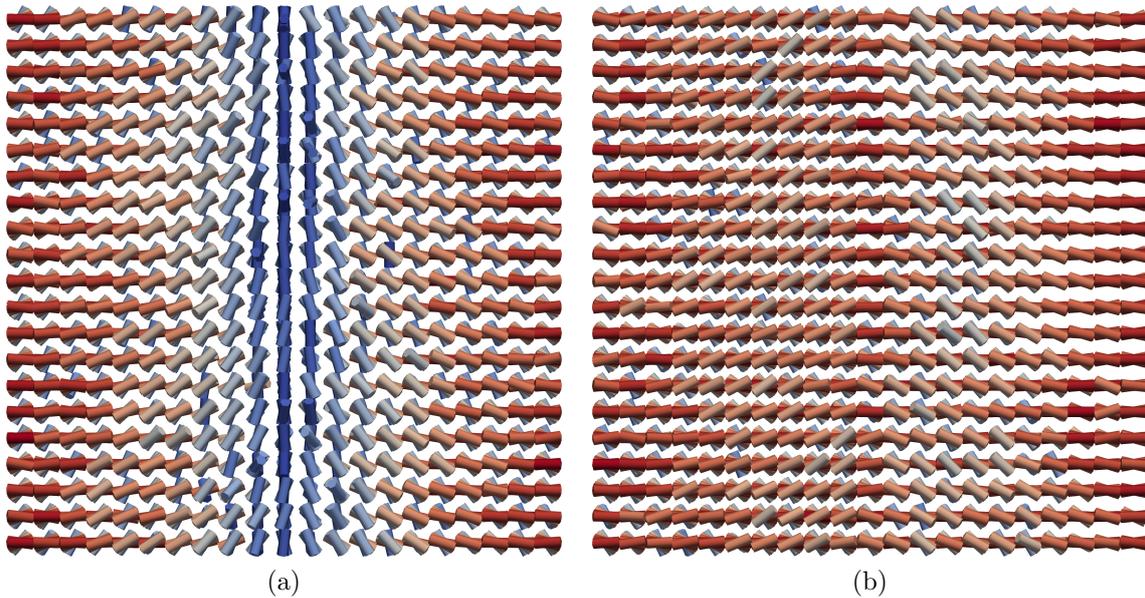


Figura 4.21: Vista aumentada do *snapshot*, apresentado na Fig. 4.20f, na região (a) com e (b) sem a presença de uma parede.

Os valores de  $P_{2x}$  para esse caso estão dispostos na Fig. 4.22.<sup>5</sup> Torna-se visível que, a partir de uma determinada intensidade, o campo aplicado passa a apresentar uma influência maior que as superfícies de ancoramento. De certo modo, pode-se comparar tal evento com uma espécie de transição, como a transição de Fréedericksz.

<sup>5</sup>As curvas para valores de  $E_{ap}$  acima de 0,30 foram removidas para se ter uma melhor clareza.

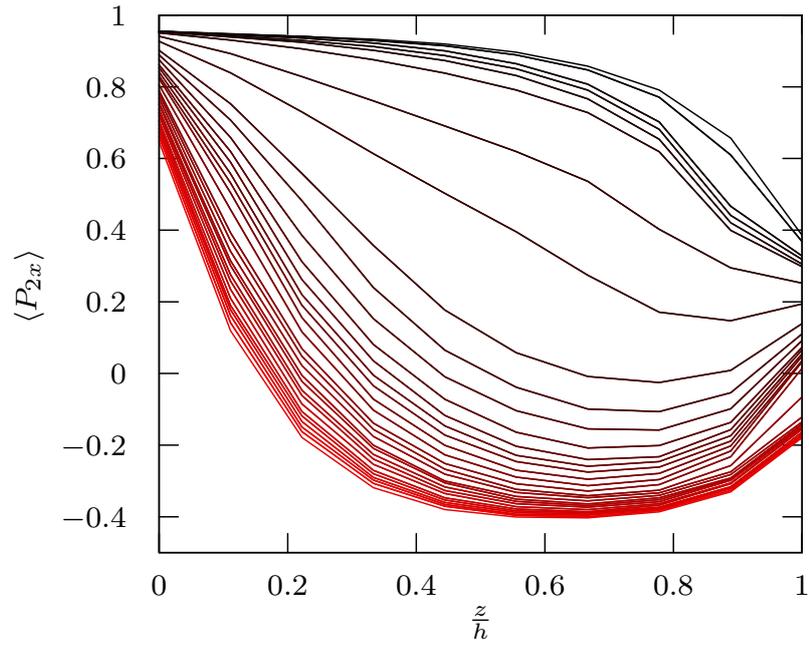


Figura 4.22: Valores de  $P_{2x}$  obtidos para uma célula de tamanho  $140 \times 140 \times 10$ . Nesse gráfico foi utilizado um degradê de cores, indo do preto para  $E_{ap} = 0,01$  até o tom vermelho para  $E_{ap} = 0,30$ .

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho, foram investigadas algumas das características da célula periódico-planar com o uso do método de Monte Carlo. Os programas confeccionados para a realização desse estudo tiveram como base o modelo de Lebwohl-Lasher. Além disso, alguns aspectos de ótica da luz polarizada foram revisados para um melhor entendimento de como são construídas as matrizes de Mueller, utilizadas na simulação de texturas. Dentro desse contexto, analisaram-se três casos distintos, sendo eles: ancoramento forte, ancoramento fraco e campo aplicado.

As simulações de células periódico-planares sob ancoramento forte foram realizadas para averiguar a dependência desse sistema quanto aos valores da espessura,  $h$ , e periodicidade,  $\Lambda$ . Com o resultado dessas simulações, verificou-se perceber que células cujo valor de  $\Lambda$  era inferior a 14 apresentavam uma certa determinação em reproduzir o ancoramento periódico. Além disso, havia o intuito de observar se o regime  $h > \Lambda$  apresentaria o comportamento visto em [43], porém tais efeitos não foram notados.

Por outro lado, condições de ancoramento fraco foram aplicadas nesse tipo de célula visando investigar a extensão da influência de cada superfície. Ao se aplicar o ancoramento fraco na superfície periódica, observou-se que o comportamento de  $P_{2x}$  apresentava uma dependência em relação à periodicidade  $\Lambda$ , porém não em  $h$ . No entanto, utilizando a superfície homogênea com ancoramento fraco, tornou-se evidente uma instabilidade no alinhamento periódico. Diante disso, esse caso foi revisado a partir de uma técnica de enfraquecimento do ancoramento e de outra de fortalecimento. No primeiro caso, observou-se que, para cada valor de  $h$ , era necessário um valor mínimo de  $\Lambda$  para se obter uma estrutura totalmente periódica. Pelo caso de fortalecimento, foi visto que algumas simulações resultaram na presença de uma nova configuração, que não se demonstrou estável.

Quanto às simulações com uso de campos aplicados, foram estudadas células com campos paralelos e perpendiculares às direções do alinhamento homogêneo, além de campos aplicados perpendicularmente às superfícies da célula. Quando aplicado paralelamente ao alinhamento homogêneo, pode-se dizer que o campo amenizava os efeitos causados pelo alinhamento periódico. De forma similar, campos aplicados perpendicularmente às duas superfícies reduziam a influência de ambas. Além disso, quando aplicados perpendicularmente ao alinhamento homogêneo, dois efeitos distintos puderam ser vistos. Em células

mais finas, observou-se que as linhas de defeito transitavam da superfície periódica para a homogênea. Por outro lado, nas células mais espessas, além do efeito anterior também estar presente, algumas das linhas de defeito transitavam no mesmo plano para posições intermediárias às originais. Dessa forma, foi perceptível que as áreas de desordem transitavam na presença desse tipo de campo.

Além das investigações sobre o alinhamento periódico planar, outros sistemas foram estudados. Um desses casos foi o uso do potencial de GHRL para averiguar um problema clássico, o das células híbridas. Nesse caso, foram testadas células com ancoramento planar forte e homeotrópico fraco e vice-versa para analisar o ancoramento necessário para obtenção de uma amostra uniforme. Dessa forma, constatou-se que, para maiores temperaturas e valores da constante de *splay* ( $K_{11}$ ), o valor crítico do comprimento de extrapolação  $\epsilon_0$  diminuía. Qualitativamente, os resultados estavam de acordo com a teoria elástica, no entanto, uma discrepância quantitativa se fez presente.

A partir do que foi observado nas células periódico-planares, é interessante revisar o problema de ancoramento fraco por meio do potencial de GHRL. Além disso, convém investigar se a introdução do termo quiral permitirá que novos efeitos emergjam desse sistema. Um outro cenário a ser estudado, sendo esse um pouco mais complicado de ser executado, é a simulação de efeitos eletroconvectivos e a sua aplicação nesse tipo de célula. O interesse nesse último se deve a resultados experimentais encontrados na literatura [44].

## APÊNDICE A - POTÊNÇIAL GHRL

Para o uso do algoritmo de Metropolis, é interessante reescrever a energia que rege o sistema como uma interação entre pares. Com esse objetivo, neste apêndice, serão vistos alguns passos em que, partindo da energia livre de Frank, se obtém o potencial de interação desenvolvido por Gruhn e Hess [36]. A partir dele, será apresentada a parametrização realizada por Romano [37] e o formalismo matemático gerado por ele em conjunto com Luckhurst [38]. Mas, antes disto, será demonstrado o problema em se realizar uma discretização direta na energia elástica de Frank.

Ao conduzir uma discretização direta da energia elástica de Frank, Eq. (1.40), existe uma perda de simetria da molécula, em outras palavras, os estados  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$  deixam de ser equivalentes. Isso pode ser exemplificado no termo de *splay*,

$$[\nabla \cdot \vec{n}]^2 = (\partial_i n_i)(\partial_j n_j), \quad (3)$$

em que, utilizando-se da derivada numérica entre duas moléculas vizinhas,  $\alpha$  e  $\beta$ , separadas por uma distância  $d$  numa direção  $i$  qualquer, esse termo é reescrito na seguinte forma:

$$[\nabla \cdot \vec{n}]_{\alpha\beta}^2 = \frac{1}{d^2}(n_{\alpha i} - n_{\beta i})(n_{\alpha i} - n_{\beta i}) = \frac{1}{d^2}[(n_{\alpha i})^2 + (n_{\beta i})^2 - 2(n_{\alpha i}n_{\beta i})], \quad (4)$$

tornando evidente que, ao inverter o sentido da molécula  $\alpha$ , o termo acoplado possuirá um valor diferente e, conseqüentemente, a contribuição do termo de *splay* será alterada.

Um meio para contornar esse problema é reescrever a energia elástica de Frank, de tal forma que todas as componentes moleculares estejam em pares. Para isso, é utilizado o fato de  $\vec{n}$  ser um vetor unitário, isto é,  $|\vec{n}| = n_i n_i = 1$  e, conseqüentemente,  $n_i \partial_j n_i = \partial_j (n_i n_i) = 0$ . Além disso, é conveniente definir a seguinte relação:

$$(n_i \partial_j n_k)(n_i \partial_{j'} n_{k'}) = (\partial_j (n_i n_k))(\partial_{j'} (n_i n_{k'})) - (n_k \partial_j n_i)(n_{k'} \partial_{j'} n_i), \quad (5)$$

e, no caso em que  $k = k'$ , é visível que

$$(n_i \partial_j n_k)(n_i \partial_{j'} n_k) = \frac{1}{2}(\partial_j (n_i n_k))(\partial_{j'} (n_i n_k)). \quad (6)$$

Partindo primeiramente do termo de *twist*,

$$[n \times (\nabla \times n)]^2 = n_i n_j \partial_i n_k \partial_j n_k, \quad (7)$$

ele pode ser reescrito na forma

$$\begin{aligned} [n \times (\nabla \times n)]^2 &= (n_i n_j)(n_l \partial_i n_k)(n_l \partial_j n_k) \\ &= \frac{1}{2}(n_i n_j)(\partial_i(n_k n_l))(\partial_j(n_k n_l)). \end{aligned} \quad (8)$$

Retomando o termo de *splay* tem-se

$$\begin{aligned} [(\nabla \cdot n)]^2 &= \partial_i n_i \partial_j n_j \\ &= (n_k \partial_i n_i)(n_k \partial_j n_j) \\ &= (\partial_i(n_k n_i))(\partial_j(n_k n_j)) - (n_i \partial_i n_k)(n_j \partial_j n_k) \\ &= (\partial_i(n_k n_i))(\partial_j(n_k n_j)) - [n \times (\nabla \times n)]^2 \\ &= (\partial_i(n_k n_i))(\partial_j(n_k n_j)) - \frac{1}{2}(n_i n_j)(\partial_i(n_k n_l))(\partial_j(n_k n_l)). \end{aligned} \quad (9)$$

Por fim, tem-se o termo de *bend*:

$$\begin{aligned} [n \cdot (\nabla \times n)]^2 &= (n_i \partial_j n_k \epsilon_{ijk})(n_l \partial_m n_n \epsilon_{lmn}) \\ &= (n_i \partial_j n_k)(n_i \partial_j n_k) - (n_i \partial_j n_k)(n_i \partial_k n_j) - (n_j \partial_j n_k)(n_i \partial_i n_k) \\ &= \frac{1}{2}(\partial_j(n_i n_k))(\partial_j(n_i n_k)) \\ &\quad - (\partial_j n_k)(\partial_k n_j) - (\partial_i(n_i n_k))(\partial_j(n_j n_k)) + (\partial_i n_i)(\partial_j n_j), \end{aligned} \quad (10)$$

em que é possível observar o termo de superfície

$$\nabla \cdot (\vec{n}(\nabla \cdot \vec{n}) - (\vec{n} \cdot \nabla)\vec{n}) = \partial_i n_i \partial_j n_j - \partial_i n_j \partial_j n_i. \quad (11)$$

Utilizando as Eqs. (8), (9) e (10), é possível reescrever uma densidade energia equivalente à Eq. (1.40), a menos do termo de superfície, utilizando apenas termos pares:

$$f_{ela} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} K_{22} [(\partial_j(n_i n_k))(\partial_j(n_i n_k))] + (K_{11} - K_{22}) [(\partial_i(n_i n_k))(\partial_j(n_j n_k))] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (K_{33} - K_{11})(n_i n_j)(\partial_i(n_k n_l))(\partial_j(n_k n_l)) \right]. \quad (12)$$

É possível reescrever essa nova densidade de energia na forma de interação entre pares,

utilizando uma simples discretização, de forma similar ao que foi realizado na Eq. (4):

$$\begin{aligned}
[f_{ela}]_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2d^2} \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{2}K_{22}(n_{\alpha j}n_{\alpha k} - n_{\beta j}n_{\beta k})(n_{\alpha j}n_{\alpha k} - n_{\beta j}n_{\beta k}) \\ (K_{11} - K_{22})(n_{\alpha i}n_{\alpha k} - n_{\beta i}n_{\beta k})(n_{\alpha i}n_{\alpha k} - n_{\beta i}n_{\beta k}) \\ +\frac{1}{4}(K_{33} - K_{11})(n_{\alpha i}n_{\alpha i} + n_{\beta i}n_{\beta i})(n_{\alpha j}n_{\alpha k} - n_{\beta j}n_{\beta k})^2 \end{array} \right] \\
&= \frac{1}{2d^2} \left[ \begin{array}{c} K_{22}(1 - c^2) \\ (K_{11} - K_{22})(a^2 + b^2 - 2abc) \\ +\frac{1}{2}(K_{33} - K_{11})(a^2 + b^2)(1 - c^2) \end{array} \right], \quad (13)
\end{aligned}$$

tendo  $a = \vec{n}_\alpha \cdot r_{\alpha\beta}$ ,  $b = \vec{n}_\beta \cdot r_{\alpha\beta}$  e  $c = \vec{n}_\alpha \cdot \vec{n}_\beta$ . Por simplicidade, pode-se definir novos parâmetros, que possuam dimensões de energia,  $j_i$ , diretamente proporcionais às constantes elásticas  $K_{ii}$ . Assim, a energia de interação entre pares toma a forma proposta por Gruhn e Hess [36]:

$$E_{\alpha\beta} = j_2(1 - c^2) + (j_1 - j_2)(a^2 + b^2 - 2abc) + \frac{1}{2}(j_3 - j_1)(a^2 + b^2)(1 - c^2). \quad (14)$$

Partindo da (14), pode-se realizar uma parametrização similar a que foi realizada por Romano. Uma forma de obtê-la é primeiramente reescrever esse potencial de tal forma que ele seja nulo no caso isotrópico. Para isso, pode ser interessante apresentar essa equação em termos dos polinômios de Legendre:

$$E_{\alpha\beta} = \frac{2}{3} \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{3}(2j_1 - 3j_2 + j_3)(P_2(a) + P_2(b)) + \frac{1}{3}(j_1 - 3j_2 - j_3)(P_2(c)) \\ +\frac{1}{3}(j_1 - j_3)(P_2(a) + P_2(b))P_2(c) + 3(j_2 - j_1)(abc) + \frac{1}{3}(2j_1 + j_3) \end{array} \right] \quad (15)$$

Lembrando que, no caso isotrópico, em que os diretores devem apontar de forma equivalente para qualquer direção, tem-se que a energia média por molécula nesse estado é dada por

$$\langle E_{\alpha\beta} \rangle_I = \iint E_{\alpha\beta} \frac{d\Omega_\alpha}{4\pi} \frac{d\Omega_\beta}{4\pi} = \frac{1}{3}(j_1 + j_2 + j_3). \quad (16)$$

Ou seja, subtraindo (16) de (15), é possível escrever um potencial com valor nulo no caso isotrópico:

$$W_{\alpha\beta} = \frac{2}{3} \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{3}(2j_1 - 3j_2 + j_3)(P_2(a) + P_2(b)) + \frac{1}{3}(j_1 - 3j_2 - j_3)(P_2(c)) \\ +\frac{1}{3}(j_1 - j_3)(P_2(a) + P_2(b))P_2(c) + 3(j_2 - j_1)(abc - \frac{1}{9}) \end{array} \right]. \quad (17)$$

Lembrando que os parâmetros  $j_i$  são proporcionais às constantes elásticas  $K_{ii}$ , pode-se definir, de forma equivalente, os seguintes parâmetros:

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{1}{3}\Lambda(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \\
\mu &= 3\Lambda(-K_{11} + K_{22}), \\
\nu &= \frac{1}{3}\Lambda(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}), \\
\rho &= \frac{1}{3}\Lambda(K_{11} - K_{33}).
\end{aligned} \quad (18)$$

Tem-se  $\Lambda$  como um fator de escala com dimensão de comprimento, podendo ser interpretado como o tamanho de uma célula e fazendo que esses novos parâmetros possuam dimensão de energia.

Pode-se dizer que  $J_i = \Lambda K_{ii}$  e, dessa forma, utilizando os parâmetros de (18) na Eq. (17), é possível obter

$$W_{\alpha\beta} = \lambda[P_2(a) + P_2(b)]_+ \mu[abc - \frac{1}{9}] + \nu[P_2(c)] + \rho[(P_2(a) + P_2(b))P_2(c)]. \quad (19)$$

Para uma conexão direta com o potencial proposto por Lebwohl-Lasher, esse potencial pode ser normalizado em termos de  $|\nu|$ , obtendo-se

$$\Phi = \epsilon \{ \lambda' [P_2(a) + P_2(b)]_+ \mu' [abc - \frac{1}{9}] + \nu' [P_2(c)] + \rho' [(P_2(a) + P_2(b))P_2(c)] \}, \quad (20)$$

em que  $\epsilon$  é incorporado na temperatura reduzida, isto é,  $T_R = k_B T / \epsilon = k_B T / |\nu|$ , e o valor de  $\nu' = -1$  faz que, em uma aproximação de uma constante, o potencial tome a forma proposta o Lebwohl-Lasher.

O aparecimento do fator de escala  $\Lambda$  pode ser melhor entendido a partir da formulação desenvolvida por Luckhurst [38] para encontrar, de forma equivalente, o potencial desenvolvido por Gruhn-Hess e parametrizado por Romano. Essa formulação consiste em assumir que a densidade de energia elástica pode ser definida por  $f = \Lambda^{-2} \Psi$ , com  $\Lambda$  sendo a distância entre dois pontos vizinhos da rede e  $\Lambda \Psi$  a energia armazenada em cubo unitário. Essa relação é assumida para que  $\Psi$  possa ser definido de forma semelhante a (1.40), porém com as derivadas sendo realizadas agora em coordenadas adimensionais.

A partir disso, torna-se necessário encontrar um  $\Psi$  que seja adequado para descrever a interação elástica entre pares e, para esse fim, são definidos os seguintes escalares:

$$s = \vec{r} / |\vec{r}|; \quad a_j = \vec{u}_j \cdot \vec{s}; \quad a_k = \vec{u}_k \cdot \vec{s}; \quad b_{jk} = \vec{u}_j \cdot \vec{u}_k, \quad (21)$$

com  $\vec{p}_j(\vec{p}_k)$  e  $\vec{u}_j(\vec{u}_k)$  denotando a posição e direção da  $j(k)$ -ésima molécula respectivamente<sup>6</sup> e  $\vec{r} = \vec{p}_j - \vec{p}_k$ .

Lembrando que  $\Psi$  deve ser invariante em relação ao sentido das moléculas, tem-se que essa função pode ser definida utilizando-se uma expansão em série de potências da seguinte forma:

$$\Psi = const + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \dots \quad (22)$$

---

<sup>6</sup>A nomenclatura foi alterada para se assemelhar ao artigo original

com

$$\tau_2 = c_{2,1}(a_j^2 + a_k^2) + c_{2,3}b_{jk}^2 \quad (23)$$

$$\tau_3 = c_{3,1}a_j a_k b_{jk} \quad (24)$$

$$\tau_4 = c_{4,1}(a_j^4 + a_k^4) + c_{4,2}(a_j a_k)^2 + c_{4,3}(a_j^2 + a_k^2)b_{jk}^2 + c_{4,4}b_{jk}^4, \quad (25)$$

tendo  $c_{h,l}$  coeficientes arbitrários da expansão e cada termo  $\tau_h$  um polinômio homogêneo de ordem  $h$ . Nota-se que, ao considerar apenas os termos até a quarta ordem e utilizando os coeficientes  $c_{4,1} = c_{4,2} = c_{4,4} = 0, c_{4,3} \neq 0$ , surge uma equação similar a (14). Assim sendo, o potencial  $\Phi = \Lambda\Psi$  pode ser escrito de forma equivalente ao que foi proposto por Romano.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] I. C. Khoo. *Liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 2007.
- [2] G. Meier, E. Sackmann e J. G. Grabmaier. *Applications of Liquid Crystals*. Springer, 1975.
- [3] D.-K. Yang e S.-T. Wu. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [4] P. A. Lebowitz e G. Lasher. *Phys Rev A*, **6**, 426–429, 1972.
- [5] M. Hjorth-Jensen. *Lecture notes - University of Oslo*, 2010.
- [6] D. P. Landau e K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge, 4th edition, 2014.
- [7] S. M. Shamid, S. Dhakal e J. V. Selinger. *Phys Rev E*, **87**, 052.503, 2013.
- [8] T. Sluckin. *Fluidos Fora da Lei*. IST Press, 2006.
- [9] O. Lehmann. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **4U**, 462–472, 1889.
- [10] J. C. Dias. “Cálculo de constantes elásticas e efeitos de reorientação molecular em cristais líquidos nemáticos.” Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- [11] M. H. Peter J. Colling. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Ltd, 2009.
- [12] B. F. de Oliveira. “Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos.” Tese de doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2012.
- [13] J. V. Selinger. *Introduction to the Theory of Soft Matter*. Springer, 2016.
- [14] I. Bechtold. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **27**, 2005.
- [15] W. Maier e A. Saupe. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, **14**, 882–889, 1959.
- [16] W. Maier e A. Saupe. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, **15**, 287–292, 1960.

- [17] A. Rapini e M. Papoular. *J Phys Colloques*, **30(C4)**, 54–56, 1969.
- [18] P. G. de Gennes e J. Prost. *The physics of liquid crystals*. Oxford University Press, 2nd edition, 1993.
- [19] V. Fréedericksz e A. Repiewa. *Zeitschrift für Physik*, **42(7)**, 532–546, 1927.
- [20] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 2 edition, 1992.
- [21] E. Hecht. *Optics*. Addison-Wesley, 3rd edition, 1998.
- [22] G. R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1968.
- [23] G. G. Stokes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **142**, 463–562, 1852.
- [24] R. C. Jones. *J Opt Soc Am*, **31(7)**, 488–493, 1941.
- [25] H. Hurwitz e R. C. Jones. *J Opt Soc Am*, **31(7)**, 493–499, 1941.
- [26] R. C. Jones. *J Opt Soc Am*, **31(7)**, 500–503, 1941.
- [27] R. C. Jones. *J Opt Soc Am*, **32(8)**, 486–493, 1942.
- [28] N. Metropolis. *Los Alamos Science*, **15(15)**, 125–130, 1987.
- [29] R. Eckhardt. *Los Alamos Science*, **15(15)**, 131–141, 1987.
- [30] M. J. de Oliveira e T. Tomé. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. Editora da Universidade de São Paulo, 2001.
- [31] E. Ising. “Beitrag zur theorie des ferro-und paramagnetismus.” Ph.D. thesis, 1924.
- [32] E. Butkov. *Física Matemática*. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1988.
- [33] G. Lasher. *Phys Rev A*, **5**, 1350–1354, 1972.
- [34] J. Barker e R. Watts. *Chemical Physics Letters*, **3(3)**, 144–145, 1969.
- [35] R. T. de Souza. “Efeitos de superfície em nemáticos confinados: Simulação computacional e teoria elástica.” Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [36] T. Gruhn e S. Hess. *Z Naturforsch*, **51a**, 1–9, 1996.
- [37] S. Romano. *International Journal of Modern Physics B*, **12(22)**, 2305–2323, 1998.

- [38] G. R. Luckhurst e S. Romano. *Liquid Crystals*, **26(6)**, 871–884, 1999.
- [39] C. Chiccoli, L. R. Evangelista, E. K. Omori, P. Pasini, R. T. Teixeira-Souza e C. Zannoni. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **649(1)**, 86–93, 2017.
- [40] R. T. Teixeira-Souza, C. Chiccoli, P. Pasini, L. R. Evangelista e C. Zannoni. *Phys Rev E*, **92**, 012.501, 2015.
- [41] E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini e F. Semeria. *Phys Rev E*, **50**, 2929–2939, 1994.
- [42] R. Jose, G. Skačej, V. S. S. Sastry e S. Žumer. *Phys Rev E*, **90**, 032.503, 2014.
- [43] D. Lysenko, P. Pagliusi, C. Provenzano, Y. Reznikov, K. Slyusarenko e G. Cipparrone. *Applied Physics Letters*, **103(15)**, 151.913, 2013.
- [44] G. Pucci, D. Lysenko, C. Provenzano, Y. Reznikov, G. Cipparrone e R. Barberi. *Liquid Crystals*, **43(2)**, 216–221, 2016.