

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

## Formação de padrões em células híbridas com eixo-fácil planar variando no espaço em amostras nemáticas quirais

Mariana Ferrareze Casaroto

Maringá 2021



## Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

## Formação de padrões em células híbridas com eixo-fácil planar variando no espaço em amostras nemáticas quirais

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

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares

Zola

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Tei-

xeira de Souza

Mariana Ferrareze Casaroto

Maringá 2021 Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

#### Casaroto, Mariana Ferrareze

C335f

Formação de padrões em células híbridas com eixo-fácil planar variando no espaço em amostras nemáticas quirais / Mariana Ferrareze Casaroto. -- Maringá, PR, 2021. xiii, 103 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola.

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Cristais líquidos . 2. Método de Monte Carlo. 3. Transição de fase - Cristais líquidos. 4. Física computacional . I. Zola, Rafael Soares , orient. II. Souza, Rodolfo Teixeira de , coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530.429

Síntique Raquel Eleutério - CRB 9/1641

### Mariana Ferrareze Casaroto

## Formação de padrões em células híbridas com eixo-fácil planar variando no espaço em amostras nemáticas quirais

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

**Aprovado em:** Maringá, 30 de agosto de 2021.

#### BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rafael Soares Zola	
Iniversidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/Apucarar	ıa
Programa de Pós-Graduação em Física - PFI/UEM	
Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza	
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/Apucarar	ıa
Programa de Pós-Graduação em Física - PFI/UEM	
3	
Prof. Dr. César Augusto Refosco Yednak	
niversidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/Pato Bran	ıco
7	

Universidade Estadual de Maringá - UEM

"Talvez os livros possam nos tirar um pouco dessas trevas. Ao menos poderiam nos impedir de cometer os mesmos malditos erros malucos."

## Sumário

Li	sta d	le Figu	ras	iii
A	grade	ecimen	tos	viii
Re	esum	10		ix
$\mathbf{A}$	bstra	ct		ix
In	$\operatorname{trod}$	ução		xi
1	His	tória e	Classificação dos Cristais Líquidos	1
	1.1	Uma I	Breve História dos Cristais Líquidos	1
	1.2	Defini	ção e Classificação dos Cristais Líquidos	3
		1.2.1	Cristais Líquidos Termotrópicos	4
		1.2.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	7
		1.2.3	Cristais Líquidos Poliméricos	9
2	Asp	ectos	Teóricos	10
	2.1	Parâm	netro de Ordem	10
		2.1.1	Parâmetro de Ordem Escalar Uniaxial	10
		2.1.2	Parâmetro de Ordem Escalar Biaxial	11
		2.1.3	Parâmetro de Ordem Tensorial	13
	2.2	Teoria	de Maier-Saupe	14
		2.2.1	A aproximação de Lebwohl-Lasher	18
	2.3	Teoria	Elástica de Frank-Oseen	19
	2.4	Efeito	s de Superfície e Energia de Ancoramento	22
	2.5	Intera	ção com Campos Elétricos e Magnéticos	23
	2.6	Model	o GHRL	24
		2.6.1	O Pseudopotencial de Gruhn e Hess	24
		2.6.2	A Parametrização de Romano e o Potencial de Luckhurst	
	2.7	Deform	nações e Defeitos Topológicos	28
3	Mo	delos c	computacionais aplicados aos Cristais Líquidos	34
	3.1		delo de Lebwohl-Lasher	34
	3.2	Model	o GHRL para Cristais Líquidos Quirais	38
		3.2.1	Cristal Líquido Colestérico com Borda Livre	38
		3.2.2	Cristal Líquido Colestérico Confinado em uma célula híbrida	40

### SUMÁRIO

4		náticos -fácil	s Quirais em células híbridas: efeito da variação espacial do	44
	4.1		netria das superfícies confinadoras	44
	4.1		ılação	46
	4.3		ados e Discussões	46
	1.0	4.3.1	Relação com o passo e o tamanho dos domínios	46
		4.3.2	Relação com os ângulos	50
		4.3.3	Formação de Padrões	53
Co	onsid	eraçõe	s Finais	58
$\mathbf{A}_{\mathbf{l}}$	pêndi	ices		59
$\mathbf{A}$	Ider	ntidade	es vetoriais e tensoriais	59
	A.1	A Fund	ção Delta de Dirac	59
	A.2	Delta d	de Kronecker	60
	A.3	Símbol	lo de Levi-Civita	61
	A.4	Identid	lades Vetorias	62
В	Ene	rgia Li	ivre de Helmholtz	65
	B.1	Energi	a Livre de Helmholtz	65
$\mathbf{C}$	Pro	prieda	des Ópticas dos Cristais Líquidos	67
	C.1	Polariz	zação da Onda Eletromagnética	67
		C.1.1	Tipos de Polarização	67
			Lei de Malus	69
	C.2		gação da Luz em Meios Anisotrópicos	70
		C.2.1	1 3	71
	~ -	C.2.2	0	73
	C.3		etro de Stokes	74
	C.4	Matriz	es de Müller	80
D	Mét		Computacionais	86
	D.1		preve história do Método de Monte Carlo	86
	D.2		meros aleatórios	87
	D.3		o de Ising	88
		D.3.1	Transição Ferro-Paramagnética	88
		D.3.2	O Modelo de Ising na Mecânica Estatística	89
		D.3.3	O Modelo de Ising e o Método de Monte Carlo	91
Bi	bliog	rafia		95

# Lista de Figuras

1.1	Na Figura (a) vemos o botânico e químico austríaco, Friedrich Reinitzer (1857-1927) responsável pela primeira observação do que conhecemos hoje	
	como Cristais Líquidos. Na Figura (b) temos a estrutura química do	
	composto benzoato de colesteril estudado por Reinitzer	2
1.2	Aparição de estruturas cristalinas em cristais líquidos viscosos vistos ao	_
1.2	microscópio de luz polarizada. Figura adaptada da referência [1]	2
1.3	Fotografia de: (a) físico alemão Otto Lehmann (1855-1922), um dos pioneiros na pesquisa em Cristais Líquidos; (b) Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) da <i>Université Paris-Sud</i> que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1991 por	
	estudos de ordenação em sitemas simples	3
1.4	Representação gráfica da transição de fase dos Cristais Líquidos indo da fase sólida cristalina à fase líquida isotrópica. Em preto está representado o	
	vetor diretor $\vec{n} \equiv -\vec{n}$	4
1.5	Representação das fórmulas estruturais de moléculas típicas de cristais líquidos termotrópicos com formas de: (a) cilindro, (b) banana e (c) disco.	
	R podem ser cadeias acíclicas rígidas ou flexíveis	4
1.6	Representação esquemática das mesofases nemáticas: (a) calamítica, (b) discótica, (c) biaxial e (d) quiral	5
1.7	Texturas geradas pela interação das moléculas do Cristal Líquido com a luz. As figuras mostram as texturas para as fases nemática: (a) calamítica [2], (b) discótica [2], (c) biaxial [3] e (d) quiral [4]	5
1.8	Representação esquemática da mesofase esmética. Tem-se a mesofase: (a) Esmética A, (b) Esmética C e (c) Esmética C*	6
1.9	Texturas geradas pela interação das moléculas do Cristal Líquido com a luz. As figuras mostram as texturas para as fases: (a) esmética A [2], (b) esmética C [2] e (c) esmética C* [5]	6
1.10	(a) Representação esquemática da mesofase colunar e (b) textura da meso-	7
	fase colunar [2]	7
1.11	(a) Representação esquemática da <i>Blue Phase</i> . Texturas para (b) <i>BFI</i> [6], (c) <i>BFII</i> [6] e (d) <i>BFIII</i> [6]	7
1.12	Estrutura química e representação esquemática do Dodecil sulfato de sódio (utilizado na frabricação de sabonete e outros produtos de higiene) formando	
	micelas	8
1.13	Representação esquemática das mesofases: (a) lamelar, (b) hexagonal, (c) cúbica e (d) esponja. Essas mesofases são formadas por micelas constituídas de moléculas anfifílicas. Essas podem se agrupar formando bicamadas,	
	discos e esferas, dando origem às diferentes mesofases citadas	9

1.14	Representação das fórmulas estruturais planas dos cristais líquidos poliméricos do tipo (a) Vinyl, (b) Kevlar e (c) cadeias polipeptídicas	9
2.1 2.2	Representação de duas diferentes dispersões moleculares em torno do diretor. Representação de uma molécula biaxial em um plano cartesiano. Na qual $\vec{n}$	11
2.3	é o vetor diretor, $\vec{l}$ é o vetor co-diretor, $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{l}$ e $\vec{a}$ é o eixo da molécula.  (a) As três soluções para o parâmetro de ordem em função da temperatura	12
	normalizada para a teoria de Maier-Saupe. (b) Parâmetro de ordem S que minimiza a energia em função da temperatura	17
2.4	Energia Livre de Helmholtz reduzida $F/T_R$ em função (a) do parâmetro de ordem $S$ para diferentes temperaturas e (b) da temperatura reduzida $T_R$ .	17
2.5	Representação esquemática das torções do tipo (a) splay, (b) twist e (c) bend.	21
2.6	Desenho esquemático de quatro diferentes configurações para duas moléculas genéricas. Em preto estão representados a orientação de cada molécula $(\vec{a} = \vec{n})$ e em cinza está representado o vetor que liga o centro de massa das moléculas $(\vec{r})$ . Temos em (a) uma configuração nemática ideal, em (b) uma	
	deformação do tipo <i>splay</i> , em (c) uma deformação do tipo <i>twist</i> e em (d) uma deformação do tipo <i>bend</i>	26
2.7	Formação de domínios na fase nemática. Figura adaptada da referência [7].	28
2.8	Configuração no diretor no eixo de coordenadas cilíndricas	29
2.9	Desenho esquemático dos defeitos (a) do tipo ponto, com $m=+1$ e (b) do	
0.10	tipo linha, com $m = \pm 1/2$	30
2.10	Configuração do diretor no plano $xy$ próximo ao defeito para diversos valores de $m$ e $\phi_0$	31
2.11	Configuração do diretor no plano $xy$ próximo ao defeito para $\phi_0=0$ e $m=+1/2$ e $+1,\ldots,\ldots,\ldots$	31
2.12	Desenho esquemático de defeitos do tipo $\lambda$ e $\tau$	32
2.13	(a) Imagem de texturas do tipo <i>fingerprint</i> adaptada da referência [8]. (b) Desenho de uma impressão digital	32
2.14	(a) Fotomicrografias da transição de fase do nemático E7 dopado com $2.10\%$ de S811, adaptada da referência [9]. É possível observar um par defeito e anti-defeito $\lambda$ . (b) Simulação da intensidade da luz ao passar por uma amostra confinada de CLC entre polarizadores cruzados	33
3.1	(a) Dependência da Média da Energia $\langle E \rangle$ em função da Temperatura $T$ para diversos tamanhos de redes tridimensionais $L \times L \times L$ . (b) Dependência do parâmetro de ordem $S$ em função da Temperatura $T$ para diversos tamanhos	
2.2	de redes tridimensionais $L \times L \times L$	36
3.2	Dependência da variância (a) do parâmetro de ordem $\sigma_S$ e (b) da energia $E$ em função da Temperatura $T$ para diversos tamanhos de redes tridimensionais $L \times L \times L$	37
3.3	Evolução do sistema para diferentes temperaturas, cada cilindro representa a direção do diretor para uma rede com $L=10$ . Em (a) tem-se a temperatura inicial de $T=0,1$ . Em (b) e (c) tem-se temperaturas um pouco maiores, $T=0,2$ e $T=0,55$ respectivamente. As imagens (d) e (e) mostram a evolução da rede perto da temperatura de transição de fase, $T_c\cong 1,123$ , as temperaturas em cada uma delas são respectivamente $T=1,12$ e $T=1,13$	
	Em (f), $T = 1,65$ , tem-se a configuração final do sistema	37

3.4	Plot do valor final correspondente às componentes ao quadrado do diretor. Estão representados respectivamente em azul, vermelho, laranjado e verde os valores $n_x^2$ , $n_y^2$ , $n_z^2$ e $n^2$ . Na Figura de baixo temos a configuração final no plano $xz$ da amostra correspondente à cada valor de $z$ do gráfico de cima colorido de acordo com o valor de $n_x$	39
3.5	Vista dos planos da configuração dos diretores da amostra após $5 \times 10^5$ ciclos. Cada figura representa um plano $xy$ cortados ao logo do eixo $z$ . Os planos correspondem respectivamente à $z=1$ , $z=3$ e $z=5$ . Vertical para baixo tem-se o eixo $x$ e horizontal para a esquerda o eixo $y$	40
3.6	Desenho esquemático da configuração da amostra simulada: $N=60,d=10,p=20,00$ e $T^*=0,10.$	41
3.7	Vista da configuração dos diretores da amostra para um ancoramento de $J=0,400.$	42
3.8	Vista lateral da configuração dos diretores da amostra para um ancoramento de (a) $J=0{,}100$ e (b) $J=0{,}600$ em diferentes planos	42
3.9	Formação de listras obtidas por meio de técnicas laboratoriais. Adaptada da referência [10]	42
4.1	Desenho esquemático da configuração da amostra simulada: $N=320$ e $N=318$ (para $6\times 6$ ), $d=10$ , $p=20,00$ , $T^*=0,10$ e $L$ é o tamanho do domínio	44
4.2	Representação das geometrias $Plaid$ , $Pennant$ , $Jumbo\ Dot\ e\ Triangle\ para$ amostras com $1\times 1$ e $2\times 2$ domínios. Nas regiões em cinza, a amostra está sujeita à um ancoramento com eixo-fácil na direção $\hat{\imath}$ e nas regiões azuis está sujeita à um ancoramento com eixo-fácil variando formando um ângulo $\alpha$ com o eixo-fácil da região cinza. Esse ângulo está limitado em $10^\circ \le \alpha \le 90^\circ$	45
4.3	Resultado para a simulação com a geometria $Plaid$ . Os valores dos parâmetros utilizados no processo foram: $MCS = 2 \times 10^5$ ciclos, $T^* = 0.10$ e $d = 10$ . O número de domínios foi: (a) $2 \times 2$ ; (b) $4 \times 4$ ; (c) $6 \times 6$ ; (d) $8 \times 8$ e (e) $10 \times 10$ . O vetor diretor foi colorido em relação ao módulo da sua componente $n_x$	47
4.4	Energias de (a) $Splay$ , (b) $Twist$ e (c) $Bend$ , e (d) energia elástica total em função da razão $L_x/p$ para o padrão $Plaid$	48
4.5	Isosurface de energia do tipo Splay (verde), Twist (azul) e Bend (rosa), para as várias redes simuladas com número de domínios variável	49
4.6	Resultado para a simulação com a geometria $Plaid$ com $2 \times 2$ domínios para diferentes valores de $\alpha$ . Os diretores foram coloridos de acordo com o valor de $ n_x $	50
4.7	Resultado para a simulação com a geometria $Plaid$ com $6 \times 6$ domínios para diferentes valores de $\alpha$ . Os diretores foram coloridos de acordo com o valor de $ n_x $	51
4.8	Resultado para a simulação com a geometria $Plaid$ com $10x10$ domínios para diferentes valores de $\alpha$ . Os diretores foram coloridos de acordo com o valor de $ n_x $	52
4.9	Energias de (a) $Splay$ , (b) $Twist$ e (c) $Bend$ , e (d) energia elástica total em função do ângulo $\alpha$ entre o eico-fácil de dois domínios vizinhos	53

4.10	Resultados para a simulação do CLC confinado em uma celula híbrida com geometria planar $Pennant$ . Em (a) é possível ver a configuração do diretor em um dos domínios colorido de acordo com os valores de $S$ . Em (b) é possível ver a configuração dos diretores na camada do meio do domínio. Na imagem superior foi feito um corte com no plano em $xz$ e na inferior um corte no plano $yz$ na camada que divide a amostra em duas partes iguais.	
4.11	Nessa Figura, os diretores foram coloridos em relação à $ n_z $ Resultados para a simulação do CLC confinado em uma celula híbrida com geometria planar <i>Jumbo dot</i> . Em (a) é possível ver a configuração do diretor em um dos domínios colorido de acordo com os valores de $S$ . Em (b) é possível ver a configuração dos diretores na camada do meio do domínio. Na imagem superior foi feito um corte com normal em $x$ e na inferior um corte com normal em $y$ . Nessa Figura, os diretores foram coloridos em relação à	54
4.12	$ n_z $	55
4 13	$ n_z $	55
4.10	Pennant; (b) Triangle; (c) Jumbo Dot, com 3 × 3 domínios	56
	Energias de (a) Splay, (b) Twist e (c) Bend, e (d) energia elástica total em função da geometria do eixo-fácil da superfície inferior	56
	Isosurface das energias elásticas para a geometria Pennant: (a) todas as geometrias sobrepostas em um domínio; (b) Splay, (c) Twist e (d) Bend.	57
	$\begin{tabular}{l} {\it Isosurface} \ das \ energias \ elásticas \ para \ a \ geometria \ \it Triangle: \ (a) \ todas \ as \ geometrias \ sobrepostas \ em \ um \ domínio; \ (b) \ \it Splay, \ (c) \ \it Twist \ e \ (d) \ \it Bend. \ . \end{tabular}$	57
4.17	Isosurface das energias elásticas para a geometria Jumbo Dot: (a) todas as geometrias sobrepostas em um domínio; (b) Splay, (c) Twist e (d) Bend	57
A.1 A.2	ilustração da delta de Dirac	60
C.1	(a) Representação da onda eletromagnética. A onda eletromagnética é formada por um campo elétrico e um magnético acoplados oscilando em direções perpendiculares entre si e no plano perpendicular à direção de	
$\alpha$	propagação da onda. (b) Representação de uma onda não polarizada	68
C.2 C.3	Representação de uma onda polarizada (a) linearmente e (b) circularmente.	68 69
C.3	Representação de uma onda polarizada elipticamente	U9
	ao eixo vertical	70
C.5	Representação esquemática do feixe de luz entrando em um material birrefringente e se dividindo em dois, os raios ordinário e extraordinário	71

C.6	Representação das superficies do indices de refração (a) opticamente negativo e (b) opticamente positivo de uma estrutura cristalina uniaxial	74
C.7	Foto de uma gota do CL 5CB na transição isotrópica-nemática. O tamanho da imagem é $520 \times 390 \ \mu\text{m}^2$ . Figura retirada da referência [7]	75
C.8	Desenho esquemático de alguns tipos de polarização e seus respectivos vetores de Stokes. Sendo as polarizações do tipo: LHP-Linear horizontal; LVP - Linear vertical; L+45° $P$ - Linear com ângulo de +45°; L-45° $P$ - Linear com ângulo de -45°; RCP - Circular para direita; LCP - Circular	73
C.9	para esquerda;	81 85
D.1	Representação de uma rede aleatória, de tamanho $L \times L$ , com $L = 4$ , de spins up e down e dos vizinhos mais próximos de um spin na borda da rede (com o fundo em um tom amarelado)	89
D.2	Îlustração de um toroide tridimensional que representa uma rede bidimensional com condições periódicas de contorno.	90
D.3	Evolução do sistema para diferentes temperaturas, em azul são os spins down e em vermelho são os spins up. Em (a) tem-se a temperatura inicial $T=1,0$ . Em (b) tem-se uma temperatura um pouco maior (nesse caso $T=1,6$ ). As imagens (c), (d) e (e) mostram a evolução da rede perto da temperatura de transição de fase teórica, $T_c \cong 2,269$ , as temperaturas em cada uma delas são respectivamente $T=2,2$ , $T=2,3$ e $T=2,4$ . Em (f),	
D 4	T=2,7, tem-se a configuração final do sistema	92
D.4	(a) Variação da Magnetização absoluta $\langle  M  \rangle$ por $spin$ em função da Temperatura $T$ para diversos tamanhos de redes bidimensionais $L \times L$ . (b) Variação da Energia $E$ por $spin$ em função da Temperatura $T$ para diversos	
D.5	tamanhos de redes bidimensionais $L \times L$	93
	Susceptibilidade Magnética $\chi_m$ por $spin$ em função da Temperatura $T$ para diversos tamanhos de redes bidimensionais $L \times L$	93
D.6	Variação da Magnetização $M$ em função do Número de Passos de Monte	
	Carlo para uma rede bidimensional de tamanho $L=2$ e temperatura $T=1,0$ .	94

## Agradecimentos

Agradeço à Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade de fazer o curso de graduação e o mestrado, e à todo o corpo docente que fez parte da minha vida acadêmica. À CAPES, pelo financiamento que proporcionou dedicação exclusiva na pesquisa apresentada neste trabalho.

Meus agradecimentos especiais ao Prof. Dr. Rafael Soares Zola e ao Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza, pela orientação e por toda a paciência e ensinamentos passados.

Agradeço ao Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira, pela orientação durante a graduação, no Programa de Iniciação Científica (PIC) e no TCC, e pelo conhecimento compartilhado dentro e fora de sala de aula.

Aos meus pais, Maria Angela Ferrareze Casaroto e Luis Antônio Casaroto, pelo amor, incentivo, apoio incondicional e por me dar oportunidade de me dedicar exclusivamente a minha formação.

Agradeço também a todos os familiares que me apoiaram, especialmente agradeço as minhas primas, Bianca Casaroto Bezerra, Natalia Zacanini Casaroto e a minha irmã Maria Clara Ferrareze Casaroto pelo companheirismo por toda a minha vida.

Meus agradecimentos aos meus amigos e companheiros de trabalho que fizeram parte da minha formação. Agradeço à todos meus companheiros do grupo de pesquisa, em especial, agradeço ao Eric Koudhi Omori, Renan Lafayete Biagio e Renato Ferreira de Souza, que proporcionaram um ambiente de aprendizado e me ajudaram com todas as minhas dúvidas, das mais simples até as mais trabalhosas. Agradeço também à Milena Fernandes e Michely Rosseto, pelas conversas nas pausas para o café.

Agradeço também, as minhas amigas Ana Flávia Freitas, Isabela Papke, Juliana Kois, Letícia Mirelle Freitas, Letícia Cavallini e Maria Paula Schreiner, que desde o ensino fundamental fazem parte da minha vida e me incentivam todos os dias a alcançar meus objetivos. Aos meus amigos Nicolas Kunkel, Ana Cláudia Zimmermann e Laura Bortolazzi pela companhia e noites de jogos que me alegraram tanto durante tempos difíceis.

A todos que fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

### Resumo

Neste trabalho foi estudada a formação de texturas e defeitos em uma amostra de Cristal Líquido Colestérico (CLC) confinado entre dois substratos com ancoramento híbrido, isto é, um homeotrópico e o outro planar. O substrato planar foi dividido em domínios cujo eixo-fácil induziu um ancoramento variável em  $x \in y$  de acordo com a região, formando padrões quadrados, circulares e de triângulares. O estudo foi realizado baseado em simulações utilizando o Método de Monte Carlo. No modelo abordado, a dinâmica das moléculas do CLC foi descrita pelo potencial de GHRL quiral e a interação com a superfície pelo potencial de Rapini-Papoular. A competição energética entre a tendência da amostra em criar torções em seu volume com a de se alinhar com a direção imposta pela superfície gera defeitos e padrões modulados. Na primeira parte foi estudada a relação do passo p, o tamanho dos domínios  $L_x$ , e o ângulo entre o eixo-fácil dos domínios para a geometria formada por domínios quadrados, isto é, a geometria *Plaid*. Quando analisados os padrões gerados em função da razão  $L_x/p$  a configuração de menor energia elástica foi para  $10 \times 10$  domínios. Na segunda parte foram geradas texturas moduladas utilizando diferentes geometrias. A com menor valor para a energia elástica foi a textura gerada pela superfície Jumbo Dot (formada por círculos). As texturas geradas tem grande importância para a industria tecnológica, visto que podem ser utilizados para criar atenuadores ópticos e redes de difração, entre outros. Para complementar a pesquisa, o presenta trabalho traz uma revisão bibliográfica a cerca dos conceitos básicos da física dos Cristais Líquidos.

Palavras-Chave: cristais líquidos colestéricos, transição de fase, parâmetro de ordem, Método de Monte Carlo, texturas de Müller.

### Abstract

In this work, the formation of textures and defects in a sample of Cholesteric Liquid Crystal (CLC) confined between two substrates with hybrid anchoring, that is, one homeotropic and the other planar, was studied. The planar substrate was divided into domains whose easy axis induced variable anchoring in x and y according to the region, forming square, circular and triangle patterns. The study was carried out based on simulations using the Monte Carlo Method. In the approached model, the dynamics of the CLC molecules were described by the chiral GHRL potential and the interaction with the surface by the Rapini-Papoular potential. The energetic competition between the tendency of the sample to create torsions in its volume and that of aligning itself with the direction imposed by the surface generates defects and modulated patterns. In the first part, the relationship of the step p, the size of the  $L_x$  domains, and the angle between the easy axis of the domains for the geometry formed by square domains, that is, the Plaid geometry. When the patterns generated by the  $L_x/p$  ratio were analyzed, the lowest elastic energy configuration was for  $10 \times 10$  domains. In the second part, modulated textures were generated using different geometries. The one with the lowest value for elastic energy was the texture generated by the Jumbo Dot surface (formed by circles). The generated textures are of great importance for the technological industry, since they can be used to create optical attenuators and diffraction grids, among others. To complement the research, the present work brings a bibliographic review about the basic concepts of the physics of Liquid Crystals.

**Keywords:** Cholesteric Liquid Crystals, phase transition, Monte Carlo method, Mueller textures.

## Introdução

Os cristais líquidos são mesofases da matéria que algumas substâncias apresentam ao transitar da fase líquida isotrópica para a fase sólida cristalina, ou vice-versa, apresentando características de ambas as fases. São divididos em três principais classes: Termotrópicos, Liotrópicos e Poliméricos. Essas, por sua vez, são divididas em outras diversas subclasses, que dependem da composição, forma e organização das moléculas.

Os Cristais Líquidos atualmente dominam a indústria tecnológica de displays. Eles podem ser encontrados em diversos aparelhos tecnológicos, desde os mais simples, como calculadoras, relógios e no famoso jogo dos anos 90, Tamagotchi, mas também em aparelhos mais complexos, como celulares, televisões, laptops e computadores. Os cristais líquidos podem ser utilizados como atenuadores e retardadores ópticos, redes de difração, entre outras aplicações. Dada a importância tecnológica e científica, a pesquisa apresentada nessa dissertação tem como objetivo contribuir para a construção da ciência básica dos cristais líquidos.

Para o desenvolvimento de novas tecnologias torna-se fundamental o entendimento de como fatores externos podem gerar distorções na direção de orientação dos vetores diretores de uma amostra. Essas distorções muitas vezes geram padrões na amostra que são de grande interesse da ciência de materiais. Compreender os mecanismos que regem a formação de padrões, além de satisfazer a curiosidade humana, tem como propósito o descobrimento e entendimento de novos fenômenos físicos.

Estruturas de equilíbrio foram observadas em CLs quando forças externas são aplicadas, como sob iluminação [11,12], campo magnético [13], temperatura [14,15] ou sob campo elétrico [16]. Outra fonte importante de formação de padrões em sistemas líquido-cristalinos, que não requer estímulos contínuos, ocorre pela frustração da geometria ou restrição da superfície. O primeiro caso normalmente acontece em estruturas geometricamente frustradas, como sob confinamento esférico [17,18] ou na presença de partículas coloidais [19], mas não é fácil formar padrões sobre uma grande área com este método. O segundo caso envolve a criação de superfícies estruturadas, de modo que as moléculas de CL se adaptem ao design da superfície, criando assim distribuições complexas e estáveis de diretores [20–26].

Outro fator que podem gerar distorções na amostra, é a quiralidade dos Colestéricos (CLCs). Os CLCs são muito importantes por sua incrível capacidade de formar padrões complexos, especialmente porque eles formam naturalmente arranjos helicoidais que se repetem ao longo do passo p, dando origem a padrões modulados (ou listras) [27] sob certas condições, portanto, são ótimos para fabricar grades de difração, por exemplo [28]. Para este fim, várias estruturas diferentes foram relatadas na aplicação de campo elétrico [29], estímulos de luz [11,30,31] e por eletrodos padronizados [32]. Devido ao grande número de estruturas frustradas possíveis com CLCs, eles atraíram muita atenção nos últimos anos para a formação de estruturas toroidais [33] e outras estruturas axialmente simétricas,

e o grande número de padrões complexos que surgem em geometrias curvas [34]. Uma formação de padrão mediada por superfície é altamente desejada, uma vez que pode ser estendida por uma grande área e não requer a aplicação constante de um estímulo externo para a manter [35]. Um grande número de trabalhos sobre padrões de superfície controlados em CLCs está relacionado a estruturas que se formam quando estão em contato com o ar ou a fase isotrópica, onde diferentes padrões se formam como resultado da interação da quiralidade, elasticidade e tensão superficial [15, 36-40]. Outra maneira notável de obter-se padrões de superfície em CLCs foi recentemente demonstrada com o auxílio de camadas com alinhamento fotocontrolado [41]. Uma outra maneira muito simples de fazer padrões induzidos por superfície com CLCs é usando amostras que são tratadas para fornecer alinhamento híbrido, também discutido anteriormente. Como resultado, ocorre uma estrutura de faixa orientada [42], também chamada de configuração de hélice deitada (lying helix - LH) |12|, que é ótima para aplicações como em redes de difração |43|. O aparecimento da configuração de LH nas células híbridas é devido à incompatibilidade da torção colestérica com a orientação homeotrópica em um dos substratos, mas em vez de formar a textura de fingerprint, o substrato na célula híbrida que induz ancoramento planar serve como uma força de alinhamento para a hélice deitada [42], daí as listras bem organizadas. Este método de criação de padrões tem sido usado em vários trabalhos nos últimos anos, principalmente para aplicações ópticas [31, 42, 43] e para motores moleculares [44]. Apesar do sucesso do uso de células híbridas para gerar padrões com CLCs, o número de padrões estáveis criados é bastante limitado, a menos que algum outro estímulo seja aplicado, o que, como discutido antes, pode ser bastante difícil de abranger uma grande área, conforme necessário para várias aplicações, tais como como em grades de difração ou para atuar como fotomáscaras.

Com isso em mente, neste trabalho foi proposto um método para criar vários padrões diferentes com CLCs em células híbridas. O substrato é tratado para oferecer orientação planar que depende da posição. Uma vez que a direção das listras nas células híbridas depende da direção do eixo fácil do substrato planar [43], se o ângulo no plano for definido para mudar de um domínio para outro, a orientação da listra muda de acordo, o que pode ser usado para produzir padrões diferentes. Esses padrões podem se estender por grandes áreas, e pode ser facilmente apagado por um campo externo. Além disso, se o lado planar é feito com materiais fotorresponsivos, como proposto na referência [41], os padrões podem ser trocados de várias maneiras diferentes. Portanto, neste trabalho, analisamos a viabilidade da produção de tais padrões através da simulação das células híbridas preenchido com um CLC por meio do método Monte Carlo. Para estimular a interação do volume com a superfície, foi utilizado o potencial baseado na energia livre de Rapini-Papoular. A interação no volume foi regida pelo potencial de GHRL para um nemático quiral. Foram analisados os padrões que surgem de várias estruturas de superfície e a energia de distorção associada a elas. Foram relatados padrões que vão muito além de padrões simples, como padrões em forma de corrente (chain) e ondulados. Como linguagem de programação foram utilizadas principalmente as linguagens  $C \in C+++$ , as quais são simples e abrangente o suficiente para obter bons resultados de forma eficiente. Também foram utilizados scripts de Shell e do Gnuplot e a linguagem de programação Python junto do software Paraview para confecção e automatização dos gráficos.

Essa dissertação está dividida em quatro capítulos. No Capítulo 1 foi apresentado um breve resumo da história dos cristais líquidos, citando os principais nomes e como a pesquisa e desenvolvimento da física por trás dessa fase da matéria se decorreu. Ainda no mesmo capítulo, foi apresentada a classificação dos cristais líquidos. Em seguida, foi

discutida a ordem nos cristais líquidos, caracterizada pelos parâmetros de ordem biaxial, uniaxial e tensorial. Foram apresentadas, também, as principais teorias e modelos para as densidades de energia livre e para os potenciais de interação utilizados para obter os resultados apresentados nesse trabalho. Posteriormente, foi feita uma breve discussão sobre a formação de deformações e defeitos topológicos em cristais líquidos. No Capítulo 3, foram discutidos os métodos computacionais, bem como simulações introdutórias para exemplificar e descrever diversas características dos cristais líquidos. O Capítulo 4 traz as simulações realizadas na pesquisa apresentada nesse trabalho e os resultados obtidos a partir delas. Em seguida, tem-se as considerações finais. Finalizando o trabalho tem-se os Apêndices, nos quais foram detalhados alguns cálculos e conceitos que podem ser úteis ao leitor e complementam o texto principal.

## Capítulo 1

## História e Classificação dos Cristais Líquidos

O primeiro capítulo desse trabalho foi destinado à um breve resumo da história dos Cristais Líquidos (CLs), citando os principais pesquisadores e seus principais feitos para essa abrangente área de pesquisa e também às suas diversas classificações.

### 1.1 Uma Breve História dos Cristais Líquidos

A primeira observação do que hoje conhecemos como Cristais Líquidos é atribuída ao botânico e químico austríaco, Friedrich Reinitzer (1857-1927) (Figura 1.1(a)). Em 1888 trabalhando na Karl-Ferdinands-Universität, examinou as propriedades fisico-químicas de derivados de colesterol quando resfriados um pouco acima da temperatura de fusão. Um desses derivados estudados foi o benzoato de colesteril, que hoje pertencem à classe Cristais Líquidos Colestéricos. Entretanto, a primeira documentação científica conhecida é atribuída ao médico alemão Rudolf Ludwig Karl Virchow (1821-1902) pelos trabalhos com uma substância lipídica dissolvida em água presente nos neurônios, a mielina (Figura 1.1(b)), que viria ser conhecida posteriormente como parte da classe Cristais Líquidos Liotrópicos [1].

Em seus estudos com o benzoato de colesteril Reinitzer notou que a mudança de cores no material não era sua característica mais peculiar. Ele descobriu que o benzoato de colesteril possui dois pontos de fusão: em 145.5 °C, como um líquido difuso, e em 178.5 °C, como um líquido transparente; sendo esse fenômeno reversível. Em 1888, Reinitzer escreve ao físico Otto Lehmann (1855-1922) na *Privatdozent in Aachen*, que notou estruturas cristalinas nas amostras estudadas (Figura 1.2). Mais tarde, von Zepharovich (1830-1890), colega de Reinitzer, confirmou que o fluido intermediário era cristalino. Esses resultados foram publicados em uma conferência da *Vienna Chemical Society* em 3 de Maio de 1888 por Reinitzer, dando os devidos créditos aos seus companheiros [45].

Após a descoberta acidental, Reinitzer não continuou seus estudos na área. A pesquisa foi continuada por Lehmann (Figura 1.3(a)), que iniciou um estudo sistemático, primeiramente do benzoato de colesteril e depois de compostos relacionados que também possuíam dois pontos de fusão. Ele observou que a fase intermediária difusa era fluida mas outras características sustentavam a ideia de um sólido. Em agosto de 1889 ele publicou seus resultados na Zeitschrift für Physikalische Chemie [46].

O químico alemão Daniel Vorländer (1867-1941) continuou o trabalho de Lehmann e sintetizou vários dos cristais líquidos conhecidos. Entretanto, os CLs não eram populares



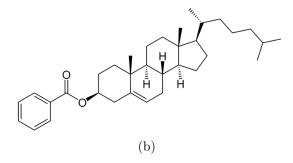
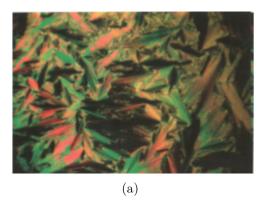


Figura 1.1: Na Figura (a) vemos o botânico e químico austríaco, Friedrich Reinitzer (1857-1927) responsável pela primeira observação do que conhecemos hoje como Cristais Líquidos. Na Figura (b) temos a estrutura química do composto benzoato de colesteril estudado por Reinitzer.



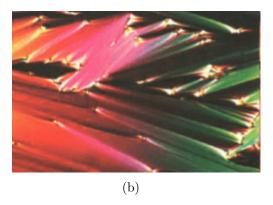


Figura 1.2: Aparição de estruturas cristalinas em cristais líquidos viscosos vistos ao microscópio de luz polarizada. Figura adaptada da referência [1].

entre os cientistas e por 80 anos foram considerados apenas curiosidades científicas [1].

Depois da Segunda Guerra Mundial os estudos em cristais líquidos foram restabelecidos na Europa. O grupo de pesquisa de George William Gray (1926-2013) sintetizou e catalogou diversos materiais que apresentavam a característica líquido-cristalina. Em 1965, em Kent, Ohio, a primeira Conferência Internacional de Cristais Líquidos foi organizada pelo químico Glenn H. Brown, marcando o início dos estudos aprofundados na área que levou às aplicações práticas da fase [47].

Os cristais líquidos foram essenciais para o início do desenvolvimento dos displays eletrônicos no início dos anos 1962 na RCA Laboratories [48]. O físico químico Richard Williams aplicou um campo elétrico em uma camada fina de um cristal líquido nemático com temperatura de 125 °C, observando a formação de padrões. Esse fato possibilitou, mais tarde, que George H. Heilmeier (1936-2014) desenvolvesse um display para substituir as telas de tubos catódicos das televisões. Entretanto a substância utilizada só apresentava a fase líquido-cristalina em temperaturas acima de 116 °C que tornou o produto inviável comercialmente. Esse problema foi contornado em 1966 por Joel E. Goldmacher e Joseph



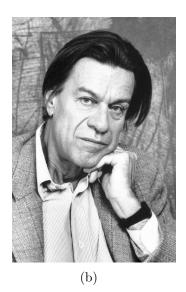


Figura 1.3: Fotografia de: (a) físico alemão Otto Lehmann (1855-1922), um dos pioneiros na pesquisa em Cristais Líquidos; (b) Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) da *Université Paris-Sud* que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1991 por estudos de ordenação em sitemas simples.

A. Castellano, que descobriram um material capaz de apresentar as características líquidas cristalinas a temperatura ambiente tornando os LCDs (*Liquid Crystals Displays*) viáveis [49, 50].

Em 1991, com os LCDs já consolidados, Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) (Figura 1.3(b)) da *Université Paris-Sud* recebeu o Prêmio Nobel de Física por investigar os métodos utilizados para estudar os fenômenos de ordenação em sistemas simples e que poderiam ser generalizados para formas mais complexas da matéria, em particular, os polímeros e os cristais líquidos [1].

Dada a importância histórica e tecnológica dos Cristais Líquidos é fundamental entender como eles se organizam e como suas propriedades estruturais influenciam nas suas propriedades físicas. Na próxima secção serão discutidos os três principais grupos de CLs.

### 1.2 Definição e Classificação dos Cristais Líquidos

Para entender os Cristais Líquidos (CLs) primeiramente são necessárias as definições de transição de fase e estados da matéria. Uma transição de fase pode ser definida como uma mudança macroscópica no sistema causada por algum parâmetro relevante [51]. Os estados mais comumente conhecidos são Sólido, Líquido e Gasoso e a mudança entre esses estados é uma transição de fase [52]. Nesse exemplo clássico o parâmetro que caracteriza cada fase é a densidade, como no caso da água, mudando de uma fase para outra [53]. Um exemplo convencional para o contexto são os Sólidos Cristalinos, que com o aumento de temperatura, podem transitar para a fase Líquida Isotrópica. Os sólidos cristalinos são caracterizados pela disposição periódica dos átomos com ordem orientacional e posicional. Outra característica presente é a birrefringência. Os líquidos isotrópicos são fluidos e não possuem ordem orientacional, tendo propriedades físicas que independem da direção de observação [52,54].

Alguns materiais não sofrem uma transição de fase direta entre o sólido cristalino e o

líquido isotrópico (Figura 1.4), entre os dois estados apresentam outras fases (chamadas de mesofases). Esses materiais são conhecidos como Cristais Líquidos e apresentam características tanto do sólido cristalino quanto do líquido isotrópico. Apesar de fluidos, apresentam certa ordem orientacional com pouca ou nenhuma ordem posicional, exibem também birrefringência [7].

Os CLs apolares são descritos por um vetor diretor  $\vec{n}$  de simetria  $\vec{n} \equiv -\vec{n}$  que descreve a orientação média das moléculas em torno de um eixo, representado em preto na Figura 1.4<sup>1</sup>. Ainda na mesma figura, é possível notar que com o aumento da temperatura as moléculas passam de uma distribuição ordenada para uma desordenada, passando por uma fase intermediária, que mantém a orientação média em torno de uma única direção.

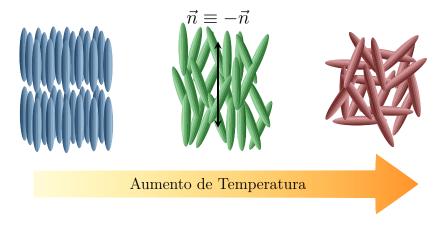


Figura 1.4: Representação gráfica da transição de fase dos Cristais Líquidos indo da fase sólida cristalina à fase líquida isotrópica. Em preto está representado o vetor diretor  $\vec{n} \equiv -\vec{n}$ .

Os cristais líquidos são basicamente divididos em três grandes grupos: *Liotrópicos*, *Termotrópicos e Poliméricos*. Cada grupo possui diversas mesofases que serão descritas a seguir [1].

### 1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Um dos CLs mais utilizados e estudados são os Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT), cuja composição é de moléculas orgânicas anisométricas com forma semelhante à um cilindro, disco ou banana (Figura 1.5) [1,7].

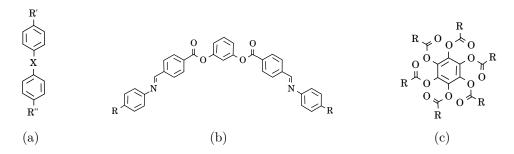


Figura 1.5: Representação das fórmulas estruturais de moléculas típicas de cristais líquidos termotrópicos com formas de: (a) cilindro, (b) banana e (c) disco. R podem ser cadeias acíclicas rígidas ou flexíveis.

 $<sup>^1{\</sup>rm Quando}$ a amostra é polar a equivalência  $\vec{n} \equiv -\vec{n}$ não é valida.

Apesar de suas formas exóticas, quase sempre suas moléculas são representadas como pequenos bastões rígidos, essa representação será utilizada nesse trabalho. Os Cristais Líquidos Termotrópicos apresentam diversas mesofases com propriedades diferentes que mudam com a temperatura: nemática, esmética, colunar e blue phase. Essas, serão discutidas a seguir [7,54,55].

#### Nemática

A mesofase nemática dos CLTs apresenta ordem orientacional, definida pelo vetor  $\vec{n}$ , e ordem translacional de curto alcance [7,54]. É dividida em quatro grupos de acordo com a forma das moléculas: calamítica, discótica, biaxial e quiral ou colestérica. A mesofase **nemática calamítica** é formada por moléculas alongadas com os eixos das moléculas  $(\vec{a})$ orientados em média ao longo do diretor  $\vec{n}$  (Figura 1.6 (a)). As moléculas em forma de disco constituem a mesofase **nemática discótica**, na qual o alinhamento é perpendicular ao plano das moléculas (Figura 1.6 (b)). A mesofase **nemática biaxial** é formada por moléculas em formato de caixas, havendo uma segunda direção privilegiada, descrita pelo co-diretor  $\vec{l}$  ( $\vec{l} \equiv -\vec{l}$ ) (Figura 1.6 (c)). Por fim, a mesofase **nemática colestérica ou** quiral é formada por moléculas que não apresentam simetria especular e por moléculas em forma de banana. Essa falta de simetria faz com que o diretor sofra uma leve torção entre dois planos moleculares, formando uma estrutura helicoidal (Figura 1.6 (d)). O passo dessa hélice está relacionado com a temperatura e é da ordem do comprimento de onda da luz, fazendo com que o material possa ser utilizado como um sensor de temperatura que filtra certos comprimentos de onda, dentre outras aplicações [7,55,56]. A Figura 1.7 mostra as texturas geradas ao passar uma luz polarizada pela amostra de Cristal Líquido para cada um dos casos discutidos. Esse trabalho apresenta estudos principalmente com simulações de cristais líquidos nemáticos calamíticos e nemáticos colestéricos.

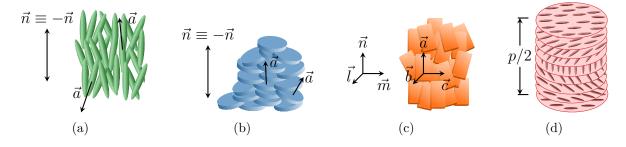


Figura 1.6: Representação esquemática das mesofases nemáticas: (a) calamítica, (b) discótica, (c) biaxial e (d) quiral.

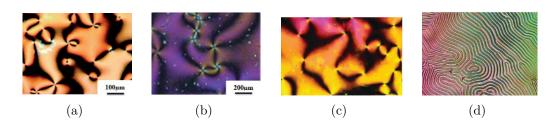


Figura 1.7: Texturas geradas pela interação das moléculas do Cristal Líquido com a luz. As figuras mostram as texturas para as fases nemática: (a) calamítica [2], (b) discótica [2], (c) biaxial [3] e (d) quiral [4].

#### Esmética

Na mesofase esmética as moléculas se dispõem em camadas. Apesar de existir uma ordem translacional entre essas camadas e as moléculas terem uma ordem orientacional, as moléculas se distribuem espacialmente de maneira irregular em cada camada, similarmente à um líquido isotrópico [54].

Existem ao menos três tipos de mesofase esmética: esmética A, esmética C e esmética  $C^*$ . Na esmética A as moléculas se orientam perpendicularmente ao plano das camadas. Na esmética C as moléculas apresentam uma pequena inclinação na direção de orientação em relação à normal do plano das moléculas. Por fim, a mesofase esmética  $C^*$  é constituída por moléculas quirais, ou seja, a direção média das moléculas,  $\vec{n}$ , sofre uma pequena torção entre cada plano molecular [55]. Os três tipos de mesofase esmética citados estão representados na Figura 1.8, e as texturas na Figura 1.9.

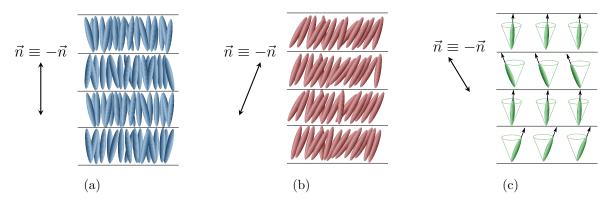


Figura 1.8: Representação esquemática da mesofase esmética. Tem-se a mesofase: (a) Esmética A, (b) Esmética C e (c) Esmética C\*.

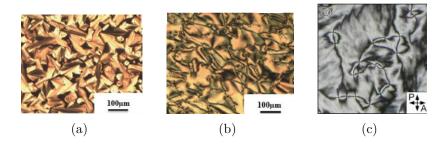


Figura 1.9: Texturas geradas pela interação das moléculas do Cristal Líquido com a luz. As figuras mostram as texturas para as fases: (a) esmética A [2], (b) esmética C [2] e (c) esmética  $C^*$  [5].

#### Colunar

A mesofase colunar (Figura 1.10) é formada por moléculas em forma de disco empilhadas formando colunas. As posições das moléculas ao longo da coluna não apresentam nenhuma correlação mas há uma simetria de translação entre essas colunas [7]. Essas características podem ser observadas na Figura 1.10(a).

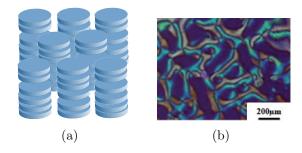


Figura 1.10: (a) Representação esquemática da mesofase colunar e (b) textura da mesofase colunar [2].

#### Blue Phase

A mesofase *Blue Phase* (BP) é composta por moléculas quirais nas quais o diretor, além de sofrer uma torção no plano das moléculas, sofre uma torção no plano perpendicular (Figura 1.11(a)).

Essa mesofase é dividida em três tipos de acordo com o arranjo dos cilindros formados pela torção: BP I, BF II e BF III. Sendo o arranjo de cada mesofase respectivamente: uma rede cúbica de corpo centrado; uma rede cúbica simples e uma distribuição aleatória com flexibilidade, podendo entrelaçar-se [57]. A textura gerada por essa fase pode ser encontrada na Figura 1.11.

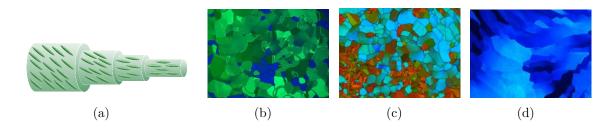


Figura 1.11: (a) Representação esquemática da  $Blue\ Phase$ . Texturas para (b)  $BFI\ [6]$ , (c)  $BFII\ [6]$  e (d)  $BFIII\ [6]$ .

### 1.2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs) existem abundantemente na natureza e são onipresente em sistemas vivos. Os CLLs são obtidos a partir de compostos químicos dissolvidos em solvente. Os sistemas mais comuns são compostos por água como solvente e micelas compostas por moléculas anfifílicas [1,54].

As moléculas anfifilicas são aquelas que apresentam uma região hidrofóbica (insolúvel em meio aquoso, parte apolar) e parte hidrofílica (solúvel em água, parte polar). Essas moléculas, acima de uma certa concentração, podem formar agregados quando misturadas à um solvente polar (como a água), fazendo com que a parte apolar não entre em contato com o solvente. Tais agregados são conhecidos como micelas [7] (Figuras 1.12).

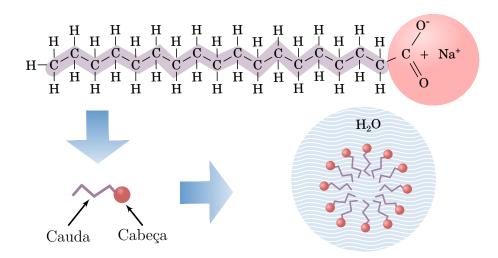


Figura 1.12: Estrutura química e representação esquemática do Dodecil sulfato de sódio (utilizado na frabricação de sabonete e outros produtos de higiene) formando micelas.

Essas micelas são parte da composição básica dos CLLs e podem assumir diferentes formas de acordo com a concentração de solvente e a temperatura, dando origem às diversas mesofases existentes: nemática, lamelar, hexagonal, cúbica e esponja. Duas mesofases podem coexistir dentro de um intervalo de composição e temperatura. Essas mesofases foram discutidas a seguir [55].

#### Nemática

Assim como os CLTs, os CLLs também apresentam uma mesofase nemática dividida em nemática calamítica, discótica, biaxial e colestérica. A principal diferença está na composição do material. Na mesofase **nemática calamítica**, **discótica** e **biaxial** dos CLLs as micelas se agregam em forma de bastão, discos e caixas respectivamente. Na mesofase **nemática colestérica** a orientação dos agregados de moléculas sofre uma torção em cada plano molecular, assim como no caso do diretor da mesofase nemática colestérica dos CLTs [7].

#### Lamelar, Hexagonal, Cúbica e Esponja

Na mesofase **lamelar** as moléculas se agrupam formando bicamadas com a parte hidrofílica constituindo duas camadas preenchidas com a parte hidrofóbica da molécula (Figura 1.13(a)) [54,57].

Quando as micelas formadas pelas moléculas anfifílicas tem o formato de longos cilindros dispostos de tal forma a gerar uma rede hexagonal, a mesofase recebe o nome de **hexagonal**. Essa configuração vista de cima foi representada na Figura 1.13(b) [54,57].

A mesofase **cúbica** é composta por micelas com forma esférica que se organizam em um rede cúbica de corpo centrado ou de face centrada (Figura 1.13(c)). Nessas micelas, a cabeça hidrofílica da molécula ocupa a superfície da esfera e a parte hidrofóbica preenche o interior [54, 57, 58].

Na mesofase **esponja** as moléculas se agregam formando bicamadas que se fecham, formando superfícies irregulares que podem ou não ter buracos distribuídos aleatoriamente. Essa configuração pode ser comparada ao formato de uma esponja (Figura 1.13(d)) [7,57].

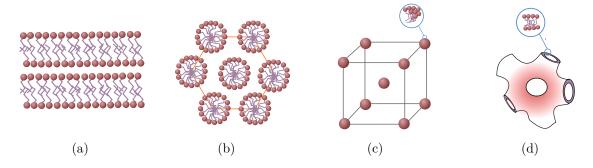


Figura 1.13: Representação esquemática das mesofases: (a) lamelar, (b) hexagonal, (c) cúbica e (d) esponja. Essas mesofases são formadas por micelas constituídas de moléculas anfifílicas. Essas podem se agrupar formando bicamadas, discos e esferas, dando origem às diferentes mesofases citadas.

#### 1.2.3 Cristais Líquidos Poliméricos

Os Cristais Líquidos Poliméricos (CLPs) têm sua estrutura molecular formada por monômeros. Os monômeros são pequenas moléculas que se ligam a outros monômeros formando longas cadeias denominadas de polímeros [55].

Os CLPs são divididos em três grupos de acordo com o grau de flexibilidade e arranjo molecular. Os CLPs com menor flexibilidade são os que possuem cadeias polipeptídicas². Os com maior flexibilidade são os polímeros do tipo Vinyl. Os do tipo Kevlar são intermediários, possuindo uma semi-flexibilidade. Alguns exemplos da composição química dos CLPs podem ser encontrado na Figura 1.14 [1].

Figura 1.14: Representação das fórmulas estruturais planas dos cristais líquidos poliméricos do tipo (a) Vinyl, (b) Kevlar e (c) cadeias polipeptídicas.

No próximo capítulo será feita uma introdução sobre os conceitos necessários para o desenvolvimento da física dos cristais líquidos.

 $<sup>^2\</sup>mathrm{Cadeia}$  polipeptídica é a cadeia que resulta da união de vários aminoácidos.

## Capítulo 2

## Aspectos Teóricos

Quando falamos de transição de fase, precisamos de um parâmetro a fim de quantificar a mudança de uma fase para a outra. Por exemplo, quando estudamos a transição de fase ferro-paramagnética, a magnetização do sistema indica quando houve a transição de fase (veja mais no Apêndice D.3). No caso dos Cristais Líquidos, utilizamos um parâmetro de ordem que, como o nome sugere, mede o ordenamento das moléculas (a magnetização do exemplo anterior também indica o ordenamento dos *spins*). Assim, nesse capítulo será tratado sobre os parâmetros de ordem necessários para o desenvolvimento da teoria líquido-cristalina. Ainda, serão discutidas as diversas abordagens para caracterização das densidades de energia livre; os potenciais de interação e transição de fase relacionados com os Cristais Líquidos. Para finalizar, foi feita uma discussão sobre Deformação e Defeitos Topológicos.

### 2.1 Parâmetro de Ordem

#### 2.1.1 Parâmetro de Ordem Escalar Uniaxial

O primeiro parâmetro a ser discutido é o Parâmetro de Ordem Escalar Uniaxial, S. Se observarmos a Figura 2.1, é possível notar que as moléculas da Figura 2.1(b) estão mais dispersas que as da Figura 2.1(a), embora ambas apresentem o mesmo diretor. Desse modo, o parâmetro de ordem escalar uniaxial, S, é definido de tal forma à medir essa dispersão das moléculas em torno do diretor  $\vec{n}$ . Para a construção desse parâmetro é lógico impor que o mesmo deve depender da temperatura da amostra, pois como comentado anteriormente, a temperatura do sistema interfere na organização molecular, podendo causar ou não uma transição de fase [7].

O parâmetro de ordem escalar uniaxial S pode ser definido como:

$$S = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{n}) \rangle, \tag{2.1}$$

na qual,  $\vec{a}$  é a direção orientacional de cada molécula,  $\vec{n}$  é o vetor diretor que representa a direção média das moléculas,  $P_2$  é o segundo polinômio de Legendre<sup>1</sup> e  $\langle f \rangle$  representa o valor médio de f [55].

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{dP_n(x)}{dx} + n(n+1)P_n(x)\right] = 0.$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Os polinômios de Legendre são um sistema de polinômios ortogonais com inúmeras aplicações. Definido via sua forma diferencial como:

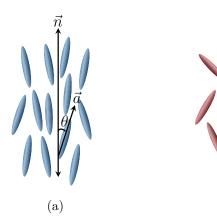


Figura 2.1: Representação de duas diferentes dispersões moleculares em torno do diretor.

(b)

A média é tomada levando em consideração a probabilidade de encontrar uma molécula formando um ângulo entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  com o diretor, que pode ser quantificada por uma função de distribuição  $f(\theta)$ , normalizada. Nesse caso, levamos em conta moléculas cilíndricas simétricas, ou seja, a função de distribuição não depende do ângulo azimutal  $\phi$  [57]. Assim, podemos escrever,

$$S = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{n}) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 2\pi \int_0^{\pi} P_2(\cos\theta) f(\theta) \sin\theta d\theta.$$

Quando as moléculas estão todas alinhadas com o diretor  $(\theta=0 \text{ ou } \theta=\pi)$  a função de distribuição pode ser descrita como uma Delta de Dirac (para mais informações veja a Secção A.1),  $\delta(\theta)$  ou  $\delta(\theta-\pi)$  (pois  $\vec{n}\equiv -\vec{n}$ ), em  $\theta=0$  ela tem um valor muito grande e em  $\theta\neq 0$  a função é nula. Para normalizar essa função basta integrar a delta de Dirac em todo o espaço para obter  $f(\theta)=\delta(\theta)/2\pi$ . Com essa função, o parâmetro de ordem tem o valor máximo S=1, representando o estado nemático ideal [57].

Quando a amostra está completamente desordenada esperamos que o parâmetro de ordem tenha o valor mínimo possível, isto é S=0, para representar a fase isotrópica. Isso ocorre quando todas as orientações no espaço são equiprováveis, cuja melhor função de distribuição é  $f(\theta)=1$  [57].

Entretanto, S é limitado entre -1/2 e 1, na qual o estado -1/2 corresponde à um pico em uma direção perpendicular ao vetor diretor. Isto é, a maior parte das moléculas fazem um ângulo de  $\pi/2$  em relação ao diretor, formando uma configuração planar. A função de distribuição nesse caso equivale à  $f(\theta) = \delta(\theta - \pi/2)/2\pi$ .

Quando as moléculas apresentam biaxialidade, é necessária a definição de outro parâmetro de ordem, que será discutido na próxima subsecção.

#### 2.1.2 Parâmetro de Ordem Escalar Biaxial

Em certos caso as moléculas podem apresentar uma segunda direção privilegiada, conhecida como co-diretor  $\vec{l}$ . Esse co-diretor apresenta a mesma simetria que  $\vec{n}$  na qual  $\vec{l} \equiv -\vec{l}$ . Essa direção pode surgir devido à biaxialidade da molécula, a campos externos ou por condições de ancoramento [59].

Assim, precisamos de um parâmetro de ordem capaz de quantificar não somente a distribuição das moléculas em torno de  $\vec{n}$  mas também em torno de  $\vec{l}$ . Esse parâmetro é

De forma que 
$$P_0(x) = 0$$
,  $P_1(x) = x$ ,  $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$  e etc.

conhecido como Parâmetro de Ordem Biaxial, P, e é definido como,

$$P = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{l}) - P_2(\vec{a} \cdot \vec{m}) \rangle, \tag{2.2}$$

com  $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{l}$ , sendo  $\vec{m}$ ,  $\vec{n}$  e  $\vec{l}$  perpendiculares entre si [60].

Se orientarmos cada um desses vetores para coincidir com os eixos x, y e z como mostra a Figura 2.2, podemos reescrever o parâmetro P como,

$$P = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{l}) - P_2(\vec{a} \cdot \vec{m}) \rangle = \frac{3}{2} \langle \operatorname{sen}^2 \theta \cos(2\phi) \rangle,$$

pois  $\vec{a} \cdot \vec{l} = \sin \theta \cos \phi$  e  $\vec{a} \cdot \vec{m} = \sin \theta \sin \phi$ . Tomando a média do parâmetro de ordem, obtemos:

$$P = \frac{3}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 \theta \cos(2\phi) \sin \theta f(\theta, \phi) \ d\theta d\phi.$$

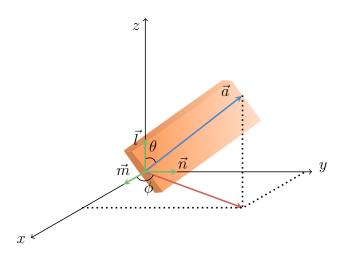


Figura 2.2: Representação de uma molécula biaxial em um plano cartesiano. Na qual  $\vec{n}$  é o vetor diretor,  $\vec{l}$  é o vetor co-diretor,  $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{l}$  e  $\vec{a}$  é o eixo da molécula.

Note que, seguindo a mesma lógica desenvolvida anteriormente, o parâmetro P está limitado entre -3/2 e 3/2. Nesse caso P=0 corresponde ao ordenamento uniaxial, com função de distribuição correspondente  $f(\theta,\phi)=\delta(\theta)f(\phi)$ , com  $f(\phi)$  finita.

Podemos reescrever em termos do parâmetro S, sendo [7],

$$-(1-S) \le P \le (1-S).$$

Desta forma, podemos perceber que o perfeito ordenamento biaxial implica em P=3/2, que corresponde à S=-1/2. Nesse caso a função de distribuição é dada por  $f(\theta,\phi)=\delta(\theta-\pi/2)\delta(\phi)$ , indicando que a maior parte das moléculas apontam na direção do vetor co-diretor  $\vec{l}$ . No caso em que todas as moléculas tem direção média em torno de  $\vec{m}=\vec{n}\times\vec{l}$ , a função de distribuição é dada por  $f(\theta,\phi)=\delta(\theta-\pi/2)\delta(\phi-\pi/2)$ , que resulta em um parâmetro de ordem biaxial igual à -3/2.

É necessário um objeto matemático capaz de armazenar todas as informações necessárias para caracterização dos CLs. Esse é o parâmetro de Ordem Tensorial discutido a seguir.

#### 2.1.3 Parâmetro de Ordem Tensorial

O Parâmetro de Ordem Tensorial Q serve para juntar os dois parâmetros de ordem escalares e os três versores que definem a direção e ordenamento das moléculas em um único parâmetro. Esses por si só, são suficientes para uma descrição dos CLs. Dessa forma. o parâmetro Q pode ser definido como:

$$Q_{ij} = \frac{1}{2}S(3n_i n_j - \delta_{ij}) + \frac{1}{2}P(l_i l_j - m_i m_j),$$
(2.3)

na qual, os índices i e j variam de 1 a 3 e indicam as componentes  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  respectivamente e  $\delta_{ij}$  é a Delta de Kronecker (para mais informações veja o Apêndice A.2) [7,61].

Esse é um tensor simétrico de nove elementos mas na qual apenas cinco são independentes. Isso ocorre devido à simetria do tensor em que  $Q_{ij} = Q_{ji}$  e ao fato do traço da matriz do tensor Q ser nulo, TrQ = 0 [7].

Os cinco graus de liberdade do tensor Q estão relacionados aos parâmetros S e P, à duas componentes do vetor  $\vec{n}$  e uma componente do vetor  $\vec{l}$ . Isso decorre devido ao fato da norma do diretor e do co-diretor ser 1  $(\vec{n} \cdot \vec{n} = 1)$  e ao fato deles serem ortogonais  $(\vec{n} \cdot \vec{l} = 0)$ .

O tensor Q pode ser escrito em sua forma matricial já diagonalizada:

$$Q \doteq \begin{bmatrix} \frac{-(S+P)}{2} & 0 & 0\\ 0 & S & 0\\ 0 & 0 & \frac{-(S-P)}{2} \end{bmatrix}, \tag{2.4}$$

cujos autovalores correspondem à diagonal principal da matriz e os autovetores correspondem à  $\vec{n} = (0, 1, 0)$ ,  $\vec{l} = (0, 0, 1)$  e  $\vec{m} = (1, 0, 0)$ . O maior autovalor corresponde ao parâmetro S [7,52].

É mais interessante, para as simulações computacionais feitas nesse trabalho, escrever o parâmetro Q em termos das direções moleculares. Para isso, vamos chamar  $a_n = \vec{a} \cdot \vec{n}$ ,  $a_m = \vec{a} \cdot \vec{m}$  e  $a_l = \vec{a} \cdot \vec{l}$ . Substituindo os valores dos parâmetros de ordem uniaxiais das equações (2.1) e (2.2) no parâmetro de ordem tensorial da equação (2.3), obtemos:

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{2} \langle a_n^2 \rangle - \frac{1}{2} \right] (3n_i n_j - \delta_{ij}) + \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{2} \left( \langle a_l^2 \rangle - \langle a_m^2 \rangle \right) \right] (l_i l_j - m_i m_j). \tag{2.5}$$

Uma base composta pelos vetores  $\vec{n}$ ,  $\vec{l}$  e  $\vec{m}$  de um espaço vetorial é ortonormal se, além de ser uma base ortogonal, seus vetores forem unitários. Isso pode ser resumido como:

$$\vec{u}_i \cdot \vec{v}_i = \delta_{ii}$$

com  $\vec{u}_i$  e  $\vec{v}_j$  sendo pares de vetores distintos dessa base [62]. Ou ainda:

$$n_i n_i + l_i l_i + m_i m_i = \delta_{ii}.$$

Se o vetor que da a direção molecular for um vetor unitário dessa base, podemos dizer que,

$$\langle a_n^2 \rangle + \langle a_l^2 \rangle + \langle a_m^2 \rangle = 1.$$

Então, combinando as duas propriedades, temos:

$$-\langle a_l^2 \rangle m_i m_j = \langle a_l^2 \rangle \left( n_i n_j + m_i m_j - \delta_{ij} \right)$$
 (2.6a)

$$-\langle a_m^2 \rangle l_i l_j = \langle a_m^2 \rangle \left( n_i n_j + m_i m_j - \delta_{ij} \right). \tag{2.6b}$$

Substituindo (2.6a) e (2.6b) na equação (2.5), obtemos [59],

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

com a i-ésima componente de  $\vec{a}$  sendo  $a_i = a_m m_i + a_l l_i + a_n n_i$  .

Note que,

$$a_i a_j = a_n^2(n_i n_j) + a_l^2(l_i l_j) + a_m^2(m_i m_j) + a_m a_l(m_i l_j + m_j l_i) + a_m a_n(m_i n_j + m_j n_i) + a_l a_n(l_i n_j + l_j n_i)$$

Se levarmos em conta a simetria na função distribuição  $f(\theta, \phi)$ , temos que os valores  $\langle a_m a_l \rangle$ ,  $\langle a_m a_n \rangle$  e  $\langle a_l a_n \rangle$  são nulos. Desse modo,

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

Assim, podemos escrever finalmente o tensor Q como [59],

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} \langle a_i a_j \rangle - \frac{1}{2} \delta_{ij}. \tag{2.7}$$

O Parâmetro de Ordem Tensorial Q é o parâmetro básico para o desenvolvimento de toda a física dos Cristais Líquidos, sendo utilizado mais adiante nas simulações computacionais, mostrando-se de suma importância para as discussões e resultados apresentados nesse trabalho.

### 2.2 Teoria de Maier-Saupe

Na fase nemática, existem interações, como a interação de van der Waals, entre as moléculas do CL. Devido ao fato da polarizabilidade da molécula ser maior ao longo de seu eixo que na direção transversal, a interação é anisotrópica e resulta em um alinhamento das moléculas [63].

A Teoria de Maier-Saupe traz um modelo para a transição de fase de um CL nemático. Nesse modelo são necessárias três considerações [64]:

- I. O potencial de interação é atrativo e depende da orientação das moléculas;
- A configuração dos centros de massa das moléculas não é afetada pelo potencial de interação;
- III. Uma aproximação de campo médio pode ser feita.

No espírito da aproximação de campo médio, Maier e Saupe introduziram um potencial V para descrever as interações moleculares. Ao invés de calcular todas as interações potenciais para uma dada molécula, propuseram que cada molécula é submetida a um potencial médio que é a média sobre todas as posições e orientações de todas as moléculas [57]. O potencial introduzido tem as seguintes propriedades [63]:

- 1. Deve apresentar um mínimo quando a molécula se orienta ao longo do diretor;
- A sua intensidade é proporcional ao parâmetro de ordem pois o poço de potencial é fundo quando as moléculas estão altamente ordenadas em orientação e é nulo quando as moléculas estão desordenadas;
- Garante que a probabilidade das moléculas apontarem para cima ou para baixo seja a mesma.

O potencial para duas moléculas localizadas em  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  é dado por [57],

$$U_{rr'} = -\frac{B}{|\vec{r} - \vec{r}'|} P_2(\cos \theta_{ij}).$$

Quando tomamos a média sobre todo o espaço, o termo que multiplica o Polinômio de Legendre fica igual a uma constante J, representando uma intensidade de interação. Nesse contexto,  $P_2$  é o segundo polinômio de Legendre,  $\cos \theta_{ij} = \vec{a} \cdot \vec{b}$ , com  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  a orientação de duas moléculas diferentes com ângulo  $\theta_{ij}$  entre si. Note que os itens 1 e 3 são satisfeitos pois para  $\vec{a} = \pm \vec{b}$  equivale à um mínimo de energia [59].

Por conseguinte, considerando um sistema de N moléculas interagindo com n moléculas vizinhas e tomando a média da energia obtemos,

$$\langle E \rangle = -J \sum_{\{a,b\}} \left[ \frac{3}{2} \langle (\vec{a} \cdot \vec{b})^2 \rangle - \frac{1}{2} \right]$$
 (2.8)

com  $\{a,b\}$  sendo a soma realizada em todos os interagentes possíveis.

Para resolver essa equação precisamos empregar o Método do Campo Médio. Nesse, consideramos um sistema grande o suficiente, de forma que o potencial efetivo seja parecido em cada molécula. Desse modo, resumimos o problema em considerar um conjunto de moléculas que se comportam independentemente. Portanto, é possível escrever,

$$\left\langle \left( \vec{a} \cdot \vec{b} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left( a_i b_i \right) \left( a_j b_j \right) \right\rangle = \left\langle a_i a_j \right\rangle \left\langle b_i b_j \right\rangle$$

Pela equação (2.7), temos,

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

O termo  $Q_{ii}$  corresponde ao traço do tensor Q, que é nulo. Para um nemático uniaxial P = 0 e a equação (2.3) pode ser utilizada para determinar  $Q_{ij}Q_{ij}$  sendo,

$$Q_{ij}Q_{ij} = \frac{S}{2} (3n_i n_j - \delta_{ij}) \frac{S}{2} (3n_i n_j - \delta_{ij}) = \frac{S^2}{4} (9n_i n_i n_j n_j + \delta_{ij} \delta_{ij} - 6n_i n_j \delta_{ij}),$$
$$Q_{ij}Q_{ij} = \frac{3}{2} S^2.$$

Obtendo,

$$\left\langle \left( \vec{a} \cdot \vec{b} \right)^2 \right\rangle = \frac{4}{9} \left( \frac{3}{2} S^2 \right) + \frac{1}{3} = \frac{2}{3} S^2 + \frac{1}{3}.$$

Finalmente, substituindo na equação (2.8) e realizando a soma sobre todos os N e n obtemos,

$$\langle E \rangle = -\frac{J}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{n} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{2}{3} S^2 + \frac{1}{3} \right) - \frac{1}{2} \right] = -\frac{J}{2} S^2 N n,$$
 (2.9)

o fator 1/2 precisa ser introduzido para não considerar interações repetidas [57]. Podemos perceber que o estado de mais baixa energia corresponde à um alto valor do parâmetro de ordem S, isso significa que é energeticamente favorável para moléculas que interagem com esse tipo de potencial ficarem todas ordenadas [59].

Agora, devemos analisar o potencial efetivo de uma molécula que faz um ângulo  $\theta$  com o diretor, ao interagir com n moléculas [59],

$$V_{ef}(\theta) = -JSnP_2(\cos\theta), \tag{2.10}$$

no qual S mostra o quão ordenado o sistema está (o potencial efetivo é mais alto se a ordem for baixa). Podemos escrever a função de distribuição a partir da função de partição do sistema, isto é,

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\beta \left( -JSnP_2(\cos \theta) \right) \right\}$$

com  $\mathbb{Z}^{-1}$  sendo uma constante de normalização de valor,

$$Z = 2\pi \int_0^{\pi} \exp\left\{-\beta V_{ef}(\theta)\right\} \sin\theta d\theta,$$

e  $\beta=1/k_BT$ . O parâmetro de ordem corresponde à média do segundo polinômio de Legendre em função do ângulo formado entre a molécula e o diretor (como discutido na Secção 2.1). Para tomar a média de uma função, basta multiplicar pela função de distribuição e integrar,

$$S = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} P_2(\cos \theta) e^{\beta J S n P_2(\cos \theta)} \sin \theta d\theta d\phi}{2\pi \int_0^{\pi} e^{\beta J S n P_2(\cos \theta)} \sin \theta d\theta},$$

$$S = \frac{\int_0^{\pi} P_2(\cos \theta) e^{\beta J S n P_2(\cos \theta)} \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{\beta J S n P_2(\cos \theta)} \sin \theta d\theta}.$$
(2.11)

Utilizando  $x = -\cos\theta$  e  $T_R = 2k_BT/3Jn$  (temperatura reduzida) obtemos,

$$S = \frac{3}{2} \frac{\int_{-1}^{1} x^{2} e^{Sx^{2}/T_{R}} dx}{\int_{-1}^{1} e^{Sx^{2}/T_{R}} dx} - \frac{1}{2}.$$

Podemos observar que essa não é uma equação trivial de se resolver. Um método numérico pode ser utilizado, na qual escolhemos um valor de S entre 0 e 1 e substituímos na equação para encontrar um novo valor para S. Com esse novo valor repetimos o procedimento até que o valor do parâmetro de ordem convirja para um único número [9].

Essa equação não nos dá apenas um valor de S, mas nos dá três para cada temperatura. Por exemplo, note que S=0 sempre é solução. No gráfico 2.3(a) podemos observar a curva formada pelas três soluções.

Para identificar qual das três soluções para cada temperatura é a mais estável, devemos analisar a energia livre correspondente [59]. A energia livre de Helmholtz pode ser escrita como  $F = U - TE_n$ , Na qual U é a energia de interação intermolecular e  $E_n$  é a entropia, dadas por,

$$E_n = \frac{N}{T} \langle V \rangle + Nk_B \ln Z$$
 e  $U = \frac{1}{2} N \langle V \rangle$ ,

com  $\langle V \rangle = -JS^2n$ . Os cálculos explícitos de como obter  $E_n$  e U se encontram no Apêndice B.1. Deste modo, podemos escrever (equação (B.2)):

$$F = -Nk_BT \ln Z + \frac{NnJ}{2}S^2,$$

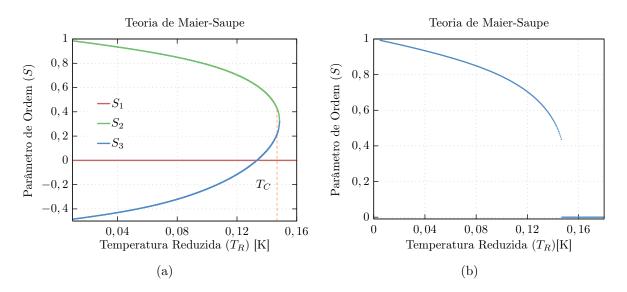


Figura 2.3: (a) As três soluções para o parâmetro de ordem em função da temperatura normalizada para a teoria de Maier-Saupe. (b) Parâmetro de ordem S que minimiza a energia em função da temperatura.

É possível verificar se a equação é verídica. Para isso, basta derivar F em relação à S e igualar à zero para obter a expressão (2.11) [57].

A Figura 2.4(a) mostra a Energia Livre de Helmholtz Reduzida em função do parâmetro de ordem S para valores de temperatura. A Figura 2.4(b) mostra como a energia livre se comporta em função da temperatura reduzida  $T_R$ .

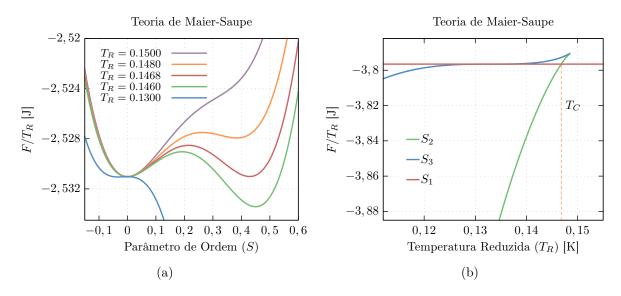


Figura 2.4: Energia Livre de Helmholtz reduzida  $F/T_R$  em função (a) do parâmetro de ordem S para diferentes temperaturas e (b) da temperatura reduzida  $T_R$ .

Se observarmos os gráficos da Figura 2.4, é possível notar que para uma temperatura maior que  $T_R = 0.1468$ , o estado de menor energia corresponde à  $S = S_1 = 0$ . Abaixo dessa temperatura, o estado de menor energia corresponde à  $S = S_2 \ge 0$ . Então, podemos concluir que para baixas temperaturas o sistema se encontra na fase nemática e a partir da temperatura de transição de fase  $T_c = 0,1468$ , o sistema se encontra na fase isotrópica. O

mesmo pode ser obtido analisando o gráfico da Figura 2.4(b). Para temperaturas maiores que  $T_c$ , a fase isotrópica  $S_1 = 0$  corresponde à menor energia, sendo, então, estável. Para temperaturas menores que  $T_c$  a fase nemática com parâmetro de ordem  $S_2$  tem uma energia menor, sendo nesse regime estável.

Com o gráfico da Figura 2.3(a) e com as análises dos gráficos da Figura 2.4, obtém-se o gráfico de S, com as soluções que minimizam a energia, em função da temperatura. Esse se encontra na Figura 2.3(b). Nesse gráfico fica evidente que na transição Iso-Nem ocorre uma mudança abrupta no valor do parâmetro de ordem, indo de  $S \cong 0,43$  para S = 0, na temperatura de transição  $T_c = 0,1468$ , isso caracteriza uma transição de primeira ordem.

A teoria de Maier-Saupe está de acordo com os dados experimentais apenas qualitativamente e não quantitativamente. Isso indica que termos de ordem mais altas são necessários para descrever o potencial de uma única molécula. Além disso, o comportamento do parâmetro de ordem S e da energia livre Helmholtz condiz com o apresentado pela teoria de Landau-de Gennes [63].

### 2.2.1 A aproximação de Lebwohl-Lasher

Em março de 1972, Gordon Lasher utiliza o potencial de Maier e Saupe para simular os resultados para uma rede discreta de ordenamento nemático, levando em consideração apenas a interação entre primeiros vizinhos,  $\langle ij \rangle$  [65],

$$E = -\sum_{\langle ij\rangle} \varepsilon_{ij} P_2 \left(\cos \theta_{ij}\right). \tag{2.12}$$

Em que,  $\varepsilon_{ij}$  é uma constante de interação que depende da distância das moléculas  $i \in j$ .

A ideia de Lasher foi utilizar o método de Monte Carlo² para simular uma amostra de Cristal Líquido Nemático não confinada. Nesse trabalho ele utilizou o método do dodecaedro, na qual os vetores são restritos a apontar nas direções das faces de um dodecaedro regular. As doze faces do dodecaedro dão apenas seis estados para cada ponto da rede, pois a interação entre dois vetores não distingue vetores opostos, isto é,  $\vec{n} = -\vec{n}$ . Lasher também considera que o menor estado de energia é quando os vetores apontam na mesma direção. Com esse modelo ele chegou à uma temperatura de transição de fase de  $T_c \cong 1,33$  [65].

Em julho do mesmo ano, Lasher e P. A. Lebwohl utilizam novamente a discretização do potencial proposto por Maier e Saupe com condições periódicas de contorno e interações entre primeiros vizinhos para fazer outra investigação por meio do método de Monte Carlo. Nesse caso, o diretor poderia se mover em qualquer direção desejada, podendo assumir qualquer estado e não somente seis, como feito anteriormente por Lasher. Desse modo, eles obtiveram uma temperatura de transição ligeiramente diferente,  $T_c \cong 1,123$  [66,67].

Esse potencial pode ser utilizado para estudar as flutuações térmicas em uma amostra de Cristal Líquido Nemático. Ele descreve muito bem a transição de fase de primeira ordem e é útil, como já mencionado, para encontrar a temperatura de transição de fase. Também pode ser utilizado com amostras confinadas e/ou sujeitas à campos externos aplicados. A principal desvantagem desse método é que, como veremos mais adiante, não inclui as deformações elásticas de uma amostra. Portanto, não pode ser utilizado para descrever nemáticos colestéricos por não incluir a rotação intrínseca característica da fase. O potencial de Lebwohl-Lasher é um caso particular do potencial de GHRL, que será

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>O método de Monte Carlo é um método computacional e foi discutido com detalhes no Apêndice D.

discutido na Secção 2.6. O potencial de Lebwohl-Lasher tem grande importância para as simulações em cristais líquidos e foi utilizado na Secção 3.1 para simular uma amostra de Cristal Líquido Nemático.

#### 2.3 Teoria Elástica de Frank-Oseen

Em um cristal líquido nemático torções na direção do vetor diretor  $\vec{n}$  do volume podem ser induzidas por um ancoramento não paralelo da superfície ou campos elétricos e magnéticos externos. Nos cristais líquidos nemáticos quirais, além das distorções induzidas pela superfície, também há uma torção intrínseca no vetor diretor entre os planos das moléculas. Para descrever a variação de energia causada por distorções no vetor diretor, nesta secção, será apresentada a teoria elástica de Frank-Oseen [64].

Vamos considerar que as deformações espaciais no sistema ocorrem devido à variações no vetor diretor. Podemos definir essas deformações de forma que [68],

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

Os índices i e j variam de 1 à 3 e representam as componentes vetoriais.

Quando não há distorções no diretor, a energia corresponde à  $\mathcal{F}_0$ , que é a energia de referência do sistema. Essa energia depende do parâmetro de ordem S. Quando há distorções no sistema, devemos levar em consideração a energia gerada por elas. Em vista disso, fazendo um análogo com a energia elástica presente nos sistemas mecânicos, vamos definir que os termos elásticos são caracterizados pela primeira derivada parcial das componentes do diretor [7], isto é,

$$\mathcal{F}_{el.} = \mathcal{F}_{el.} (n_{i,j}).$$

Para pequenas variações espaciais no diretor, se comparado às dimensões moleculares, podemos expandir a energia em uma série de potência em termos de  $n_{i,j}$  ao redor da energia de referência, obtendo<sup>3</sup> [64],

$$\mathcal{F}_{el.} = \mathcal{F}_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}, \qquad (2.13)$$

em que,

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

O índice 0 indica que a derivada foi tomada em relação ao estado de referência do sistema. Agora vamos analisar os tensores  $L_{ij}$  e  $K_{ijkl}$ . Podemos escrever os tensores em termos de produtos das componentes do vetor  $\vec{n}$  e da Delta de Kronecker,  $\delta_{ij}$  e o tensor anti-simétrico de Levi-Civita,  $\epsilon_{ijk}$ . Assim,

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

Substituindo na expressão para a anergia, é possível observar termos linear e ao cubo acompanhando  $L_1$  e  $L_2$ . Por causa da simetria de rotação do sistema  $(\mathcal{F}(\vec{n}) = \mathcal{F}(-\vec{n}))$ ,

 $<sup>^3</sup>$ Aqui utilizamos a notação de Einstein na qual índices repetidos estão somados de 1 à 3.

Oseen e Frank propuseram que a densidade de energia elástica fosse proporcional ao quadrado da variação do diretor [69], para que a energia permanecesse invariante. Assim, podemos impor que os termos  $L_1$  e  $L_2$  sejam nulos.

Consequentemente, o termo que sobra devido ao tensor  $L_{ij}$  corresponde ao que chamamos hoje de termo quiral,

$$\mathcal{F}_{Quiral} = L_q n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -L_q \left( \vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n} \right). \tag{2.14}$$

Sendo<sup>4</sup>  $n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}$ . Esse termo corresponde à uma rotação intrínseca do cristal líquido nemático quiral.

Do mesmo jeito podemos decompor o tensor  $K_{ijkl}$  em termos da Delta de Kronecker para obter [68]:

$$K_{ijkl} = k_1 n_i n_j n_k n_l + k'_2 n_i n_j \delta_{kl} + k''_2 n_k n_l \delta_{ij} + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + k'_4 n_i n_l \delta_{jk} + k''_4 n_j n_k \delta_{kl} + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}.$$

Os coeficientes com (') e ('') são conectados com os termos que dão contribuições equivalentes se levado em conta a simetria. Podemos reescrever o tensor na forma:

$$K_{ijkl} = k_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{kl}) + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}.$$
 (2.15)

Vamos considerar primeiramente o caso nemático, na qual o termo quiral da equação (2.14) é nulo, e que a energia de referência nesse caso é nula. Ao substituirmos (2.15) em (2.13) obtemos então:

$$\mathcal{F}_{el.} = k_{1}n_{i}n_{j}n_{k}n_{l}n_{i,j}n_{k,l} + \frac{1}{2}k_{2}(n_{i}n_{j}\delta_{kl} + n_{k}n_{l}\delta_{ij})n_{i,j}n_{k,l} + k_{3}n_{i}n_{k}\delta_{jl}n_{i,j}n_{k,l} + \frac{1}{2}k_{4}(n_{i}n_{l}\delta_{jk} + n_{j}n_{k}\delta_{kl})n_{i,j}n_{k,l} + k_{5}n_{j}n_{l}\delta_{ik}n_{i,j}n_{k,l} + k_{6}\delta_{ij}\delta_{kl}n_{i,j}n_{k,l} + k_{7}\delta_{ik}\delta_{jl}n_{i,j}n_{k,l} + k_{8}\delta_{il}\delta_{jk}n_{i,j}n_{k,l}.$$
(2.16)

Sabendo que  $n_i n_{i,j} = 0$  (equação (A.4)), vemos que os termos de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  não contribuem para a densidade de energia elástica [69]. Além disso, do cálculo tensorial sabemos que,

$$\begin{cases}
k_{5}n_{j}n_{l}\delta_{ik}n_{i,j}n_{k,l} = k_{5}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^{2} \\
k_{6}\delta_{ij}\delta_{kl}n_{i,j}n_{k,l} = k_{6}(\nabla \cdot \vec{n})^{2} \\
k_{7}\delta_{ik}\delta_{jl}n_{i,j}n_{k,l} = k_{7}\{n_{k,j}n_{j,k} + [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^{2} + [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^{2}\} \\
k_{8}\delta_{il}\delta_{jk}n_{i,j}n_{k,l} = k_{8}\{(\nabla \cdot \vec{n})^{2} - \nabla \cdot [\vec{n}(\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]\}.
\end{cases}$$
(2.17)

Essas propriedades estão detalhadas no Apêndice A. Substituindo na equação (2.16), obtemos:

$$\mathcal{F}_{el.} = \frac{1}{2} (k_6 + k_7 + k_8) (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} k_7 [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} (k_5 + k_7) [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2 - \frac{1}{2} (k_7 + k_8) \nabla \cdot [\vec{n} (\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})].$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Os cálculos foram detalhados no Apêndice A.

Definindo,  $k_6 + k_7 + k_8 = K_{11}$ ,  $k_7 = K_{22}$ ,  $k_5 + k_7 = K_{33}$  e  $k_8 = K_{24}$ , tem-se:

$$\mathcal{F}_{Frank} = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2 - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot [\vec{n} (\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})].$$
 (2.18)

com  $K_{11} = k_6 + k_7 + k_8$ ,  $K_{22} = k_7$ ,  $K_{33} = k_5 + k_7$  e  $K_{24} = k_8$ .

A equação (2.18) é conhecida como densidade de energia livre de Frank-Olseen. Cada constante elástica  $K_{ii}$  está associada à um tipo de deformação na amostra.  $K_{11}$  está associada à deformação do tipo splay (Figura 2.5(a)),  $K_{22}$  está associada à deformação do tipo twist (Figura 2.5(b)),  $K_{33}$  está associada à deformação do tipo twist (Figura 2.5(c)) [9].

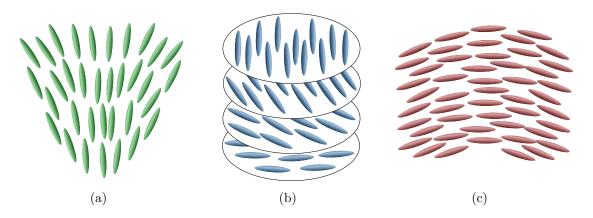


Figura 2.5: Representação esquemática das torções do tipo (a) splay, (b) twist e (c) bend.

O termo  $K_{22} + K_{24}$  está associado à deformações do tipo saddle-splay [68]. Essas deformações estão relacionadas com a energia de superfície e são responsáveis por descreverem as modificações devido às condições de contorno. Para perceber isso basta notar que o termo relacionado à esse tipo de distorção pode ser trocado por uma integral de superfície a partir do Teorema de Gauss. Quando utilizamos amostras muito grandes ou condições periódicas de contorno esse tipo de efeito não pode ser notado. No caso das condições de contorno deste trabalho, esse termo é incorporado no termo de energia de interação da superfície. Como não podemos caracterizar completamente os efeitos de borda, foi proposto um termo que descrevesse a interação com a superfície de forma geral (discutido na Secção 2.4).

Para os nemáticos colestéricos podemos reescrever a equação (2.13) como,

$$\mathcal{F}_{Quiral} = \mathcal{F}_0 - L_q (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}) + \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2.$$

Assim, reagrupando os termos e reescrevendo  $\mathcal{F}_0 + q_0^2 K_{22}/2 = 0$  com  $q_0 = L_q/K_{22}$  obtemos [59],

$$\mathcal{F}_{Quiral} = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2, \tag{2.19}$$

na qual  $q_0 = 2\pi/p$  é o vetor de onda associado ao passo p do colestérico. Essa é a densidade de energia Livre de Frank-Olseen para os cristais líquidos quirais.

A discretização da energia Livre de Frank foi discutida na Secção 2.6. Antes disso, precisamos entender os efeitos do confinamento de uma amostra de CL e da aplicação de campos externos. Esses fatores podem contribuir com o aumento da energia do sistema e causar deformações no diretor. Nas próximas secções serão discutidas as densidades de energia livre decorrente de cada um desses fatores.

# 2.4 Efeitos de Superfície e Energia de Ancoramento

Quando uma amostra de CL é confinada por alguma superfície que se encontra em outra fase da matéria (sólido, líquido, gasoso...), surge uma contribuição energética devido à interações químicas e físicas do sistema. Essa contribuição energética induz uma orientação nas moléculas do CL. Esse efeito é conhecido como ancoramento e foi descoberto por Mauguin no começo do século XX. A direção de orientação espontânea de  $\vec{n}$  na superfície, na ausência de torque externo, é chamada de direção de ancoramento ou eixo-fácil [69, 70].

A contribuição energética imposta pela superfície é dada por meio de um potencial efetivo, devido às interações das moléculas com a superfície [63]. Essa interação pode decorrer por diversas razões, seja por ranhuras na superfície ou pela composição da mesma.

O termo de energia que surge devido às interações com a superfície passa a competir com os termos de energia que decorrem das interações moleculares dos diretores no volume (como a rotação intrínseca dos CL quirais), de flutuações térmicas e da interação com campos externos, na minimização da energia. Isso pode causar deformações na direção de orientação do vetor  $\vec{n}$  do volume da amostra. Esses efeitos causados pela superfície são de suma importância para o trabalho desenvolvido e para aplicações tecnológicas [71].

Nesse contexto, é considerado que a energia de ancoramento só é predominante na camada do volume imediatamente em contato com a superfície. É esperado que a energia de interação com a superfície dependa somente do vetor diretor  $\vec{n}$  e da direção do ancoramento  $\vec{n}_s$  [71]. Uma das maneiras de descrever a energia de ancoramento foi apresentada por A. Rapini e M. Papoular [72], definida como,

$$\mathcal{F}_s = -\frac{W}{2}(\vec{n} \cdot \vec{n}_s)^2, \tag{2.20}$$

na qual, W representa a intensidade de ancoramento. Essa densidade de energia tende à ser mínima quando a molécula tem a mesma direção do eixo fácil.

O potencial de interação discreta entre uma molécula e a superfície pode ser escrito baseado na densidade de energia livre. Em termos do segundo polinômio de Legendre, obtemos,

$$\Phi_s = -J_s P_2(\vec{n}_j \cdot \vec{n}_s), \qquad (2.21)$$

em que  $J_s$  também representa a intensidade do ancoramento da superfície. Esse potencial será utilizado na Subsecção 3.2.2 para simular amostras de cristais líquidos confinadas.

Além de interações com a superfície confinadora, podemos sujeitar a amostra a campos elétricos e magnéticos externos que interagem com o diretor da amostra podendo gerar deformações. Na próxima secção, será discutido brevemente essa interação.

# 2.5 Interação com Campos Elétricos e Magnéticos

As moléculas de um cristal líquido podem ser orientadas por fatores externos, como por exemplo, campos elétricos e magnéticos, além da orientação imposta pelas interações com a superfície. Tome uma amostra de cristal líquido com magnetização  $\vec{M}$  sujeita a um campo magnético  $\vec{H}$  externo [59]. A interação dos diretores com o campo magnético gera um termo extra na energia, dado por,

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

Como há certa anisotropia no material, é conveniente decompor o campo magnético em termos das direções do vetor diretor. A componente paralela ao vetor  $\vec{n}$  pode ser escrita como,  $\vec{H}_{\parallel} = (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n}$ . Para a componente perpendicular, temos  $\vec{H}_{\perp} = \vec{H} - \vec{H}_{\parallel}$  ou  $\vec{H}_{\perp} = \vec{H} - (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n}$ . A magnetização pode ser escrita em termos do campo magnético, sendo  $\vec{M} = \chi^M \vec{H}$ , na qual  $\chi^M$  é a susceptibilidade magnética do cristal líquido. Assim, obtemos:

$$\vec{M} = \chi_{\perp}^{M} \vec{H}_{\perp} + \chi_{\parallel}^{M} \vec{H}_{\parallel}.$$

Em termos do vetor diretor, fica:

$$\vec{M} = \chi^M_\perp \vec{H} + \chi^M_a (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n},$$

com  $\chi_a^M=(\chi_\parallel^M-\chi_\perp^M)$ . Substituindo este valor na expressão para a energia, obtemos a contribuição energética do campo magnético interagente com a amostra:

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

O segundo termo pode ser incluso no termo de energia de referência pois ele não depende do vetor diretor, obtendo finalmente,

$$\mathcal{F}_{mag.} = -\frac{\chi_a^M}{2} (\vec{H} \cdot \vec{n})^2. \tag{2.22}$$

Tome uma amostra de cristal líquido com polarização  $\vec{P}$  sob a influência de um campo elétrico  $\vec{E}$  externo. A interação dos diretores com o campo magnético gera um termo extra na energia, dado por [73]:

$$\mathcal{F}_{el\acute{e}t.} = -\int_{0}^{ec{E}} ec{D} \cdot dec{E}.$$

Do mesmo modo feito anteriormente e utilizando que  $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  e  $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^E \vec{E}$ , com  $\chi^E$  sendo a susceptibilidade elétrica, podemos decompor o campo elétrico nas direções do diretor para obter:

$$\mathcal{F}_{el\acute{e}t.} = -rac{arepsilon_0 \Delta arepsilon}{2} (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 - rac{arepsilon_0 arepsilon_\perp}{2} E^2.$$

Na qual,  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ , que se relacionam com  $\varepsilon$  como,  $(1 + \chi^{E})$  [7]. Agregando o termo constante no valor da energia do estado fundamental, obtemos,

$$\mathcal{F}_{el\acute{e}t.} = -\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}{2} (\vec{E} \cdot \vec{n})^2. \tag{2.23}$$

Além da densidade de energia livre, podemos escrever o potencial de interação discreta entre o diretor e o campo. Em termos do segundo polinômio de Legendre, é

$$\Phi_{el\acute{e}t.} = -\varepsilon_0 \Delta \varepsilon \left[ P_2 \left( \vec{n}_j \cdot \vec{E} \right) \right]. \tag{2.24}$$

Esse potencial foi utilizado nas simulações da Subsecção 3.2.1.

A aplicação de campos elétricos e magnéticos externos pode causar deformações no diretor de uma amostra confinada. Um efeito muito interessante decorre dessa competição energética gerada, conhecido como Transição de Fréedericksz [59]. Na próxima secção será discutida a discretização do modelo de Frank, conhecida como Modelo de GHRL.

#### 2.6 Modelo GHRL

O modelo GHRL foi batizado em homenagem aos cientistas Gruhn, Hess, Romano e Luckhurst, por suas contribuições ao método [59]. Gruhn e Hess apresentaram, em 1996, um pseudopotencial obtido a partir da discretização da energia livre de Frank, baseando-se no modelo de Lebwohl-Lasher [74]. Romano reparametrizou esse potencial e mostrou que ele pode ser escrito em termos do segundo polinômio de Legendre [75]. Luckhurst obteve esse potencial a partir de uma série de potência dos escalares invariantes agindo sobre primeiros vizinhos [76].

#### 2.6.1 O Pseudopotencial de Gruhn e Hess

A densidade de energia livre em um cristal líquido nemático aumenta com deformações no diretor. Essa densidade de energia está relacionada a três tipos de deformação, discutida anteriormente, e é chamada de Energia Livre de Frank,

$$\mathcal{F}_{Frank} = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2.$$
 (2.25)

Gruhn e Hess perceberam que uma discretização direta da energia livre de Frank causa uma perda da simetria  $\vec{n} \equiv -\vec{n}$ . Eles propuseram uma discretização dada por,

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

com os índices gregos representando as coordenadas espaciais [9]. Apesar dessa equação respeitar as propriedade de simetria do vetor diretor, eles perceberam que ela não era ideal para aplicação do método computacional de Monte Carlo (discutido na Secção 3.2), pois não havia diferença entre os valores dos vizinhos mais próximos [74]. Então, eles propuseram outra maneira de escrever essa equação. Na ausência de campo externo, temos,

$$f_{or}^* = \frac{1}{4} \sum_{r=\pm 1} \sum_{s=\pm 1} \left[ \frac{1}{2} K_{22}^* \sum_{\mu,\nu=1}^3 \sum_{\lambda=1}^2 \left( \mathcal{D}_{\lambda\mu\nu}^{(r,s)}(i,j) \right)^2 + (K_{11}^* - K_{22}^*) \sum_{\nu=1}^3 \left( \sum_{\lambda=1}^2 \mathcal{D}_{\lambda\lambda\nu}^{(r,s)}(i,j) \right)^2 + (K_{33}^* - K_{11}^*) \sum_{\mu,\nu=1}^3 \left( \sum_{\lambda=1}^2 n_{\lambda}(i,j) \mathcal{D}_{\lambda\mu\nu}^{(r,s)}(i,j) \right)^2 \right]$$

na qual  $\mathcal{D}_{\lambda\mu\nu}^{(r,s)}(i,j)$  é a discretização da derivada,

$$\mathcal{D}_{1\mu\nu}^{(r,s)}(0,0) = n_{\mu}n_{\nu}(r,0) - n_{\mu}n_{\nu}(0,0), \ (r,s \in \{1,-1\})$$

$$\mathcal{D}_{2\mu\nu}^{(r,s)}(0,0) = n_{\mu}n_{\nu}(0,s) - n_{\mu}n_{\nu}(0,0), \ (r,s \in \{1,-1\}).$$

As grandezas com \* são adimensionais e relacionadas de forma que,

$$K_{ii} = K_{ii}^* K$$
  $f_{or} = \frac{K}{2l^2} f_{or}^*.$ 

Eles aplicaram essa discretização para três casos diferentes: célula de Fréedericksz com campo magnético homogêneo e não-homogêneo e para um capilar com condição homeotrópica de contorno [74].

No caso em que  $K_{11}=K_{22}=K_{33},$  a expressão para  $f_{el}^*(i,j)$  se reduz à

$$f_{el.}^*(i,j) = \frac{1}{2}K^* \sum_{|(i,j)-(k,l)|=1} \left\{ 1 - \left[ \sum_{\mu=1}^3 n_{\mu}(i,j) n_{\mu}(k,l) \right]^2 \right\}.$$

Essa é muito similar à Hamiltoniana do modelo de Lebowhl-Lasher. A principal diferença é que a discretização de Gruhn-Hess depende do vetor diretor macroscópico  $\vec{n}$ , já no modelo de Lebowhl-Lasher a dependência é no vetor microscópico  $\vec{a}$  que dá a direção de cada molécula ou de um pequeno aglomerado delas [74].

Se for suposto que  $\vec{n} = \vec{a}$ , então  $\varepsilon = Kl/3$ , sendo l o tamanho da rede. Priest calculou que para o modelo de Lebowhl-Lasher em um campo molecular aproximado a relação é dada por  $\varepsilon = Kl/2S^2$  [77], isso confirma que todas as moléculas apontam na mesma direção do vetor diretor quando o ordenamento é perfeito, isto é, S = 1 [74].

O modelo de discretização de Gruhn-Hess foi proposto como uma extensão do modelo de Lebowhl-Lasher. Entretanto, ele tem tem diversas vantagens sobre seu modelo antecessor como: discretização do campo, simulação de geometrias maiores e inserção de 3 ou mais constantes elásticas [74].

Com essa motivação, eles propuseram uma expressão para a interação entre duas moléculas, em que foi considerado a distância entre os centros de massa das duas moléculas, separados por um vetor unitário r. Se,  $a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{r}$ ,  $a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{r}$  e  $b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$ , então

$$\Phi_{ij} = l_{22}(1 - b_{jk}^2) + (l_{11} - l_{22})(a_j^2 + a_k^2 - 2a_j a_k b_{jk}) + \frac{1}{2}(l_{33} - l_{11})(a_j^2 + a_k^2)(1 - b_{jk}^2).$$

(2.26)

As constantes  $l_{11}$ ,  $l_{22}$  e  $l_{33}$  estão relacionadas com as deformações do tipo splay, twist e bend. Isso pode ser obtido escolhendo configurações diferentes para duas moléculas genéricas. Na Figura 2.6, podemos notar quatro configurações diferentes para duas moléculas, representando uma configuração nemática ideal e deformações do tipo twist, splay e bend, respectivamente [74].

Vamos analisar cada um dos casos:

- Figura 2.6(a) Nemático ideal: Nesse caso, o eixo das duas moléculas são paralelos, de forma que  $b_{jk} = 1$  e  $a_j = a_k$ . A energia de interação é  $\Phi_{ij}^{(a)} = 0$ .
- Figura 2.6(b) Twist: Nesse caso, o eixo das duas moléculas e o vetor que liga o centro de massa das mesmas são perpendiculares entre si, de forma que  $b_{jk} = a_j = a_k = 0$ . A energia de interação correspondente é  $\Phi_{ij}^{(b)} = l_2$ .

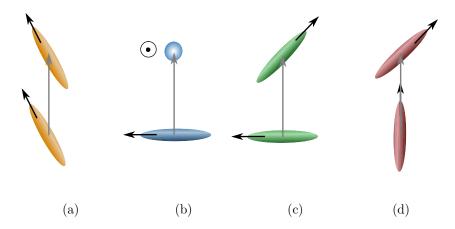


Figura 2.6: Desenho esquemático de quatro diferentes configurações para duas moléculas genéricas. Em preto estão representados a orientação de cada molécula  $(\vec{a} = \vec{n})$  e em cinza está representado o vetor que liga o centro de massa das moléculas  $(\vec{r})$ . Temos em (a) uma configuração nemática ideal, em (b) uma deformação do tipo splay, em (c) uma deformação do tipo twist e em (d) uma deformação do tipo bend.

- Figura 2.6(c) Splay: Nessa configuração o eixo da molécula j faz um ângulo de 45° em relação ao vetor  $\vec{r}$ , enquanto que o eixo da molécula k é perpendicular a esse mesmo vetor. Deste modo,  $a_k = 0$  e  $a_j = b_{jk} = 1/\sqrt{2}$ . A energia de interação correspondente é  $\Phi_{ij}^{(c)} = \frac{1}{8}(3l_1 + l_3)$ .
- Figura 2.6(d) Bend: Nessa configuração o eixo da molécula j faz um ângulo de  $45^{\circ}$  em relação ao vetor  $\vec{r}$ , enquanto que o eixo da molécula k é paralelo a esse mesmo vetor. Assim,  $a_k = 1$  e  $a_j = b_{jk} = 1/\sqrt{2}$ . A energia de interação correspondente é  $\Phi_{ij}^{(d)} \frac{1}{8}(l_1 + 3l_3)$ .

Note que a diferença entre as energias das configurações do tipo splay e bend nos levam a  $\Phi_{ij}^{(c)} - \Phi_{ij}^{(d)} = \frac{1}{4}(l_1 - l_3)$ . Podemos concluir então que  $l_1$  está associada a deformações do tipo splay,  $l_2$  a deformações do tipo twist e  $l_3$  a deformações do tipo bend [74].

## 2.6.2 A Parametrização de Romano e o Potencial de Luckhurst

Em 1998, S. Romano propôs um novo modo de escrever a equação (2.26) em termos do segundo polinômio de Legendre. Note que os termos da energia dependem do quadrado dos vetores  $a_j$ ,  $a_k$  e  $b_{jk}$ , assim como o  $P_2(x)$  depende de  $x^2$  [75].

Podemos reescrever a equação (2.26) como,

$$\Phi_{ij} = l_{22} + \left(\frac{l_{11}}{2} - l_{22} + \frac{l_{33}}{2}\right) \left[a_j^2 + a_k^2\right] - l_{22}b_{jk}^2 - 2\left(l_{11} - l_{22}\right)a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{2}(l_{33} - l_{11})\left[a_j^2 + a_k^2\right]b_{jk}^2.$$
(2.27)

Reescrevendo a energia de referência do sistema de forma que,  $\frac{2}{9} [2l_{11} + l_{33}] \rightarrow \frac{2}{9} [l_{11} - l_{22}]$  e reformulando em termos de  $P_2(x)$ , a equação (2.27) fica:

$$\Phi_{ij} = \lambda \left[ P_2(a_j) + P_2(a_k) \right] + \mu \left[ a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(b_{jk}) + \rho \left[ P_2(a_j) + P_2(a_k) \right] P_2(b_{jk}).$$
(2.28)

Os parâmetros  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  e  $\rho$  dependem das constantes  $l_{ii}$ 's, relacionados de forma que:

$$\lambda = \frac{2}{9} (2l_{11} - 3l_{22} + l_{33}),$$

$$\mu = 2 (l_{22} - l_{11}),$$

$$\nu = \frac{2}{9} (l_{11} - 3l_{22} - l_{33}) \text{ e}$$

$$\rho = \frac{2}{9} (l_{11} - l_{33}).$$

Em função das constantes elásticas [76]:

$$\lambda = \frac{1}{9} \Lambda \left( 2K_{11} - 3K_{22} + K_{33} \right),$$

$$\mu = \Lambda \left( K_{22} - K_{11} \right),$$

$$\nu = \frac{1}{9} \Lambda \left( K_{11} - 3K_{22} - K_{33} \right)$$

$$\rho = \frac{1}{9} \Lambda \left( K_{11} - K_{33} \right).$$
(2.29)

O fator  $\Lambda$  é o espaçamento da rede, ou seja, a distância entre dois vizinhos. Quando todas as constantes elásticas são iguais, obtém-se o potencial de Lebowohl-Lasher.

Luckhurst obteve o mesmo potencial de forma diferente. Ele considerou um vetor unitário  $\vec{u}_j$  associado a um domínio, um vetor  $\vec{s}_{jk}$  ligando dois pequenos domínios  $\vec{p}_j$  e  $\vec{p}_k$  (esse substitui o vetor  $\vec{r}$  na expressão (2.26)).

A interação potencial que atua entre os domínios mais próximos pode ser escrita como uma série de potência:

$$\Phi_{jk} = \sum_{h,l,m} c_{h,l,m} a_j^h a_k^l b_{jk}^m$$

na qual  $c_{h,l,m}$  são os coeficientes de expansão. Com isso, realizando a expansão dos termos e analisando as propriedades de simetria, Luckhurst encontrou a mesma expressão para o potencial proposto por Gruhn e Hess e parametrizado por Romano, a equação (2.28). Um estudo detalhado dessa expansão pode ser encontrado nas referências [9, 59, 76].

As equações (2.26) e (2.28) são equivalentes, diferenciando uma da outra apenas pela maneira de expressar a equação. Uma observação importante é que as constantes elásticas dependem da temperatura, logo esse potencial também depende [9].

Esse potencial representa os Cristais Líquidos nemáticos. Para os cristais líquidos nemáticos colestéricos basta a inserção de um termo a mais incluindo a torção natural na direção do diretor entre os planos, obtendo,

$$\Phi_{ij} = \lambda \left[ P_2(a_j) + P_2(a_k) \right] + \mu \left( a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right) + \nu P_2(b_{jk})$$

$$+ \rho \left[ P_2(a_j) + P_2(a_k) \right] P_2(b_{jk}) + \sigma P_1(c_{jk}) \operatorname{sgn}(\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k),$$
(2.30)

com  $c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}_{jk})$  e  $\sigma = -\Lambda K_{22} q_0^*$ . Sendo  $q_0^* = q_0 \Lambda$  o vetor de onda reduzido da hélice [27].

O potencial de Luckhurst para os CLC é um dos fundamentos deste trabalho. Com ele e outros potenciais já discutidos, como por exemplo, o de interação com superfícies que proporcionam ancoramento, é possível simular amostras confinadas, que apresentarão deformações. As deformações elásticas sofridas pelo vetor diretor pode causar o surgimento de defeitos na amostra. Esses defeitos serão discutidos na Secção 2.7.

# 2.7 Deformações e Defeitos Topológicos

Fatores como campos externos e condições de ancoramento podem causar distorções no vetor diretor de uma amostra de Cristal Líquido, como já discutido anteriormente. Em algumas situações, a distorção do diretor em uma região é consideravelmente grande, se comparado com seus vizinhos, formando uma singularidade. Na singularidade, a orientação do vetor diretor é desconhecida e o parâmetro de ordem sofre uma mudança abrupta em seu valor. Essas regiões são conhecidas como defeitos [57,78].

Os defeitos podem surgir devido a fatores energéticos como campos externos e interação com superfícies em outras fases ou simplesmente pela própria dinâmica de relaxamento dos Cristais Líquidos [57]. Como exemplo podemos utilizar a transição de fase Iso-Nem. Se a temperatura da amostra diminuir de forma rápida a transição não irá ocorrer de forma imediata em toda a amostra, formando pequenos domínios com vetores diretores apontando em direções diferentes. Esses domínios aumentam seu tamanho conforme a informação for sendo transmitida, até que em certo ponto, domínios diferentes se encontram. O encontro desses domínios pode causar o surgimento de defeitos topológicos. A Figura 2.7 mostra a formação dos domínios no início da transição Iso-Nem.



Figura 2.7: Formação de domínios na fase nemática. Figura adaptada da referência [7].

Os defeitos podem ser do tipo *ponto*, *linha* ou *parede*. Os defeitos do tipo **ponto** então frequentemente associados às condições de ancoramento com a superfície de confinamento e são defeitos adimensionais. Os efeitos do tipo **linha** estão associados com o espalhamento da luz podendo ser um grande problema para a industria tecnológica; são defeitos unidimensionais. Dois domínios diferentes de ordenamento são frequentemente separados por um defeito do tipo **parede**, que são defeitos bidimensionais [7].

A formação de defeitos topológicos nos Cristais Líquidos são de extrema complexidade e aqui será tratado de forma simplificada. Com o intuito de estudar a formação desses defeitos vamos analisar o caso em que não há contribuições energéticas de campos externos e nem de superfície (isso implica também que o termo de saddle-splay da energia livre de Frank-Olseen é nulo). Vamos utilizar ainda que  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ , na energia Livre de Frank-Olseen [7,57].

Levando em conta todas essas considerações e que,

$$(\nabla \times \vec{n})^2 = (\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n}))^2 + (\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}))^2,$$

a energia livre de Frank (equação (2.18)) se resume à:

$$\mathcal{F}_b = \frac{1}{2}K\left[\left(\nabla \cdot \vec{n}\right)^2 + \left(\nabla \times \vec{n}\right)^2\right].$$

Essa é a densidade de energia livre que descreve as deformações elásticas no volume da amostra para a situação em questão.

Vamos considerar apenas deformações no plano,  $\phi \equiv \phi(x,y)$ , de forma que  $n_x = \cos [\phi(x,y)]$ ,  $n_y = \sin [\phi(x,y)]$  e  $n_z = 0$ , como mostra a Figura 2.8.

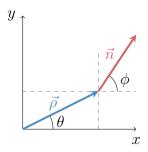


Figura 2.8: Configuração no diretor no eixo de coordenadas cilíndricas.

Desse modo,

$$\mathcal{F}_b = \frac{1}{2}K \left[ \left( \frac{\partial \phi(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \phi(x,y)}{\partial y} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}K \left[ \left( \phi(x,y)_{,x} \right)^2 + \left( \phi(x,y)_{,y} \right)^2 \right],$$

com  $\phi(x,y)_{,x}$  e  $\phi(x,y)_{,y}$  sendo a derivada da deformação em relação à x e y respectivamente. Note que essa densidade de energia é um funcional, ou seja uma função que depende da função  $\phi(x,y)$ .

Pela equação de Euler-Lagrange, a minimização dessa energia ocorre quando,

$$\frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial \phi(x,y)} - \frac{\partial}{\partial_{\zeta}} \frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial \phi(x,y)_{,\zeta}} = 0,$$

com  $\zeta$  sendo a soma nas coordenadas x e y. Desse modo,

$$\frac{1}{2}K\left\{\frac{\partial}{\partial\phi(x,y)}\left[\phi(x,y)_{,x}^{2} + \phi(x,y)_{,y}^{2}\right] - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\phi(x,y)_{,x}}\left[\phi(x,y)_{,x}^{2} + \phi(x,y)_{,y}^{2}\right] - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\phi(x,y)_{,y}}\left[\phi(x,y)_{,x}^{2} + \phi(x,y)_{,y}^{2}\right]\right\} = 0.$$

Note que o primeiro termo dessa equação é nulo pois a densidade de energia não depende explicitamente da deformação. Desse modo,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ K\phi(x,y)_{,x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ K\phi(x,y)_{,y} \right] = 0$$

Chamando a segunda derivada da deformação em relação à x e y de  $\phi(x,y)_{,xx}$  e  $\phi(x,y)_{,yy}$  respectivamente, obtemos que:

$$[\phi(x,y)_{,xx}] + [\phi(x,y)_{,yy}] = \left(\frac{\partial^2 \phi(x,y)}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 \phi(x,y)}{\partial y^2}\right) = \nabla^2 \phi(x,y) = 0.$$

Reescrevendo o Laplaciano nas coordenadas cilíndricas obtém-se que,

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

com  $x = \rho \cos \theta, y = \rho \sin \theta, \rho = \sqrt{x^2 + y^2} e^{-\theta} = \tan^{-1}(y/x)$  [73].

Vamos considerar que a deformação não depende da coordenada radial, somente de  $\theta$ . Então obtemos que

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} = 0.$$

Seja  $f(\theta)$  uma função harmônica ( $\nabla^2 f(\theta) = 0$ ) e bem comportada na origem, uma possível solução para essa equação pode ser dada por [79],

$$\phi(\theta) = m\theta + f(\theta). \tag{2.31}$$

Podemos adotar ainda que  $f(\theta)$  é uma função constante,  $f(\theta) = \phi_0$ , que define a orientação relativa dos diretores em relação ao sistema de coordenadas. Devido à simetria do vetor diretor, devemos impor ainda que m é um múltiplo inteiro de  $\pm 1/2$ , pois quando  $\theta = 2\pi$  a função  $\phi(\theta)$  tem que variar um número inteiro de  $\pi$ . Valores inteiros de m estão frequentemente associados a defeitos do tipo ponto e valores semi-inteiros de m estão associados à defeitos do tipo linha. Uma representação desses defeitos pode ser encontrada da Figura 2.9 [7,57].

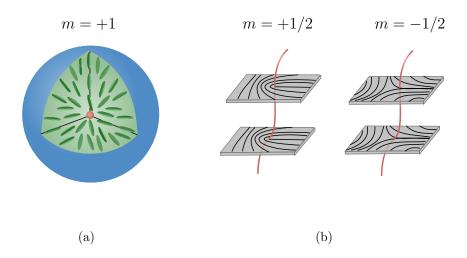


Figura 2.9: Desenho esquemático dos defeitos (a) do tipo ponto, com m = +1 e (b) do tipo linha, com  $m = \pm 1/2$ .

Com isso podemos plotar a configuração do diretor para diferentes valores de m e  $\phi_0$ . Essas podem ser encontradas na Figura 2.10.

Além da deformação no plano, podemos considerar uma torção no vetor diretor. Nesse caso o eixo de rotação do diretor é perpendicular ao eixo do defeito. Com um procedimento análogo e considerando agora que  $n_x = \cos\left[\phi(x,z)\right], \, n_y = 0$  e  $n_z = \sin\left[\phi(x,z)\right]$ , obtemos  $\theta = \tan^{-1}\left(z/x\right)$  e que  $\phi(x,z)$  é solução da equação de Laplace. A configuração do diretor para dois casos diferentes de pode ser encontrada na Figura 2.11.

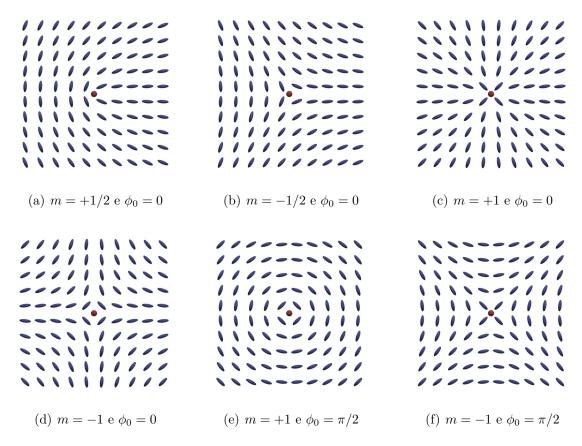


Figura 2.10: Configuração do diretor no plano xy próximo ao defeito para diversos valores de m e  $\phi_0$ .

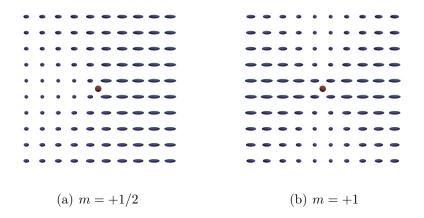


Figura 2.11: Configuração do diretor no plano xy próximo ao defeito para  $\phi_0=0$  e m=+1/2 e +1.

Nos Cristais Líquidos Colestéricos existem três tipos de defeitos semi-inteiros:  $\lambda$ ,  $\tau$  e  $\chi$ . Vamos assumir que  $\vec{\lambda}$  é o vetor ao longo da direção local definida pelas moléculas  $(\vec{n})$ ,  $\vec{\chi}$  é o vetor que dá a direção do eixo da hélice e  $\vec{\tau} = \vec{\chi} \times \vec{\lambda}$ . A variação abrupta desses diretores podem formar defeitos em amostras de CLC. Por exemplo, os defeitos do tipo linha  $\lambda$  estão associados à rotações de  $\vec{\chi}$  e  $\vec{\tau}$ , com  $\vec{\lambda}$  não singular e orientado na direção da linha de defeito. A Figura 2.12 mostra defeitos do tipo  $\lambda$  e  $\tau$  [57].

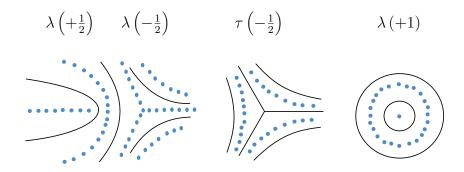


Figura 2.12: Desenho esquemático de defeitos do tipo  $\lambda$  e  $\tau$ .

As texturas do tipo fingerprint (Figura 2.13) normalmente apresentam defeitos do tipo  $\lambda$  e  $\tau$ , qual o eixo da hélice  $\vec{\chi}$  é paralelo ao plano da amostra [57]. Os defeitos do tipo  $\lambda$  são mais comuns em CLC uniaxiais, isso é observado em polímeros biológicos como DNA, PBLG e Goma Xantana [80].

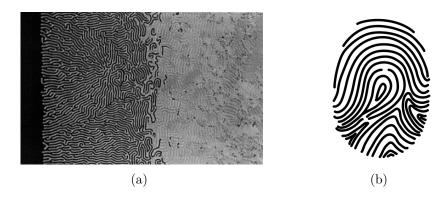


Figura 2.13: (a) Imagem de texturas do tipo fingerprint adaptada da referência [8]. (b) Desenho de uma impressão digital.

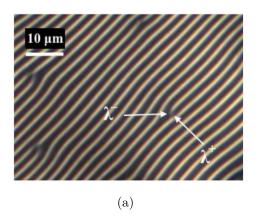
Na Figura 2.14(a) destaca-se um par defeito  $(\lambda^+)$  e anti-defeito  $(\lambda^-)$  de uma fotomicrografia de um cristal líquido nemático adaptada da referência [9]<sup>5</sup>.

As simulações com os cristais líquidos colestéricos apresentadas nesse trabalho apresentam deformações moduladas. No caso da Figura 3.7, essas modulações formam listras. Quando analisamos uma amostra muito maior, as listras se quebram, a fim de minimizar a energia, surgindo um par defeito e anti-defeito (Figura 2.14(b))<sup>6</sup>.

A distribuição dos defeitos não é estática. Defeitos podem se aniquilar de acordo com sua carga topológica a fim de minimizar a energia. O parâmetro m é chamado de carga do defeito. Um defeito de carga negativa pode ser chamado de anti-defeito. Os tipos mais comuns de defeito e anti-defeito são os de carga +1/2 e -1/2 (Figuras 2.10(a) e 2.10(b)). Um par defeito e anti-defeito do tipo ponto podem se aniquilar mutuamente. Os defeitos do tipo linha fechada podem se contrair até desaparecer, em contraste os do tipo linha tendem a se esticar para minimizar a energia. A carga topológica de um sistema fechado é conservada, implicando que a soma de todas as cargas topológicas desse sistema é nula [7,9,57].

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Na referência [9] é possível encontrar um estudo detalhado de como o autor obteve essa imagem.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Os detalhes da simulação serão discutidos no Capítulo 4.



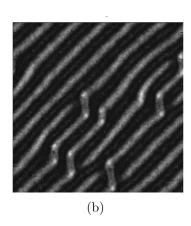


Figura 2.14: (a) Fotomicrografias da transição de fase do nemático E7 dopado com 2.10% de S811, adaptada da referência [9]. É possível observar um par defeito e anti-defeito  $\lambda$ . (b) Simulação da intensidade da luz ao passar por uma amostra confinada de CLC entre polarizadores cruzados.

Os defeitos topológicos em Cristais Líquidos são de extremo interesse das industrias tecnológicas pois eles podem espalhar a luz. Para entender melhor como a interação entre os diretores do CL e a luz interagem, veja o Apêndice C. O próximo capítulo foi dedicado à algumas simulações introdutórias com cristais líquidos que serve de base para a pesquisa apresentada nesse trabalho.

# Capítulo 3

# Modelos computacionais aplicados aos Cristais Líquidos

A física computacional vem cada vez mais tomando espaço nas pesquisas científicas. As simulações fazem a conexão entre a proposta teórica e os fenômenos observados experimentalmente, sendo baratas, rápidas e de fácil acesso à toda a comunidade científica.

A pesquisa realizada neste trabalho gira em torno do Método de Monte Carlo, cujo alguns detalhes se encontram no Apêndice D. Esse método além de prático, rápido e abrangente, inclui as agitações térmicas do sistema.

#### 3.1 O Modelo de Lebwohl-Lasher

Mais de 50 anos atrás Maier e Saupe propuseram um modelo simples para explicar os Cristais Líquidos Nemáticos (discutido da Secção 2.2), em que o único grau de liberdade é a direção na qual o eixo das moléculas apontam. O potencial de interação entre as moléculas proposto leva em consideração que o sistema todo interage com um único ponto.

Como já discutido na Subsecção 2.2.1, G. Lasher e P. A. Lebwohl utilizam o potencial proposto por Maier e Saupe levando em consideração apenas a interação entre primeiros vizinhos,  $\langle ij \rangle$ , descrito pela equação (2.12),

$$E = -\sum_{\langle ij\rangle} \varepsilon_{ij} P_2 \left(\cos \theta_{ij}\right), \tag{3.1}$$

na qual  $\varepsilon_{ij}$  é uma constante de interação que depende da distância das moléculas  $i \in j$ .

Eles utilizaram condições periódicas de contorno para fazer uma investigação por meio do método de Monte Carlo. Eles obtiveram uma temperatura de transição de  $T_c \cong 1,123$  [66,67]. Foi possível realizar um procedimento semelhante a fim de obter o mesmo resultador de Lebowhl e Lasher. O método computacional desenvolvido tem um algoritmo parecido com o discutido no modelo de Ising. O vetor diretor muitas vezes pode ser referido como spin sem cabeça (headless spins), por causa de sua simetria  $\vec{n} \equiv -\vec{n}$  [81].

Primeiramente, foi gerada uma rede completamente ordenada, com todos os spins apontando na mesma direção, a fim de começar a uma temperatura baixa e ir aumentando ao decorrer da simulação. Isso pode ser feito simplesmente atribuindo o valor 1 para uma componente do diretor e 0 para as outras duas. Outro modo, é gerar uma rede aleatória completamente desordenada, para isso, devemos começar a uma temperatura alta e ir abaixando ao decorrer da simulação. Uma forma de fazer isso é gerar números aleatórios entre 0 e 1 e atribuir às componentes  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  do diretor e depois normalizar.

Outro método é utilizar coordenadas esféricas para definir o diretor em termos de dois ângulos, o polar e o azimutal, e sortear esses ângulos aleatoriamente entre 0 e  $2\pi$ , e 0 e  $\pi$ , respectivamente. Esse último modo gera um vetor normalizado, entretanto apresenta uma ligeira tendência a se alinhar na direção do eixo z, fazendo com que a rede tenha um pequeno ordenamento indesejado. Isso ocorre pois a distribuição do  $\cos(x)$  não é uniforme, com x sendo uma variável aleatória com distribuição uniforme. Após definidas as condições iniciais, deu-se início à variação de temperatura e ao algorítmo de Metropolis. Aqui, foi escolhido partir de uma temperatura baixa até uma temperatura alta. Em cada ponto da rede sorteamos um número aleatório entre 0 e 1 e verificamos se ele é menor que a probabilidade da equação (D.2). Se for menor, uma nova configuração para o vetor desse ponto da rede será aceita; se não for, a configuração permanece a mesma. A nova configuração é escolhida da seguinte forma: é sorteado um eixo (x, y ou z) na qual o vetor sofrerá uma rotação aleatória entre  $-\varphi$  e  $\varphi$ . Esse ângulo  $\varphi$  tem um valor mutável de acordo com a taxa de aceitação do sistema. Com valor inicial e máximo de  $\pi/2$ , se o sistema estiver aceitando muitas novas configurações o ângulo diminui 5%; se estiver aceitando poucas configurações o ângulo aumenta 5% [82]. Além disso, o valor desse ângulo é mantido constante em uma geração. Esse procedimento é conhecido como método de Barker-Watts. Todo o procedimento é feito diversas vezes, como prevê o método de Monte Carlo. Antes de partir para a próxima temperatura, é calculada a média dos observáveis do sistema, como: o parâmetro de ordem S, a energia E, a variância do parâmetro de ordem  $\sigma_S$  e da energia  $\sigma_E$  [83]. Outro detalhe importante é que na região próxima a temperatura de transição de fase o número de passos de Monte Carlo foi maior pois o sistema demora mais para estabilizar.

Para calcular a energia média, foi utilizada a equação (2.12), para o potencial de Leibowhl-Lasher, assim,

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{L^3} \sum_{ij}^{L^3} \varepsilon_{ij} P_2 (\cos \theta_{ij}).$$

O parâmetro de ordem tensorial por diretor pode ser encontrado pela equação (2.7),

$$Q_{ij} = \frac{1}{L^3} \left[ \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{L^3} \left( a_{ki} a_{kj} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right],$$

na qual  $a_{ki}$  é a i-ésima componente da molécula k, e  $\delta_{ij}$  é a Delta de Kronecker. Cada i e j nos dá as entradas da matriz Q. O parâmetro de ordem também pode ser escrito em sua forma matricial diagonalizada (2.4). Desse modo, foi calculado computacionalmente os autovalores que nos dão diretamente os parâmetros de ordem escalares uniaxial e biaxial. Para isso, foi utilizada, novamente, a biblioteca GSL: GNU Scientific Library, que possui um método pré-definido para calcular esses autovalores [84]. O parâmetro de ordem escalar uniaxial é o maior autovalor do parâmetro de ordem tensorial [59].

Por último, a variância do parâmetro de ordem é definida como,

$$\sigma_S = \frac{\langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2}{L^3}.$$

O valor das constantes foram  $K_B=1$ ,  $\varepsilon_{ij}=1$ ,  $MCS=2\times 10^4$ ,  $MCS_c=6\times 10^4$ , dT=0,05,  $dT_c=0,01$  em que,  $K_B$  é a constante de Boltzmann, MCS é número de passos de Monte Carlo e dT é a taxa de variação da temperatura, enquanto que o subscrito c representa a região próxima à transição de fase. Os resultados obtidos se encontram nas Figuras 3.1 e 3.2.

A Figura 3.1(a) mostra a dependência da Média da Energia  $\langle E \rangle$  com a Temperatura T. Podemos notar que o valor mínimo da energia é -6,0. Se imaginarmos uma rede completamente ordenada o ângulo entre o diretor de um ponto e de seus vizinhos mais próximos será sempre 0, neste caso  $\cos \theta_{ij} = 1$ , e o segundo polinômio de Legendre dá sempre 1. Como um ponto tem 6 vizinhos em uma rede tridimensional, cada diretor contribui com  $\langle E \rangle = -6,0$ . Assim, quando somarmos a energia de todos os pontos da rede e dividirmos pelo tamanho da rede obtemos uma energia mínima de  $\langle E \rangle = -6,0$ . Podemos notar que o valor máximo tende próximo de zero; isso ocorre pois para altas temperaturas, é esperado que os diretores possam assumir qualquer direção, sendo todas elas equiprováveis, que pode ser descrita por uma função de distribuição  $f(\theta_{ij}) = 1$  [7]. Quando calculada a média da energia com essa função de distribuição, o valor esperado da energia é 0.

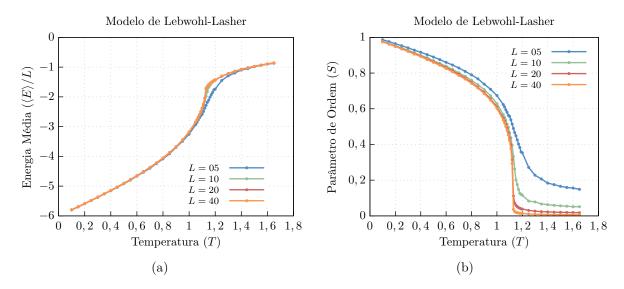


Figura 3.1: (a) Dependência da Média da Energia  $\langle E \rangle$  em função da Temperatura T para diversos tamanhos de redes tridimensionais  $L \times L \times L$ . (b) Dependência do parâmetro de ordem S em função da Temperatura T para diversos tamanhos de redes tridimensionais  $L \times L \times L$ .

Assim como no modelo de Ising (Apêndice D.3), obtemos resultados melhores conforme a rede aumenta. Na Figura 3.1(b) podemos observar que quanto maior a rede, mais evidente é a transição de fase abrupta, caracterizando uma transição de primeira ordem. Podemos notar também, que o o parâmetro de ordem varia de 1 até 0. Isso está de acordo com o esperado: para baixas temperaturas temos um ordenamento perfeito, logo o parâmetro de ordem é o maior possível. Para altas temperaturas, temos um completo desordenamento da rede, então o parâmetro de ordem deve ser o menor possível [7].

Na Figura 3.2, temos a dependência da variância  $\sigma_S$  e  $\sigma_E$  em relação à temperatura T. Podemos determinar o ponto de transição de fase observando os picos desses gráficos, os quais devem apresentar um valor grande perto da temperatura crítica (o parâmetro de ordem tem uma mudança drástica de valor). Nesse modelo a temperatura variou de  $T_c = 1,17$ , para a rede L = 05 até  $T_c = 1,12$ , para a rede L = 40. Esse resultado é semelhante ao encontrado por Leibwohl-Lasher,  $T_c \cong 1,123$ .

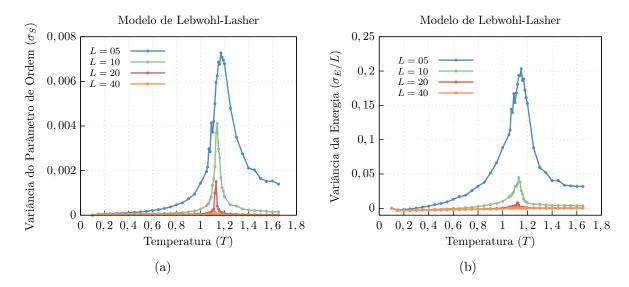


Figura 3.2: Dependência da variância (a) do parâmetro de ordem  $\sigma_S$  e (b) da energia E em função da Temperatura T para diversos tamanhos de redes tridimensionais  $L \times L \times L$ .

Com os dados coletados foi possível analisar a evolução do diretor em função da temperatura, que se encontra na Figura 3.3. Podemos ver que a amostra começa a perder o alinhamento com o aumento de temperatura. Perto da transição de fase ainda é possível notar um pequeno alinhamento do diretor até que, ao passar pela temperatura de transição, o alinhamento é perdido completamente. No final, para altas temperaturas, é possível ver o completo desordenamento da amostra.

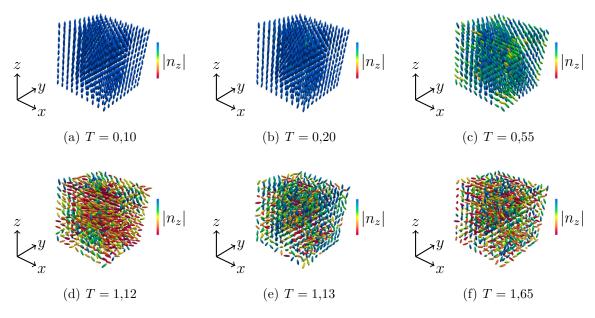


Figura 3.3: Evolução do sistema para diferentes temperaturas, cada cilindro representa a direção do diretor para uma rede com L=10. Em (a) tem-se a temperatura inicial de T=0,1. Em (b) e (c) tem-se temperaturas um pouco maiores, T=0,2 e T=0,55 respectivamente. As imagens (d) e (e) mostram a evolução da rede perto da temperatura de transição de fase,  $T_c\cong 1,123$ , as temperaturas em cada uma delas são respectivamente T=1,12 e T=1,13 Em (f), T=1,65, tem-se a configuração final do sistema.

# 3.2 Modelo GHRL para Cristais Líquidos Quirais

#### 3.2.1 Cristal Líquido Colestérico com Borda Livre

O modelo de Lebwohl-Lasher representa muito bem a transição de fase Iso-Nemática em cristais líquidos não quirais. O modelo GHRL propõe uma extensão do modelo de Lebwohl-Lasher incluindo todas as constantes elásticas, sendo uma discretização da Energia Livre de Frank-Oseen (discutido na Secção 2.6). Com base nesse fato, em 2003, Geoffrey R. Luckhurst e Giacomo Saielli apresentaram um modelo computacional para descrever as interações elásticas de um Cristal Líquido Quiral [85].

O potencial de interação aos pares utilizado, foi discutido anteriormente (Secção 2.6) e é dado por,

$$\Phi_{ij} = \lambda \left[ P_2(a_j) + P_2(a_k) \right] + \mu \left( a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right) + \nu P_2(b_{jk}) 
+ \rho \left[ P_2(a_j) + P_2(a_k) \right] P_2(b_{jk}) + \sigma P_1(c_{jk}) \operatorname{sgn}(\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k).$$
(3.2)

Na qual, as constantes  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\rho$  e  $\sigma$ , são definidas em termos das constantes elásticas e da dimensão de uma célula unitária da rede cúbica  $\Lambda$  e  $a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s}_{jk}, \ a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s}_{jk}, \ b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$  e  $c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}_{jk})$  (veja na equação (2.29)).

Com o método de Monte Carlo foi possível estudar a disposição dos diretores em uma amostra de um nemático quiral tridimensional e reproduzir os resultados obtidos por Luckhurst e Saielli [85]. Nesse modelo, a hélice da amostra foi orientada na direção do eixo z. Condições periódicas de contorno são complicadas de serem utilizadas em z, pois vizinhos de bordas opostas teriam que ter direções similares mas o passo da hélice do colestérico pode dificultar esse processo. A espessura da amostra teria que ser um múltiplo inteiro do passo da hélice, mas esse passo pode mudar quando aplicamos um campo elétrico externo, com aumento da temperatura ou conforme a amostra relaxa. Fazendo com que a espessura da amostra tenha que mudar para manter o vizinho correto nas bordas. Por isso as bordas nesse eixo foram deixadas livres, por simplicidade, de forma que a camada de cima e a de baixo da amostra apresentam interações mais fracas (apenas com cinco vizinhos e não seis), podendo haver pequenos efeitos de borda. Esses efeitos podem ser desconsiderados se fizermos uma amostra grande o suficiente em z. Em x e y esse efeito não acontece podendo ser utilizadas condições periódicas de contorno [85].

Na simulação, foi utilizada uma amostra retangular de lados  $10 \times 10 \times 100$  em x, y e z respectivamente. Inicialmente foi aplicado um campo elétrico para que os diretores fossem forçados à se orientar no plano xy. O potencial de interação entre o diretor e o campo elétrico é dado pela equação (2.24),

$$\Phi_{el\acute{e}t} = -\varepsilon_0 \Delta \varepsilon \left[ P_2 \left( \vec{n}_j \cdot \vec{E} \right) \right]. \tag{3.3}$$

Assim, tomando o campo elétrico na direção do eixo z e a susceptibilidade anisotrópica  $\Delta \varepsilon$  como negativa, os diretores tendem a se orientar todos no plano xy. Os valores utilizados na simulação para essas constantes foram  $\varepsilon_0 \Delta \varepsilon = -0.2$  e E = 1.0.

O parâmetro  $\nu$  escala todas as outras contantes. É de se esperar que se as contantes elásticas tiverem todas o mesmo valor e não ouver quiralidade, devemos obter o modelo de Lebwohl-Lasher. Isso ocorre se o valor escolhido para  $\nu$  for -1. As constantes elásticas foram escaladas em termos de  $K_{22}$ , de forma que:  $K_{11}=2,0, K_{22}=1,0$  e  $K_{33}=3,0$ . O valor de  $\sigma$  utilizado foi  $\sigma=-0,5625$  [85]. Com todas essas constantes definidas, é possível determinar as outras.

O procedimento realizado se assemelha ao feito no modelo de Lebwohl-Lasher. Com a diferença que neste caso a temperatura foi mantida fixa, sendo de  $T^* = K_B T/|\nu| = 0,2$ . Primeiramente, com o campo ligado e os diretores inicialmente todos apontando na direção do eixo z, foi deixado o sistema evoluir por  $2 \times 10^5$  gerações (lembrando que em cada geração interagimos com todos os pontos da rede, isto é, cada ponto passou por  $2 \times 10^5$  interações). Com a configuração gerada, foi desligado o campo e deixado o sistema interagir por mais  $5 \times 10^5$  gerações. No final da simulação foi obtida a configuração final dos diretores [85].

Com os dados coletados foi possível plotar o estado final da amostra, bem como um gráfico mostrando a disposição de cada componente do diretor nas camadas. Esses resultados se encontram nas Figuras 3.4 e 3.5. Na Figura 3.4 fica bem evidente o comportamento periódico do diretor que é esperado em uma estrutura helicoidal, sofrendo torções em cada plano molecular devido à quiralidade. Podemos ver que o vetor diretor alterna em x e y de forma senoidal, mantendo a norma constante. Também é possível notar a disposição do diretor no plano xz. Na Figura 3.5 é possível observar que os diretores não estão perfeitamente alinhados em relação à uns aos outros, isso ocorre devido à pequena agitação térmica da amostra.

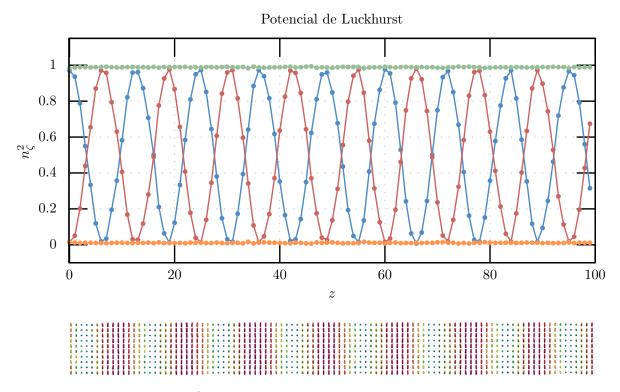


Figura 3.4: Plot do valor final correspondente às componentes ao quadrado do diretor. Estão representados respectivamente em azul, vermelho, laranjado e verde os valores  $n_x^2$ ,  $n_y^2$ ,  $n_z^2$  e  $n^2$ . Na Figura de baixo temos a configuração final no plano xz da amostra correspondente à cada valor de z do gráfico de cima colorido de acordo com o valor de  $n_x$ .

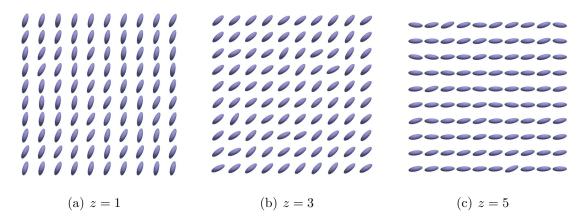


Figura 3.5: Vista dos planos da configuração dos diretores da amostra após  $5 \times 10^5$  ciclos. Cada figura representa um plano xy cortados ao logo do eixo z. Os planos correspondem respectivamente à z=1, z=3 e z=5. Vertical para baixo tem-se o eixo x e horizontal para a esquerda o eixo y.

# 3.2.2 Cristal Líquido Colestérico Confinado em uma célula híbrida

Vamos considerar que a amostra de cristal líquido quiral da subsecção anterior se encontra entre duas placas com ancoramento híbrido de diferentes intensidades. Os diferentes ancoramentos forçam os diretores a encontrar um equilíbrio entre a energia do twist natural do cristal líquido quiral e a tendência à se orientar na mesma direção que a superfície. Esse balanço entre as diferentes energias geram deformações na amostra que podem ser observados por meio de uma simulação computacional.

O potencial de interação utilizado foi o potencial de GHRL (equações (3.2) e (2.29)) nas interações de volume. Para simular as interações com as superfícies, foram geradas duas redes com vetores que não se movem, conhecido como "spin fantasmas" (ghost spins). Os vetores dessas redes representam as ranhuras (rubbing) nas superfícies que confinam a amostra. Assim, cada vetor da borda interage com um "spin fantasma" da superfície por meio do potencial proposto por Rapini e Papoular discutida na Secção 2.4, podendo ser escrito como [27],

$$\Phi_s = -J_s P_2(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_s),$$

na qual,  $\vec{n_j}$  representa um vetor diretor qualquer logo abaixo à superfície de ancoramento,  $\vec{n_s}$  é o vizinho na superfície que ancora esse vetor e  $J_s$  representa a intensidade desse ancoramento. Esse potencial é numericamente igual ao potencial de Lebwohl-Lasher.

O algoritmo segue a mesma linha de raciocínio descrita no modelo de Leibohwl-Lasher. A principal diferença (além dos potenciais de interação) é que foi variada a energia de ancoramento com a anergia térmica fixa. Para isso, a temperatura foi mantida baixa,  $T^* = K_B T/|\nu| = 0.1$  [27].

Na superfície inferior, o ancoramento foi mantido forte  $(J_{inf} = 1,000)$  na direção do eixo x (planar) com um pequeno ângulo (3° no plano xz) para evitar degenerescência (devido ao gasto energético da hélice girar para baixo ou para cima ser o mesmo devemos forçar que ela escolha sempre o mesmo comportamento). O ancoramento da superfície superior foi variado de forte  $(J_{sup} = 1,000)$  para fraco  $(J_{sup} = 0,100)$  na direção do eixo z (homeotrópico). Primeiramente, variou-se com um intervalo de dJ = 0,100 e perto

da formação dos padrões (J=0,300 até J=0,700) variou-se mais lentamente com um intervalo de dJ=0,020 [27]. Para cada geração foram realizados  $MCS=100\times 10^3$  passos de Monte Carlo. Os valores utilizados para as constantes foram  $\lambda=0,38641,\,\mu=-0,43187,\,\nu=-1,\,\rho=-0,24245$  e  $\sigma=-0,714$ , os quais representam um CLC E44 [27] (Figura 3.6).

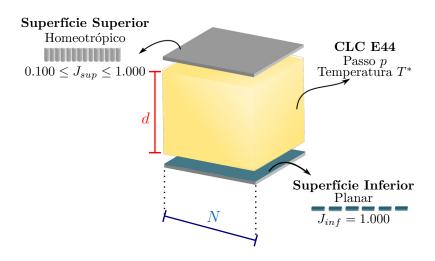


Figura 3.6: Desenho esquemático da configuração da amostra simulada: N=60, d=10, p=20,00 e  $T^*=0,10$ .

Primeiramente, com o ancoramento na superfície de cima fraco, foi possível notar, na Figura 3.8 a torção do diretor no plano formando hélices na direção do eixo z como esperado. Neste caso, como o ancoramento na superfície de cima é pequeno, os diretores quase não sentem essa interação e preferem se orientar respeitando a quiralidade do material, algo semelhante ao obtido na secção anterior (Figura 3.8(a)). Além disso, devido ao fato do ancoramento inferior ser forte, a hélice do CLC se orienta na direção z, mantendo a configuração planar em cada camada molecular.

Conforme o ancoramento da superfície de cima aumenta, a energia de ancoramento passa a competir com a energia do volume, gerando deformações em algumas regiões, pois a parte de cima da amostrar quer se alinhar homeotropicamente, a de baixo induz um ancoramento planar e o volume quer criar uma torção no diretor. Essas deformações acabam gerando padrões de listras na amostra [27] (Figura 3.7).

Com ancoramento maior que J=0,400 pode-se observar uma transição na configuração, na qual não há formação de padrões e as interações com a superfície passam a ter vantagem sobre as interações com no volume. A configuração da amostra com o ancoramento superior ao ancoramento de transição de fase se encontra na Figura 3.8(b).

Com essas simulações foi possível observar três tipos de comportamentos diferentes induzidos pela célula híbrida preenchida com CLC: um arranjo planar, com listras e com forma de cone. Esses resultados são semelhantes ao observado experimentalmente. Além disso, a formação de padrão depende da energia de ancoramento e surgem em ancoramentos diferentes para cada tipo de CLC [27].

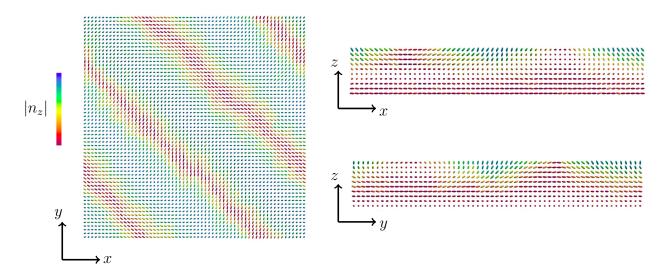


Figura 3.7: Vista da configuração dos diretores da amostra para um ancoramento de J=0.400.

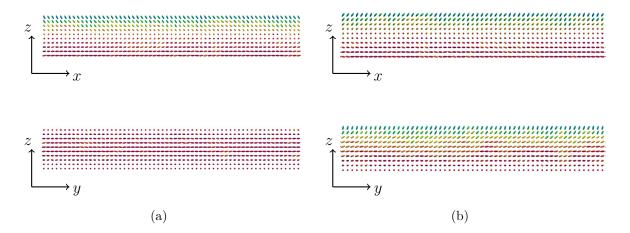


Figura 3.8: Vista lateral da configuração dos diretores da amostra para um ancoramento de (a) J = 0.100 e (b) J = 0.600 em diferentes planos.

Experimentalmente essas listras foram produzidas colocando a amostra em contato com uma superfície na fase isotrópica. Os resultados obtidos na referência [10] foram adaptadas e se encontram na Figura 3.9, nela pode-se observar a formação dos padrões modulados.

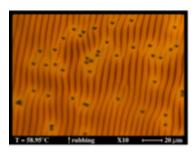


Figura 3.9: Formação de listras obtidas por meio de técnicas laboratoriais. Adaptada da referência [10].

Baseado nos exemplos e métodos discutidos nesses capítulo, foi possível fazer simulações com amostras de cristais líquidos colestéricos para encontrar novos padrões. No capítulo seguinte, é possível obter uma descrição detalhada da simulação.

# Capítulo 4

# Nemáticos Quirais em células híbridas: efeito da variação espacial do eixo-fácil

Os resultados encontrados nas simulações apresentadas no capítulo anterior, mostram como as listras se formam em uma célula híbrida com um colestérico. Com isso, foi proposto uma nova configuração para a superfície planar a fim de obter novos padrões.

# 4.1 A geometria das superfícies confinadoras

A amostra de CLC foi confinada entre duas superfícies, das quais, a superior induz um ancoramento homeotrópico (direção do eixo-z) e a inferior induz um ancoramento planar. Para o ancoramento planar da superfície inferior foram desenhadas diversas formas geométricas variando o eixo-fácil no espaço (Figura 4.1).

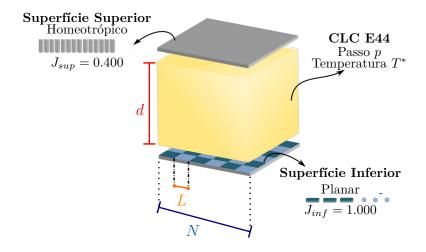


Figura 4.1: Desenho esquemático da configuração da amostra simulada: N=320 e N=318 (para  $6\times 6$ ), d=10, p=20,00,  $T^*=0,10$  e L é o tamanho do domínio.

A primeira delas, foi chamada de Plaid e, como o nome indica, forma um padrão de tabuleiro de xadrez. Nessa geometria, a superfície foi dividida em  $N_d = n_s \times n_s$  domínios de dimensões em x e y, respectivamente,  $L_x$  e  $L_y$ . Cada domínio possui uma direção para o eixo-fácil, formando um ângulo  $\alpha$ , entre o eixo-fácil de seus vizinhos mais próximos.

A Figura 4.2 mostra a configuração do eixo fácil em uma superfície  $1 \times 1$  e  $2 \times 2$ . Os domínios cinzas, para exemplificar, tem eixo fácil na direção  $\hat{\imath}$  e os domínios azuis na direção  $\hat{\jmath}$ . Primeiramente, foi proposto um estudo da relação entre o passo do cristal líquido e o tamanho do domínio, mantendo  $\alpha = 90^{\circ}$ . Esse é um fator muito importante para a formação de padrões modulados como já discutido anteriormente, e para a minimização da energia elástica. Outro fator estudado também, foi como o ângulo entre dois domínios vizinhos influencia o padrão obtido. Dessa maneira, o ângulo  $\alpha$  entre os vizinhos variou de  $10^{\circ}$  até  $90^{\circ}$ , de  $10^{\circ}$  em  $10^{\circ}$ .

Partindo dessa configuração, foram criadas geometrias mais complexas. A geometria Triangle é formada por triângulos. Cada domínio quadriculado foi dividido na diagonal formando dois triângulos com eixos-fácil diferentes. A geometria Pennant também é formada por triângulos mas dispostos de forma diferente. No caso anterior, o padrão era constituído de triângulos retângulos com catetos iguais que coincidem com a base à altura do domínio quadrado. Esse caso é formado por triângulos isóceles: dentro de um quadrado, o eixo fácil com direção em  $\hat{\imath}$  forma um triângulo cuja base coincide com a base do quadrado e o vértice oposto a sua base é o ponto médio do vértice superior do quadrado. Quando olhamos para vários domínio com essa geometria, vemos algo semelhante às "bandeirinhas de festa junina", remetendo ao nome dado. A geometria  $Jumbo\ Dot$  é composta por formas circulares. Cada domínio é formado por um círculo dentro de um quadrado. O eixo fácil aponta na direção  $\hat{\imath}$  dentro da circunferência e na direção  $\hat{\jmath}$  fora dela. O raio da forma circular foi definido como  $r_c=0.4L_x$ . Dessa forma a razão entre a áreas cinza  $S_C$  e azul  $S_A$  é:

$$\frac{S_C}{S_A} = \frac{L_x L_y - \pi r_c^2}{\pi r_c^2} = \frac{L_x L_y}{\pi r_c^2} - 1 \tag{4.1}$$

Na Figura 4.2 é possível ver a configuração do eixo-fácil para todas as superfícies citadas com  $1\times 1$  e  $2\times 2$  domínios.

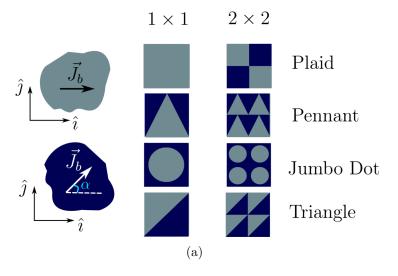


Figura 4.2: Representação das geometrias Plaid, Pennant,  $Jumbo\ Dot\ e\ Triangle\ para amostras com <math>1\times 1$  e  $2\times 2$  domínios. Nas regiões em cinza, a amostra está sujeita à um ancoramento com eixo-fácil na direção  $\hat{\imath}$  e nas regiões azuis está sujeita à um ancoramento com eixo-fácil variando formando um ângulo  $\alpha$  com o eixo-fácil da região cinza. Esse ângulo está limitado em  $10^{\circ} \le \alpha \le 90^{\circ}$ 

Com essas superfícies confinadoras foram realizadas simulações por meio do Método de Monte Carlo com uma amostra de CLC. A seguir serão apresentados os detalhes da

simulação.

# 4.2 A simulação

Primeiramente os diretores da amostra de CLC foram todos colocados na direção planar  $\hat{\imath}$  com um pequeno ângulo de 3° (pretilt) no plano xz em relação ao plano xy para evitar degenerescência. A interação entre a amostra e a superfície é dada pela equação (2.21) proposta por Rapini e Papoular. No volume, os diretores interagem com seus vizinhos por meio do potencial de GHRL quiral (equações (2.29) e (3.2)). Os valores utilizados para as constantes foram  $\lambda=0,38641,\ \mu=-0,43187,\ \nu=-1,\ \rho=-0,24245,\ \sigma=-0,714$  e passo p=20, os quais representam um CLC E44, assim como a simulação da Subsecção 3.2.2 [27]. A intensidade do ancoramento da superfície superior foi mantido constante em  $J_{sup}=0,400$  e da inferior em  $J_{inf}=1,000$ . A rede tem tamanho  $N_x\times N_y\times d$ , com  $N_x$  e  $N_y$  sendo as dimensões em x e y respectivamente e d a espessura do volume da amostra sem levar em consideração a camada das superfícies confinadoras.

A simulação foi feita utilizando o Método de Monte Carlo com condições periódicas de contorno em x e y. O algoritmo de Metrópolis se inicia sorteando um ponto da rede e calculando qual a energia de interação com seus pontos vizinhos. Depois sorteamos um eixo e um ângulo limitado entre  $-\varphi$  e  $\varphi$ , na qual  $\varphi$  inicia com o valor de  $\pi/2$ , para mudar a configuração do vetor e recalculamos a energia. Por meio da equação (D.2) verificamos se há probabilidade da nova configuração ser aceita, se houver, o vetor recebe a nova direção sorteada; se não, ele mantém o estado anterior. Esse procedimento é feito até que todos os pontos da rede sejam sorteados, caracterizando uma geração. Após uma geração, o valor de  $\varphi$  é atualizado para que a taxa de aceitação fique em torno de 50 %, podendo aumentar ou diminuir 5% o seu valor, sendo limitado em  $0 \le \varphi \le \pi/2$ . Todos os passos anteriores são repetidos MCS vezes.

A simulação pode ser divida em duas partes. Na primeira delas a temperatura da amostra foi mantida em  $T^* = K_B T/|\nu| = 0,10$ . Na segunda parte, a temperatura inicial do sistema foi de  $T_1^* = 0,25$ , para ajudar a quebrar os estados meta-estáveis. Depois de  $MCS_1$  passos de Monte Carlo, a temperatura foi reduzida para  $T_2^* = 0,10$  para diminuir o ruido causado pela agitação térmica, e foi deixado o sistema evoluir por mais  $MCS_2$  passos.

#### 4.3 Resultados e Discussões

## 4.3.1 Relação com o passo e o tamanho dos domínios

Para estudar a relação entre o passo do colestérico e os tamanhos dos domínios, a simulação foi realizada com uma rede de espessura d=10. O substrato inferior, com tamanho Nx=Ny=320, foi dividido em domínios  $n_s\times n_s$ , com  $n_s=2$ ; 4; 8; 10. Deste modo, a razão  $L_x/p$  é 8,0; 4,0; 2,0; 1,6. Para  $n_s=6$ , o tamanho da rede foi levemente diferente, Nx=Ny=318, com razão  $L_x/p=2,65$ . Essa pequena diferença entre o tamanho das redes deu-se pelo fato de que os tamanhos dos domínios devem ser inteiros, pois a posição dos diretores é discretizada. Deve-se ressaltar que a adição ou subtração de alguns pontos não interfere de forma significativa, pois o tamanho da rede é grande o suficiente. Os resultados obtidos para a simulação com temperatura  $T^*=0,1$  e  $MCS=2\times 10^5$  se encontram na Figura 4.3.

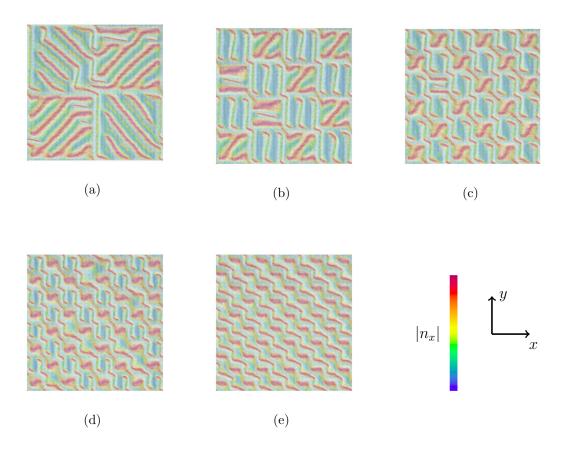


Figura 4.3: Resultado para a simulação com a geometria Plaid. Os valores dos parâmetros utilizados no processo foram:  $MCS = 2 \times 10^5$  ciclos,  $T^* = 0.10$  e d = 10. O número de domínios foi: (a)  $2 \times 2$ ; (b)  $4 \times 4$ ; (c)  $6 \times 6$ ; (d)  $8 \times 8$  e (e)  $10 \times 10$ . O vetor diretor foi colorido em relação ao módulo da sua componente  $n_x$ .

Podemos notar que o sistema tende a formar listras dentro dos domínios. Nota-se que essas listras são bem distinguíveis dentro dos domínios até a configuração da Figura 4.3(b). Nesse caso, a razão  $L_x/p$  é igual a 4 para  $N_d=4\times 4$  domínios. Quando esses domínios ficam muito pequenos de forma que não comportam mais as listras, outros padrões são formados. Quando  $n_s=6$ , as listras transbordam os limites dos domínios e podemos notar que na Figura 4.3(c) o padrão se torna algo semelhante à uma corrente. Nesse ponto  $L_x/p=2,65$  e  $N_d=6\times 6$ . Esse padrão de corrente vai se desfazendo conforme o tamanho dos domínios diminui, até que os laços da corrente se desfazem completamente e sobram apenas padrões levemente ondulados pela disposição dos domínios.

Com os resultados obtidos foi possível encontrar as energias de Splay, Twist e Bend, bem como a energia elástica total para cada configuração apresentada. Foi possível plotar as isosurfaces para cada termo da energia elástica, encontrada na Figura 4.5. Um gráfico mostrando a relação entre essas energias e a razão  $L_x/p$  pode ser encontrado na Figura 4.4.

Pelo gráfico obtido, podemos notar que o estado que configura a menor energia elástica total no sistema corresponde à Figura 4.3(e), com  $n_s = 10$ . Isso pode se dar ao fato dessa configuração apresentar valor mínimo para as energias de *Twist* e *Bend*, apesar de apresentar a energia de *Splay* máxima. A energia total acaba sendo menos influenciada pela energia de *Splay* pois ela é menor que as outras duas energias.

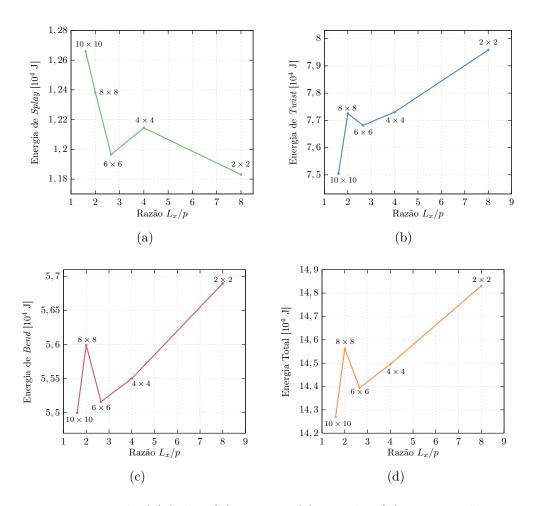


Figura 4.4: Energias de (a) Splay, (b) Twist e (c) Bend, e (d) energia elástica total em função da razão  $L_x/p$  para o padrão Plaid.

As listras formadas pelos diretores são responsáveis por uma alta densidade de energia do tipo Twist e Bend, conforme  $n_s$  aumenta (Figura 4.5). Essas listras vão ficando cada vez menores, e passando a ter mais distorções do tipo Splay, diminuindo o termo de energia Twist e Bend. A partir de uma valor limite,  $n_s = 6$ , o sistema não consegue mais acomodar as listras dentro do domínio. As listras então passam a querer se formar ultrapassando os limites do domínio aumentando novamente a energia de Twist e Bend. Quando  $n_s = 10$ as listras se acomodam contornando os domínios, respeitando o comportamento imposto pela célula híbrida, mas sem deixar de sofrer os efeitos do ancoramento planar variável no espaço, obtendo assim um padrão de zig-zag. Apesar dessa configuração apresentar uma baixa quantidade de distorções do tipo Twist e Bend, ela aprensenta uma alta densidade de energia do tipo Splay, isso pode ser causado pelo número de domínios. Esse tipo de deformação são comumente encontradas nas interfaces dos domínios. Além disso, as ondulações que se formam nas listras quando o sistema tenta acomodá-las dentro do domínio, apresentam também uma quantidade alta de deformações do tipo Splay, por isso o sistema tem um leve aumento nesse termo da energia elástica para  $n_s = 4$ . Esse termo volta a cair novamente quando o sistema acomoda melhor as listras dentro dos domínios,  $n_s = 2$ , diminuindo novamente as deformações. Nota-se também que quando  $L_x/p$  não é um número inteiro, isto é, o tamanho do domínio não é um múltiplo inteiro do passo, o sistema tende a apresentar baixos valores de energia elástica Twist e Bend.

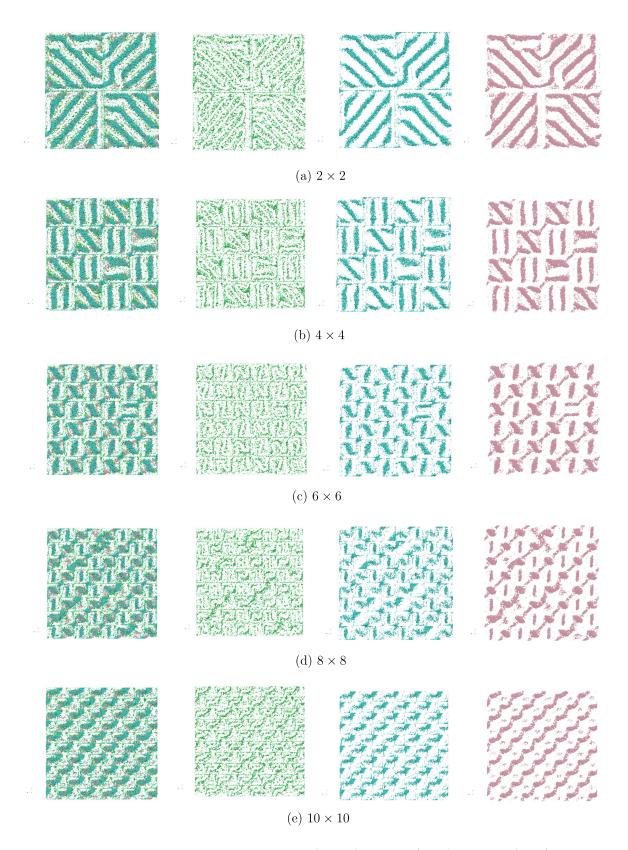


Figura 4.5: Isosurface de energia do tipo Splay (verde), Twist (azul) e Bend (rosa), para as várias redes simuladas com número de domínios variável.

#### 4.3.2 Relação com os ângulos

Para entender como os padrões são gerados na amostra, é importante estudar a evolução do sistema com a variação do ângulo  $\alpha$  entre a direção do eixo-fácil entre um domínio e outro. O ângulo foi variado de 10° em 10° para se observar quando o padrão de listras se perde e passa para um padrão diferente. A simulação foi feita com uma temperatura de  $T^*=0,1$  e evoluiu por  $MCS=2\times10^5$  ciclos. No primeiro caso, com  $n_s=2$ , podemos analisar o movimento das listras junto a direção do eixo-fácil. Podemos notar na Figura 4.6 que os efeitos da superfície ficam mais aparentes em  $\alpha=30^\circ$ . Em  $\alpha=40^\circ$  as listras formadas se quebram, deixando de ser contínuas.

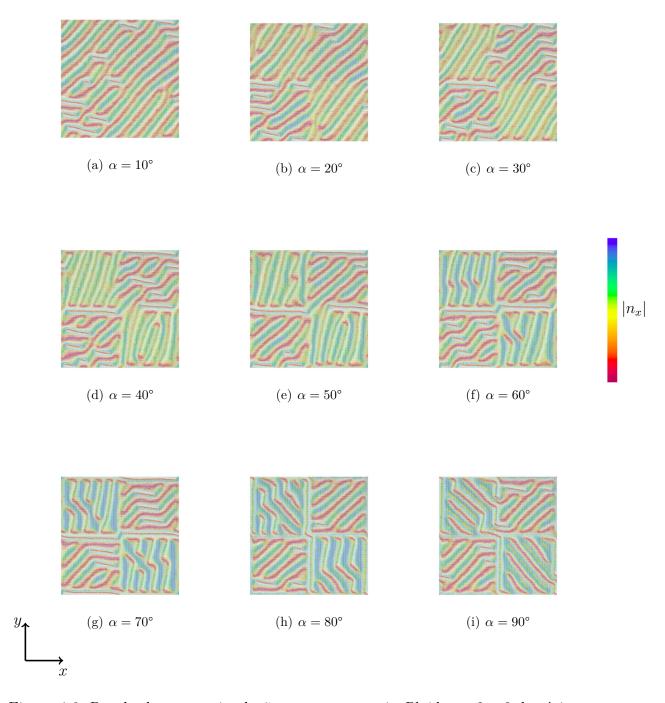


Figura 4.6: Resultado para a simulação com a geometria Plaid com  $2 \times 2$  domínios para diferentes valores de  $\alpha$ . Os diretores foram coloridos de acordo com o valor de  $|n_x|$ .

O caso  $n_s=4$  teve o comportamento muito semelhante à  $n_s=2$ , não sendo pertinente mostrar a configuração dos diretores. A Figura 4.7 mostra a evolução do sistema com o aumento de  $\alpha$  para  $n_s=6$ . Novamente em  $\alpha=30^\circ$  podemos claramente ver os efeitos da superfície na amostra, onde as listras passam a começar a se organizar de forma diferente. Na transição entre  $\alpha=70^\circ$  e  $\alpha=80^\circ$  a amostra apresentou uma mudança brusca, na qual as distorções passam de uma configuração sem padrão para uma configuração com padrão semelhante à correntes.

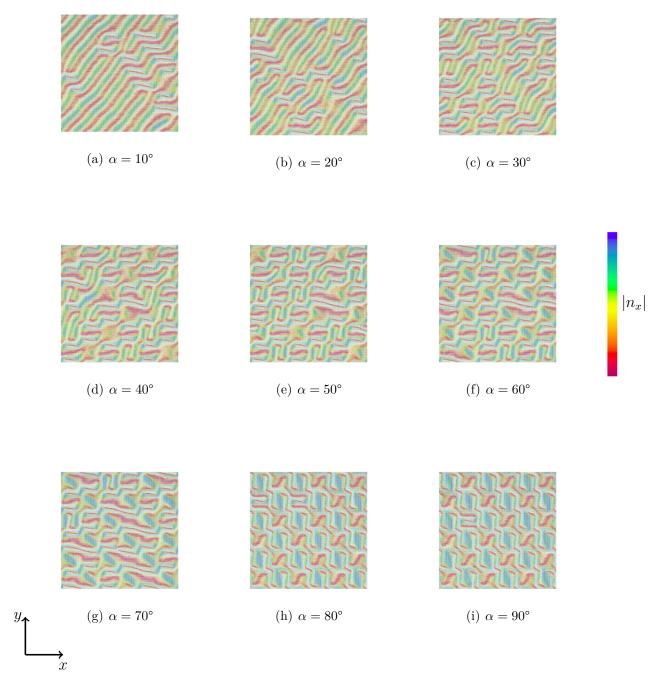


Figura 4.7: Resultado para a simulação com a geometria Plaid com  $6 \times 6$  domínios para diferentes valores de  $\alpha$ . Os diretores foram coloridos de acordo com o valor de  $|n_x|$ .

Algo muito parecido ocorreu para  $n_s=8$ , não sendo pertinente mostrar a configuração do diretor. Para  $n_s=10$  os efeitos da superfície só ficam evidentes em  $\alpha=50^\circ$ . Nesse caso

também há uma mudança abrupta na organização dos diretores, de  $\alpha = 70^{\circ}$  para  $\alpha = 80^{\circ}$ , formando modulações em formato de correntes pelos domínios da superfície inferior.

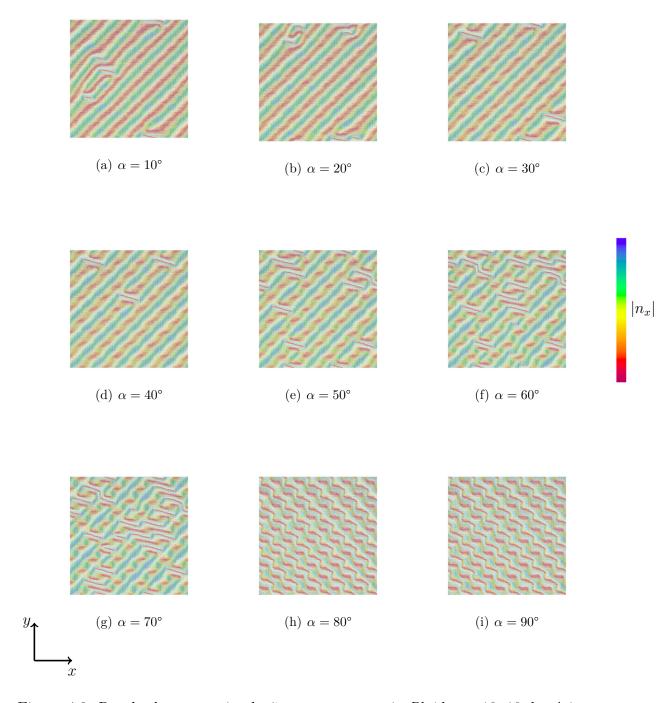


Figura 4.8: Resultado para a simulação com a geometria Plaid com 10x10 domínios para diferentes valores de  $\alpha$ . Os diretores foram coloridos de acordo com o valor de  $|n_x|$ .

Além da configuração dos diretores, foram estudados os termos de energia elásticas presentes em cada configuração do eixo-fácil. O gráfico que mostra a dependência entre a energia elástica e  $\alpha$  se encontra na Figura 4.9. Podemos ver que no geral  $n_s=6$ , apresenta baixos níveis de energia elástica. Notamos também que o comportamento dos termos de energia elásticas em função do ângulo  $\alpha$  são semelhantes para os diferentes valores de  $n_s$ . Podemos pontuar que na a energia de Twist com  $n_s=8$ , observamos um pico grande em

80°. Esse comportamento influencia de forma muito significativa na energia total, sendo observável um pico para a energia total na mesma região. Nota-se também que para todos os casos a configuração de menor energia elástica total está entre 60° e 70°. A rede com menos domínios tem a energia elástica pouco afetada pelo aumento do ângulo entre o eixo-fácil de cada domínio. A rede é grande o suficiente para acomodar as listras dentro de cada domínio. Nota-se que os máximos na energia de *Splay* são devido as ondulações causadas pela superfície inferior, acrescidos dos efeitos do grande número de domínios.

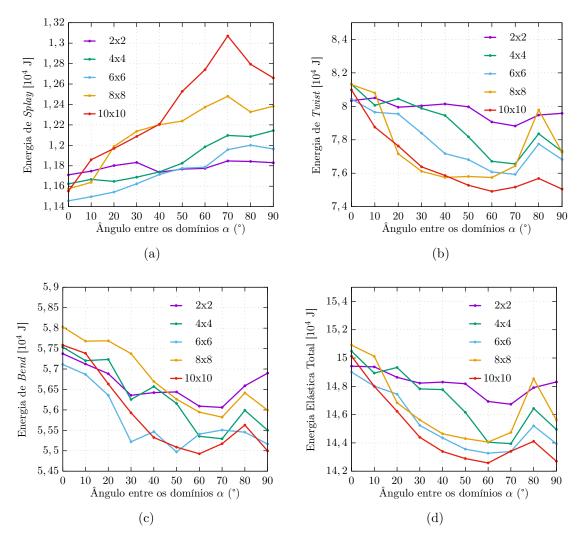


Figura 4.9: Energias de (a) Splay, (b) Twist e (c) Bend, e (d) energia elástica total em função do ângulo  $\alpha$  entre o eico-fácil de dois domínios vizinhos.

#### 4.3.3 Formação de Padrões

As simulações da amostra de CLC com eixo-fácil da superfície inferior formando padrões geométricos geraram três tipos de texturas. Com a geometria Pennant (Figura 4.10) as simulações foram feitas com espessura d=12 e temperatura  $T^*=0,10$ . Com Nx=Ny=159 e  $3\times 3$  domínios, com razão  $L_x/p=2,5$ . Neste caso, o sistema evoluiu por  $MCS=2\times 10^5$ . Para a geometria  $Jumbo\ Dot$  (Figura 4.11) as simulações foram feitas com espessura d=12 e temperatura  $T^*=0,10$ . Com Nx=Ny=150 e  $3\times 3$  domínios, com razão  $L_x/p=2,5$ . Neste caso, o sistema evoluiu por  $MCS=2\times 10^5$ . Para

a geometria Triangle foi necessário elevar levemente a temperatura do sistema para obter um padrão estável. Primeiramente, o sistema evoluiu por  $MCS_1 = 2 \times 10^5$  ciclos em uma temperatura de  $T_1^* = 0,25$ . Depois, foi diminuída a temperatura para  $T_2^* = 0,10$  e deixado o sistema evoluir por mais  $MCS_2 = 1 \times 10^5$  ciclos. O tamanho da rede foi Nx = Ny = 159 com espessura d = 12 e  $3 \times 3$  domínios, com razão  $L_x/p = 2,65$ . Na Figura 4.12 vemos o resultado da simulação.

As figuras dos diretores vistas do plano xy (4.10(a), 4.11(a) e 4.12(a)) foram coloridas de acordo com o valor do parâmetro de ordem, indo de um valor mais baixo (azul) até um valor mais alto (vermelho). Nota-se que os diretores se organizam de forma a minimizar o parâmetro de ordem S formando as texturas observadas. As Figuras 4.13(a), 4.13(b) e 4.13(c) mostram o resultado da interação de uma luz polarizada monocromática com os diretores, resultando nas texturas de Müller (veja mais no Apêndice C).

Com os resultados obtidos, foi possível traçar um gráfico comparando a energia elástica da cada configuração. O mesmo pode ser encontrado na Figura 4.14. Pode-se notar que o padrão que apresenta menor energia elástica é aquele formado pelo superfície Jumbo Dot. Analisando os cortes nos planos xz e yz, nota-se que essa geometria apresenta menos deformações do tipo Twist no plano xz. Esse pode ser o motivo da baixa energia total apresentada pela geometria, pois o termo de Twist contribui com valores maiores para a energia total. O fato da geometria ser circular, e não formada por linhas retas, aparenta causar menor distorções elásticas na amostra. O padrão formado pela geometria Pennant apresenta o maior valor de energia de Splay, enquanto que o padrão formado pela geometria Triangle apresenta maiores valores para os termos de Twist e Bend.

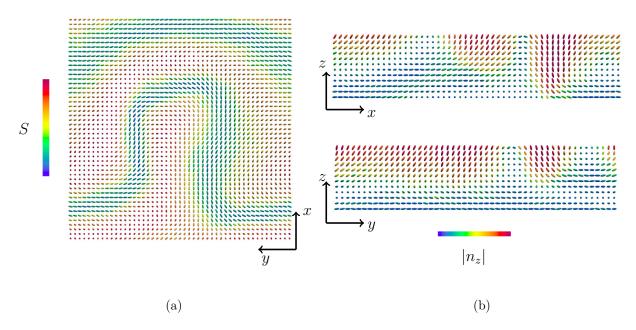


Figura 4.10: Resultados para a simulação do CLC confinado em uma celula híbrida com geometria planar Pennant. Em (a) é possível ver a configuração do diretor em um dos domínios colorido de acordo com os valores de S. Em (b) é possível ver a configuração dos diretores na camada do meio do domínio. Na imagem superior foi feito um corte com no plano em xz e na inferior um corte no plano yz na camada que divide a amostra em duas partes iguais. Nessa Figura, os diretores foram coloridos em relação à  $|n_z|$ .

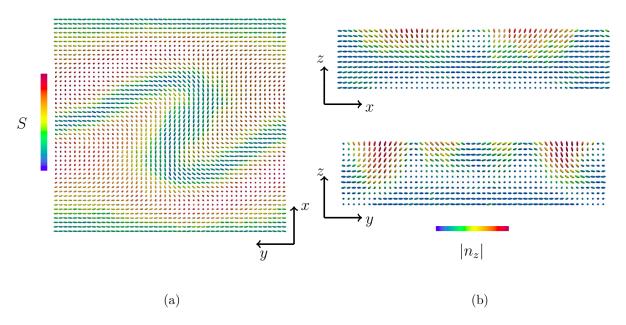


Figura 4.11: Resultados para a simulação do CLC confinado em uma celula híbrida com geometria planar  $Jumbo\ dot$ . Em (a) é possível ver a configuração do diretor em um dos domínios colorido de acordo com os valores de S. Em (b) é possível ver a configuração dos diretores na camada do meio do domínio. Na imagem superior foi feito um corte com normal em x e na inferior um corte com normal em y. Nessa Figura, os diretores foram coloridos em relação à  $|n_z|$ .

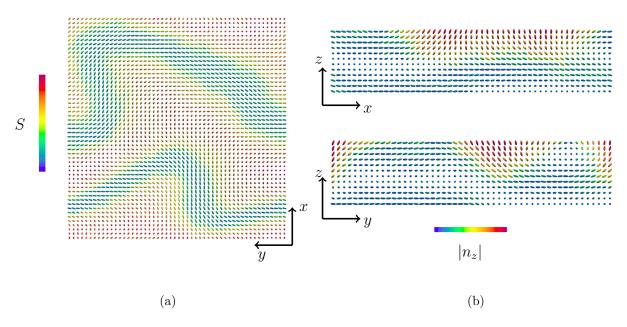


Figura 4.12: Resultados para a simulação do CLC confinado em uma celula híbrida com geometria planar Triangle. Em (a) é possível ver a configuração do diretor em um dos domínios colorido de acordo com os valores de S. Em (b) é possível ver a configuração dos diretores na camada do meio do domínio. Na imagem superior foi feito um corte com normal em x e na inferior um corte com normal em y. Nessa Figura, os diretores foram coloridos em relação à  $|n_z|$ .

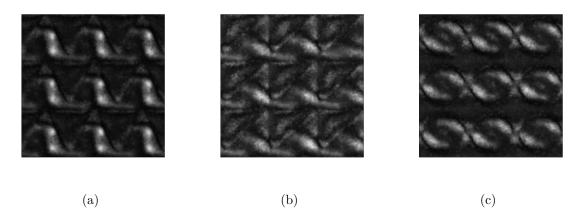


Figura 4.13: Matrizes de Müller para os resultados da simulação com geometria: (a) Pennant; (b) Triangle; (c)  $Jumbo\ Dot$ , com  $3\times 3$  domínios.

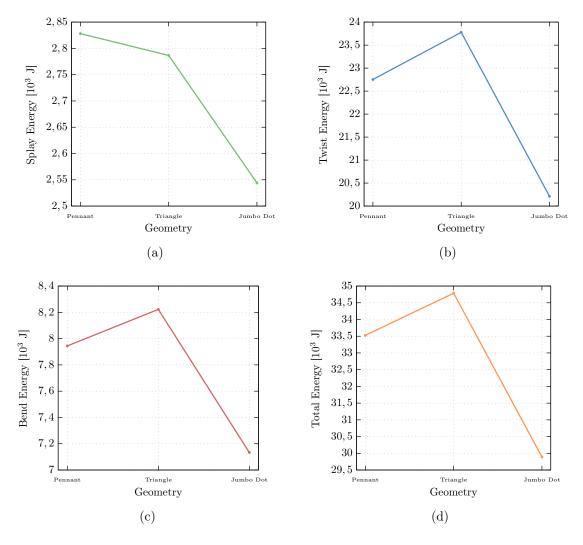


Figura 4.14: Energias de (a) *Splay*, (b) *Twist* e (c) *Bend*, e (d) energia elástica total em função da geometria do eixo-fácil da superfície inferior.

Com os resultados da simulação também foi possível a confecção do gráfico com as

isosurfaces para os termos de energia elástica. Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 encontram-se as isosurface para o termo de Splay em verde, de Twist em azul e Bend em rosa.

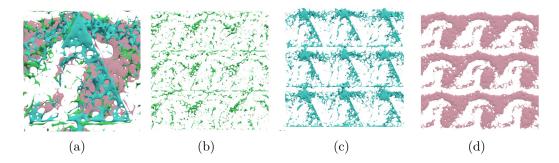


Figura 4.15: *Isosurface* das energias elásticas para a geometria *Pennant*: (a) todas as geometrias sobrepostas em um domínio; (b) *Splay*, (c) *Twist* e (d) *Bend*.

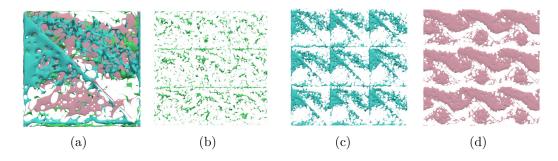


Figura 4.16: *Isosurface* das energias elásticas para a geometria *Triangle*: (a) todas as geometrias sobrepostas em um domínio; (b) *Splay*, (c) *Twist* e (d) *Bend*.

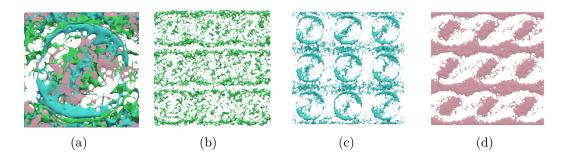


Figura 4.17: *Isosurface* das energias elásticas para a geometria *Jumbo Dot*: (a) todas as geometrias sobrepostas em um domínio; (b) *Splay*, (c) *Twist* e (d) *Bend*.

Nota-se uma presença quase homogênea do termo de energia Splay, com uma concentração levemente maior na interface entre um domínio quadrado e outro e na interface das modulações. O termo de energia do tipo Twist aparece quase que de forma predominante formando as texturas junto com o termo do tipo Bend. No caso da geometria Pennant, podemos notar pela Figura 4.15 que a energia do tipo Bend pode ser encontrada contornando o topo do padrão e seu interior. Para a geometria Triangle as ondulações do padrão também são formadas por distorções do tipo Bend. Para o caso da geometria  $Jumbo\ Dot$ , além de deformações do tipo Splay, encontra-se deformações do tipo Bend na interface dos domínios, assim como no interior da região circular formada pelo eixo-fácil na direção  $\hat{\imath}$ .

## Considerações Finais

Nesse trabalho foram apresentados estudos computacionais sobre a formação de textura em Cristais Líquidos Colestéricos. Para isso, o trabalho traz uma revisão bibliográfica a cerca dos conceitos básicos necessários para as simulações. Entre esses conceitos está a classificação dos Cristais Líquidos, os parâmetros de Ordem, Densidades de Energia Livre, Potencias de Interação, Transição de Fase e defeitos topológicos. Depois foram discutidos os métodos computacionais: o método de Monte Carlo aplicado à diversos exemplos como: modelo de Lebwohl-Lasher, modelo de GHRL com campo externo aplicado e modelo de GHRL para célula híbrida.

No último capítulo foram apresentados os resultados da simulação proposta. Uma amostra de Cristal Líquido Colestérico foi confinado entre dois substratos, onde o superior induziu um ancoramento homeotrópico e o inferior induziu um ancoramento planar. A superfície planar foi divida em domínios com diversas geometrias, nas quais, o eixo-fácil do substrato era diferente de seus domínios vizinhos. Para produzir os resultados obtidos foi utilizado o Método de Monte Carlo junto com o Modelo de GHRL e o potencial de Rapini-Papoular para simular a evolução do sistema. A amostra simulada é grande o suficiente para que os efeitos observados possam ser investigados experimentalmente sem comprometer muito tempo com a simulação.

Para a geometria Plaid, notou-se que, a relação entre o tamanho dos domínios e o passo do colestérico para domínios quadrados influencia diretamente no valor da energia elástica e na formação de texturas moduladas. Para a geometria formada por domínios quadrados, a configuração que apresentou menor valor de energia elástica foi a com  $N_d=10\times 10$  domínios. Com os resultados das simulações foi possível estudar a relação com os ângulos  $\alpha$  entre o eixo-fácil de cada domínio quadrado. Foi constatado que para  $\alpha$  menor que 30° não há efeitos característicos da geometria da superfície de ancoramento na modulação da amostra. Além de domínios quadrados para o eixo-fácil da superfície confinadora, foram estudadas geometrias triangulares e circulares. Com essas geometrias foi possível gerar modulações na amostra que podem ter diversas finalidades tecnológicas. Entre essas gepmetrias, a que apresentou menor energia elástica total foi a  $Jumbo\ Dot$ , formada por círculos.

Constata-se que o Método de Monte Carlo é extremamente eficiente para simular as amostras de CLC visto que leva em consideração as flutuações térmicas do sistema, as quais se mostraram muito importante para a formação das texturas encontradas. Além disso, é um método relativamente simples que gasta pouco tempo de simulação e não requer equipamentos extremamente avançados. Acreditamos que nossos resultados podem inspirar mais pesquisas e desenvolvimento e para métodos de fabricação de dispositivos para diversas aplicações, como máscaras para fotoalinhamento a dispositivos ópticos e fotônicos.

## Apêndice A

## Identidades vetoriais e tensoriais

### A.1 A Função Delta de Dirac

A Delta de Dirac  $\delta(x)$  foi introduzida pelo brilhante físico teórico inglês Paul Dirac (1902-1984). Ela é utilizada como modelagem da densidade de um ponto de massa ou carga ideal, na qual a função é zero em todo o espaço exceto em um ponto específico. Ainda, a integral dessa função sobre todo o espaço é igual à um. Parece uma propriedade bizarra como dito por David J. Griffiths no livro *Introduction to Electrodynamics*, mas é mais simples de entender do que parece.

Imagine uma função f(x) que forma um quadrado de largura L=r e altura h=1/r como indica a curva azul da Figura A.1. A área desse quadrado é claramente 1. Agora imagine que a largura desse quadrado diminua dez vezes como indica a curva verde da Figura A.1, isso implica em L=r/10 e h=10/r. Apesar da largura ter diminuido dez vezes, a altura aumentou dez vezes, mantendo a área do quadrado constante. Vamos tomar o caso limite em que  $r\to 0$ , então  $L\to 0$  e  $h\to \infty$ , seguindo a mesma lógica, a área do quadrado ainda sim permanece a mesma, igual à 1. Sabemos que no cálculo, a integral de uma função pode significar a área abaixo da curva, implicando, então, que a integral desse objeto de altura infinita e largura pontual é igual à 1 [73].

A delta de Dirac de uma dimensão é definida como [86]:

$$\delta(x - a) = \begin{cases} 0, & \text{se } x \neq a \\ \infty, & \text{se } x = a \end{cases}$$

e sua integral é dada por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) \ dx = 1.$$

Tome uma função contínua qualquer f(x), o produto  $f(x)\delta(x)$  é nulo em todo o espaço, exceto em x = 0. Ou seja, podemos substituir f(x) por seu valor na origem f(x):  $f(x)\delta(x) = f(0)\delta(x)$ , de modo que,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x) \ dx = f(0) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \ dx = f(0)$$
(A.1)

Ou de forma generalizada, para uma delta de Dirac descentralizada,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a) \ dx = f(0)\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) \ dx = f(a).$$

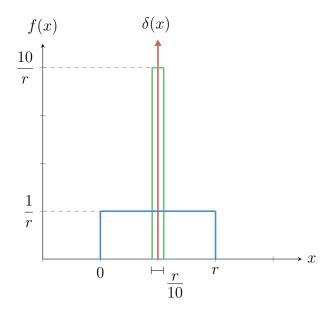


Figura A.1: ilustração da delta de Dirac.

Ainda, podemos generalizar a delta de Dirac para três dimensões:

$$\delta^3(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$$

com  $\vec{r} \equiv x \ \hat{\imath} + y \ \hat{\jmath} + z \ \hat{k}$ . Assim, a integral em todo espaço S é:

$$\int_{S} \delta^{3}(\vec{r}) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\delta(y)\delta(z) dx dy dz = 1.$$

E a equação (A.1) pode ser generalizada para:

$$\int_{S} f(\vec{r}) \delta^{3}(\vec{r} - \vec{a}) d\tau = f(\vec{a})$$

Por último, podemos escrever as mesmas propriedades e definições em coordenadas esféricas. Sendo [87],

$$\int_0^{\pi} \delta(\theta - a) \sin \theta \ d\theta d\phi = 1$$
$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta) \delta(\theta - a) \sin \theta \ d\theta d\phi = 2\pi f(a)$$

A função Delta de Dirac é de suma importância para a matemática e para a física. Nesse trabalho ela foi utilizada como a função de distribuição das moléculas de um CL ao redor de um vetor diretor para o caso nemático ideal, isto é, quando todas as moléculas formam o mesmo ângulo ao redor de alguma direção. A delta de Dirac pode ser considerada uma generalização contínua da delta de Kronecker, que será discutida a seguir.

### A.2 Delta de Kronecker

A delta de Kronecker é uma função definida por partes de duas variáveis discretas, ela é ou um ou zero. Foi nomeada em honra ao matemático alemão Leopold Kronecker (1823-1891). Tem por definição [88,89]:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases}.$$

As propriedades da Delta de Dirac são de muita relevância para a física dos Cristais Líquidos como pode ser visto no Capítulo 2. Entre elas estão [90]:

$$\sum_{j} \delta_{ij} a_j = a_i$$

$$\sum_{i} a_i \delta_{ij} = a_j$$

$$\sum_{k} \delta_{ik} \delta_{kj} = \delta_{ij}$$

Na notação de Einstein, essas propriedades ficam ainda mais compactadas. Os índices repetidos da expressão já indicam que eles estão somados, podendo omitir o símbolo de soma, ficando com,

$$\delta_{ij}a_j=a_i$$

$$a_i \delta_{ij} = a_j$$

$$\delta_{ik}\delta_{kj}=\delta_{ij}.$$

Nesse trabalho os índices da delta de Kronecker indicam as componentes cartesianas x,  $y \in z$ , deste modo,

$$\delta_{ii} = \sum_{i=0}^{2} \delta_{ii} = \delta_{00} + \delta_{11} + \delta_{22} = \delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz} = 3.$$
 (A.2)

A delta de Kronecker tem inúmeras aplicações na física e matemática, principalmente pela sua notação compacta. Nesse trabalho foi muito utilizada para facilitar o cálculo de diversas equações envolvendo tensores.

Ela pode ser utilizada para descrever toda a álgebra vetorial e tensorial, junto dela temos também o símbolo de Levi-Civita que será discutido na próxima secção.

### A.3 Símbolo de Levi-Civita

O símbolo de Levi-Civita foi nomeado em honra ao matemático italiano Tullio Levi-Civita (1873-1941). Esse símbolo é conhecido por diversos nomes diferentes como: símbolo de permutação e símbolo anti-simétrico. Pode assumir três valores, no caso tridimensional<sup>1</sup> [89, 91]:

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{se } (i,j,k) \text{ \'e } (0,1,2), \ (1,2,0) \text{ ou } (2,0,1) \\ -1 & \text{se } (i,j,k) \text{ \'e } (2,1,0), \ (0,2,1) \text{ ou } (1,0,2) \\ 0 & \text{se } i=j, \ j=k \text{ ou } k=i \end{cases}$$

Em três dimensões isso implica em: se a permutação dos índices decorre de forma cíclica (nesse caso chamada de permutação par) o sinal permanece o mesmo. Se a permutação for forma cíclica reversa (nesse caso chamada de permutação ímpar), o sinal é trocado. Se os índices se repetem o resultado é nulo. Isso está exemplificado na Figura A.2(a).

 $<sup>^{1}</sup>$ O símbolo de Levi-Civita existe em N dimensões, mas nesse trabalho só foi utilizado em três dimensões.

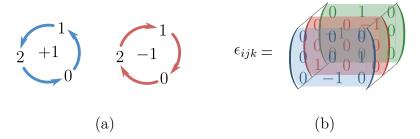


Figura A.2: (a) Ilustração das possíveis permutações nos índices do símbolo de Levi-Civita. Para os índices (i, j, k) em  $\epsilon_{ijk}$  ocorrendo em ordem cíclica, em azul,  $\epsilon_{ijk} = 1$ . Para os índices ocorrendo em ordem cíclica reversa, em vermelho,  $\epsilon_{ijk} = -1$ . (b) Ilustração do símbolo de Levi-Civita em sua forma matricial.

Os valores de  $\epsilon_{ijk}$  podem ser representados como uma matriz  $3 \times 3 \times 3$  como esquematizado na Figura A.2(b).

O símbolo de Levi-Civita pode ser relacionado com as deltas de Kronecker. Como propriedades temos:

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmn} = \text{Det} \begin{bmatrix} \delta_{il} & \delta_{im} & \delta_{in} \\ \delta_{jl} & \delta_{jm} & \delta_{jn} \\ \delta_{kl} & \delta_{km} & \delta_{kn} \end{bmatrix}$$

Um caso especial desse resultado é,

$$\sum_{i=0}^{2} = \epsilon_{ijk} \epsilon_{imn} = \delta_{jm} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{km}. \tag{A.3}$$

O símbolo de Levi-Civita pode ser utilizado por exemplo para calcular determinante de matriz e produtos vetoriais. A seguir, vamos discutir algumas identidades vetoriais utilizadas para encontrar a expressão para a energia Livre de Frank na Secção 2.3.

### A.4 Identidades Vetorias

A delta de Kronecker juntamente com o símbolo de Levi-Civita formam uma ferramente extremamente útil na física e na matemática. Nessa secção será discutido como podemos utilizar esses dois objetos matemático para desenvolvimento de identidades vetoriais [68, 69, 92].

O produto escalar entre dois vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  pode ser escrito como:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_i b_i \delta_{ij} = a_i b_i.$$

Da mesma forma, a i-ésima componente do produto vetorial de dois vetores pode ser escrito como:

$$(\vec{a} \times \vec{b})_i = \epsilon_{ijk} a_j b_k.$$

Ainda na notação de índice, podemos definir a derivada e a segunda derivada de um vetor como:

$$a_{i,j} = \frac{\partial a_i}{\partial x_j} = \partial_j a_i$$
 e  $a_{i,jk} = \frac{\partial^2 a_i}{\partial x_j \partial x_k}$ .

Assim, o divergente e a i-ésima componente do rotacional do vetor  $\vec{a}$  são dados por,

$$(\nabla \cdot \vec{a}) = a_{i,i}$$

$$(\nabla \times \vec{a})_i = \epsilon_{ijk} a_{k,j}$$

Uma propriedade importante para um vetor de módulo constante  $\vec{a}$  é:  $a_i a_{i,j} = 0$ . Pela regra do produto de derivadas obtemos:

$$\partial_j(a_i a_i) = a_i \partial_j a_i + a_i \partial_j a_i = 2a_i \partial_j a_i,$$

logo,

$$a_i a_{i,j} = \frac{\partial_j (a_i a_i)}{2}.$$

Como esse vetor tem uma norma constante,  $(\vec{a} \cdot \vec{a}) = a_i a_i = \text{constante}$ , fazendo com que sua derivada seja nula e consequentemente

$$a_i a_{i,j} = 0. (A.4)$$

Vamos agora utilizar essas propriedades aplicadas ao vetor diretor  $\vec{n}$ . Queremos mostrar as identidades utilizadas na equação (2.17):

$$n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \tag{A.5a}$$

$$\delta_{ij}\delta_{kl}n_{i,j}n_{k,l} = (\nabla \cdot \vec{n})^2 \tag{A.5b}$$

$$\delta_{ik}\delta_{jl}n_{i,j}n_{k,l} = n_{k,j}n_{j,k} + [\vec{n}\cdot(\nabla\times\vec{n})]^2 + [\vec{n}\times(\nabla\times\vec{n})]^2$$
(A.5c)

$$\delta_{il}\delta_{jk}n_{i,j}n_{k,l} = (\nabla \cdot \vec{n})^2 - \nabla \cdot [\vec{n}(\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]. \tag{A.5d}$$

Vamos começar analisando a equação (A.5a). Seja,  $\vec{b} = \nabla \times \vec{n}$ , então

$$b_k = \epsilon_{klm} n_{m,l}. \tag{A.6}$$

Vamos tomar o produto vetorial de  $\vec{n}$  com  $\vec{b}$ ,

$$(\vec{n} \times \vec{b})_i = \varepsilon_{ijk} n_j b_k. \tag{A.7}$$

Substituindo a equação (A.6) em (A.7) e utilizando a propriedade da equação (A.3) temos:

$$\begin{split} (\vec{n}\times\vec{b})_i &= \varepsilon_{ijk}n_jb_k\\ &= \varepsilon_{ijk}\epsilon_{klm}n_jn_{m,l}\\ &= (\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl})n_jn_{m,l}\\ &= n_jn_{j,i} - n_jn_{i,j}\\ (\vec{n}\times\nabla\times\vec{n})_i &= -n_jn_{i,j}. \end{split}$$

Assim,

$$(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 = n_j n_{i,j} n_l n_{i,l}. \tag{A.8}$$

Vamos utilizar a delta de Kronecker para fazer uma mudança nos índices de forma que:  $n_{i,l} = \delta_{ik} n_{k,l}$ . Então, obtemos:

$$n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2. \tag{A.9}$$

A equação (A.5b) é provada de forma muito simples. Vamos utilizar a equação (A.4) de forma que:

$$(\nabla \cdot \vec{n})^2 = (\nabla \cdot \vec{n})(\nabla \cdot \vec{n})$$
$$= (n_{i,i})(n_{k,k})$$
$$= n_{i,i}n_{k,k}.$$

Novamente, vamos utilizar as deltas de Kronecker para escrever:  $n_{i,i} = \delta_{ij} n_{i,j}$  e  $n_{k,k} = \delta_{kl} n_{k,l}$ . Logo,

$$\delta_{ij}\delta_{kl}n_{i,j}n_{k,l} = (\nabla \cdot \vec{n})^2. \tag{A.10}$$

Agora vamos analisar a equação (A.5c). Vamos partir de  $(\nabla \times \vec{n})^2 = (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2$ . O lado direito da equação é dado por:

$$(\nabla \times \vec{n})^2 = (\epsilon_{nij} n_{j,i}) (\epsilon_{nlk} n_{k,l})$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl}) n_{j,i} n_{k,l}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} n_{j,i} n_{k,l} - \delta_{ik} \delta_{jl} n_{j,i} n_{k,l}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} n_{j,i} n_{k,l} - n_{j,k} n_{k,j}.$$
(A.11)

Assim, concluímos que,

$$\delta_{il}\delta_{jk}n_{j,i}n_{k,l} - n_{j,k}n_{k,j} = (\vec{n}\cdot\nabla\times\vec{n})^2 + (\vec{n}\times\nabla\times\vec{n})^2, \tag{A.12}$$

podendo ser reescrito como:

$$\delta_{ik}\delta_{jl}n_{i,j}n_{k,l} = n_{k,j}n_{j,k} + [\vec{n}\cdot(\nabla\times\vec{n})]^2 + (\vec{n}\times\nabla\times\vec{n})^2.$$
(A.13)

Para a última equação, (A.5d), vamos começar com o termo  $\nabla \cdot [\vec{n} (\nabla \cdot \vec{n})]$ ,

$$\nabla \cdot [\vec{n} (\nabla \cdot \vec{n})] = (n_j n_{i,i})_{,j} ,$$

aplicando a regra do produto de derivadas, obtemos:

$$\nabla \cdot [\vec{n} (\nabla \cdot \vec{n})] = n_{j,j} n_{i,i} + n_j n_{i,ij}. \tag{A.14}$$

Agora vamos encontrar quem é  $\nabla \cdot [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]$ , vamos utilizar a equação (A.8)

$$\nabla \cdot [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})] = (-n_j n_{i,j})_{,i}$$

$$= -n_{j,i} n_{i,j} - n_j n_{i,ij}$$
(A.15)

Somando (A.14) e (A.15), obtemos,

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

ou ainda visto que  $(\nabla \cdot \vec{n})^2 = n_{j,j} n_{i,i}$ ,

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

Note que  $n_{j,i} = \delta_{il}\delta_{jk}n_{k,l}$ , Assim,

$$\delta_{il}\delta_{ik}n_{i,j}n_{k,l} = (\nabla \cdot \vec{n})^2 - \nabla \cdot [\vec{n}(\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]. \tag{A.16}$$

## Apêndice B

## Energia Livre de Helmholtz

### B.1 Energia Livre de Helmholtz

Esse apêndice tem por finalidade Encontrar a energia Livre de Helmholtz utilizada na Secção 2.2.

A energia livre de Helmholtz pode ser escrita como,

$$F = U - TE_n$$

na qual U é a energia interna e  $E_n$  é a entropia. Para o cálculo da entropia vamos utilizar [57],

$$E_n = -Nk_B \langle \ln f(\theta) \rangle$$
.

Para calcular o valor médio de uma função basta utilizar,

$$\langle A(\theta,\phi)\rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} A(\theta,\phi) f(\theta,\phi) \sin\theta d\theta d\phi$$

na qual  $f(\theta, \phi)$  é a função de distribuição, que pode ser escrita como,

$$f(\theta) = \frac{e^{-V(\theta)/k_B T}}{Z}.$$
 (B.1)

Assim, para a entropia temos,

$$E_n = -2\pi N k_B \int_0^{\pi} \ln\left[f\left(\theta\right)\right] f\left(\theta\right) \operatorname{sen}\theta d\theta = \frac{-2\pi N k_B}{Z} \int_0^{\pi} \ln\left[f\left(\theta\right)\right] e^{-V(\theta)/k_B T} \operatorname{sen}\theta d\theta.$$

Podemos manipular a equação (B.1), para obter  $\ln Z$ ,

$$Zf(\theta) = e^{-V(\theta)/k_BT}$$

$$\ln \left[ Zf(\theta) \right] = \frac{-V(\theta)}{k_B T}$$

$$\ln Z + \ln[f(\theta)] = \frac{-V(\theta)}{k_B T}.$$

Isolando  $\ln Z$  e substituindo na entropia obtemos,

$$E_n = \frac{-2\pi N k_B}{Z} \int_0^{\pi} \left[ \frac{-V(\theta)}{k_B T} - \ln Z \right] e^{-V(\theta)/k_B T} \sin \theta d\theta,$$

e então,

$$E_n = \frac{N}{T} 2\pi \int_0^{\pi} V(\theta) \frac{e^{-V(\theta)/k_B T}}{Z} \operatorname{sen} \theta d\theta + Nk_B \frac{\ln Z}{Z} 2\pi \int_0^{\pi} e^{-V(\theta)/k_B T} \operatorname{sen} \theta d\theta.$$

Sabendo que,

$$Z = 2\pi \int_0^{\pi} e^{-V(\theta)/k_B T} \sin \theta d\theta$$

obtemos,

$$E_n = \frac{N}{T} 2\pi \int_0^{\pi} V(\theta) f(\theta) \sin \theta d\theta + Nk_B \ln Z.$$

Note que o lado esquerdo da equação equivale ao valor médio de V, então,

$$E_n = \frac{N}{T} \langle V \rangle + Nk_B \ln Z.$$

O valor médio da energia equivale à,

$$U = \frac{1}{2} N \langle V \rangle$$

na qual o fator 1/2 foi inserido para não considerar interações repetidas. O valor médio de V pode ser encontrado por meio da equação (2.10),

$$\langle V \rangle = -JSn \langle P_2(\cos \theta) \rangle = -JS^2n$$

Finalmente, substituindo na energia livre de Helmholtz obtemos,

$$F = -Nk_B T \ln Z + \frac{NnJ}{2} S^2. \tag{B.2}$$

## Apêndice C

# Propriedades Ópticas dos Cristais Líquidos

Os estudos experimentais e computacionais dos Cristais Líquidos se baseiam, em grande média, em como a luz interage com uma amostra. As aplicações em *display* são um resultado direto de como a luz interage com os diretores e de sua importância.

Baseado nisso, este apêndice foi destinado à elucidação das propriedades ópticas presentes no estudo da teoria líquida cristalina.

### C.1 Polarização da Onda Eletromagnética

A polarização é uma propriedade aplicável às ondas transversais, que são aquelas que oscilam no plano perpendicular à direção de propagação da onda. Esse é um fenômeno que especifica a orientação da oscilação da onda. Essa orientação é dada pela direção de oscilação do campo elétrico  $\vec{E}$  da onda eletromagnética (Representada na Figura C.1(a)). Ondas eletromagnéticas produzidas por uma fonte natural, como o Sol, não são polarizadas, já as ondas eletromagnéticas transmitidas por um canal de televisão tem sempre a mesma polarização [93].

Existem diversas formas de gerar uma onda polarizada, como por refração, absorção e reflexão. Uma onda não polarizada tem a direção de oscilação mudando aleatoriamente com o passar do tempo, embora ainda oscile perpendicularmente à direção de propagação (Figura C.1(b)).

Uma onda polarizada tem a direção de oscilação bem definida, existindo três tipos de polarização, entre elas estão: linear, circular e elíptica [94].

### C.1.1 Tipos de Polarização

Ondas polarizadas **linearmente** tem as componentes de seus campos elétricos oscilando com a mesma fase mas com módulos distintos (Figura C.2(a)). Podemos representar a componente elétrica dessas ondas matematicamente como [94],

$$\vec{E} = E_{0x}\cos(kz - \omega t)\hat{\imath} + E_{0y}\cos(kz - \omega t)\hat{\jmath}.$$

O campo elétrico de uma onda polarizada **circularmente** gira em uma taxa constante no plano perpendicular à direção de propagação da onda (Figura C.2(b)), implicando que

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>No Brasil, as ondas de televisão são polarizadas horizontalmente.

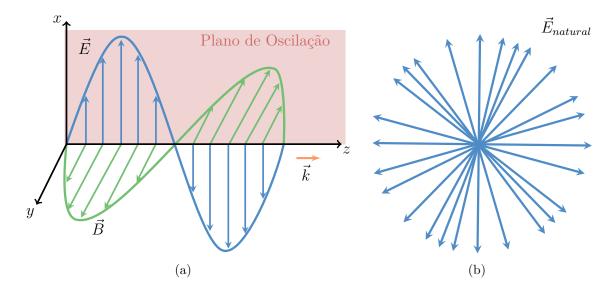


Figura C.1: (a) Representação da onda eletromagnética. A onda eletromagnética é formada por um campo elétrico e um magnético acoplados oscilando em direções perpendiculares entre si e no plano perpendicular à direção de propagação da onda. (b) Representação de uma onda não polarizada.

as amplitudes  $E_{0x}$  e  $E_{0y}$  são iguais em módulo mas estão defasadas uma em relação à outra em  $\pm \pi/2$ . Nesse caso exitem duas direções de polarização: circular para direita (sentido horário) e circular para esquerda (sentido anti-horário). Podemos representar a componente elétrica dessa onda matematicamente como [95],

$$\vec{E} = E_0 \left[ \cos(kz - \omega t)\hat{\imath} \pm \sin(kz - \omega t)\hat{\jmath} \right],$$

na qual o sinal + representa a polarização circular para direita e o sinal - para a esquerda. Além disso,  $E_0$  é mantido contante.

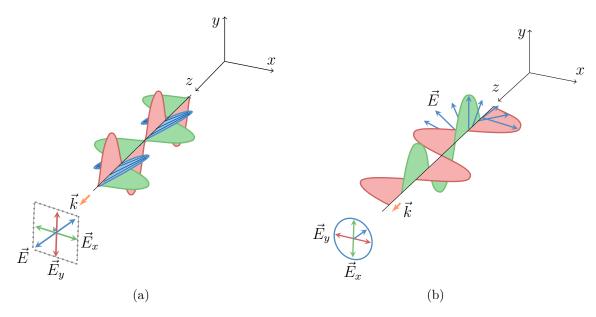


Figura C.2: Representação de uma onda polarizada (a) linearmente e (b) circularmente.

As polarizações lineares e circulares podem ser consideradas um caso particular da

polarização elíptica, na qual as componentes do campo elétrico tem amplitudes e fase distintas. O campo elétrico de uma onda com polarização **elíptica**, além de girar no plano perpendicular à direção de propagação da onda, muda sua magnitude, formando uma elipse (Figura C.3). Podemos representar a componente elétrica dessa onda matematicamente como [94],

$$\vec{E} = E_{0x}\cos(kz - \omega t)\hat{\imath} + E_{0y}\cos(kz - \omega t + \xi)\hat{\jmath}.$$

Na qual  $\xi$  é a diferença de fase entre as componentes do vetor campo elétrico e  $E_x$  e  $E_y$  respeitam a equação da elipse,

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} = 1.$$

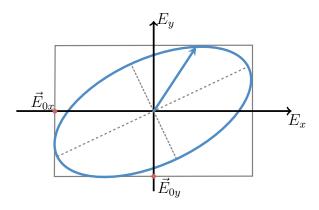


Figura C.3: Representação de uma onda polarizada elipticamente.

No caso em que as amplitudes das componentes do campo elétrico são iguais  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$  e a fase entre as ondas é  $\xi = \pm \pi/2$ , a polarização elíptica se resume à polarização circular. Quando  $E_{0x} \neq E_{0y}$  e as ondas estão em fase  $\xi = 0$ , a polarização elíptica recai na polarização linear.

Quando estudamos as diversas polarizações de uma onda estamos interessados em encontrar a intensidade da luz que atravessa o polarizador. A intensidade de uma onda eletromagnética pode ser encontrada por meio do vetor de Poynting  $\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \times \vec{B})$  [73]. Para uma onda plana monocromática, o vetor de Poynting se resume à:

$$\vec{\mathcal{S}} = c\varepsilon_0 E_0^2 \cos^2(kz - \omega t + \xi)\hat{k}$$

Esse vetor representa a energia por unidade de tempo e por unidade de área carregada por uma onda eletromagnética. A média da anergia por unidade de área é chamada de *intensidade* [73],

$$I = \langle \mathcal{S} \rangle = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2.$$
 (C.1)

#### C.1.2 Lei de Malus

Criada pelo militar engenheiro, físico e matemático frânces, Étienne-Louis Malus (1775-1812), a Lei de Malus nos fornece a intensidade da luz resultante ao passar por um polarizador formando um ângulo  $\theta$  com o eixo de transmissão. Malus identificou que,

$$I(\theta) = I_0 \cos^2 \theta, \tag{C.2}$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre o eixo de transmissão e o vetor campo elétrico  $\vec{E}$  da luz incidente.

Quando uma luz não polarizada passa por um polarizador linear ideal, apenas a parte da luz que aponta na mesma direção do eixo de transmissão do polarizador será transmitida. Isso implica que a intensidade da onda transmitida é menor que a da onda incidente. Para encontrar o quanto de intensidade será transmitida, basta considerar que uma luz não polarizada oscila em relação à todos os ângulos  $\theta$ s possíveis (Figura C.4), deste modo, quando tomamos a média do  $\cos^2 \theta$ , que é 1/2, obtemos que a intensidade de luz não polarizada cai pela metade ao passar pelo polarizador, isto é [93],

$$I = \frac{I_0}{2}. (C.3)$$

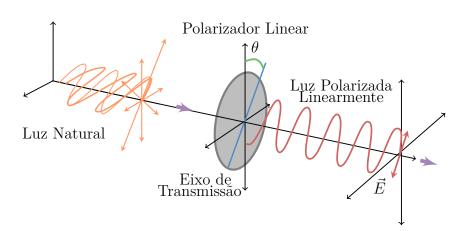


Figura C.4: Luz natural incidente em um polarizador linear com um ângulo  $\theta$  em relação ao eixo vertical.

### C.2 Propagação da Luz em Meios Anisotrópicos

Substâncias anisotrópicas como os Cristais e os Cristais Líquidos possuem uma característica óptica conhecida como birrefringência [57]. Materiais uniaxiais birrefringentes possuem dois índices de difração, chamados de extraordinário e ordinário. Desse modo, a velocidade da luz no meio depende da polarização e da direção de propagação da luz. Quando um raio de luz incide no material, ele será separado em dois raios diferentes, chamados de extraordinário e ordinário (Figura C.5), de acordo com os índices de refração [96]. O primeiro é perpendicular ao eixo óptico e o segundo é paralelo.

O eixo óptico é uma linha imaginária que define o caminho na qual a luz propaga pelo sistema. No caso dos cristais líquidos, a direção do eixo óptico coincide com a direção do vetor diretor  $\vec{n}$  [7].

A análise da luz interagindo com esse tipo de material contribui para o entendimento das propriedades das estruturas da matéria condensada. A maioria dos CLs pode ser reconhecida pela observação das texturas formadas pela luz ao atravessar uma amostra da substância [57].

Para melhor compreensão do fenômeno vamos introduzir os princípios de propagação da luz em meios anisotrópicos e depois em CLs uniaxiais.

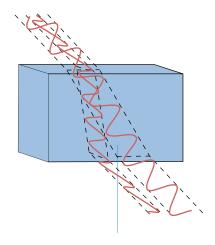


Figura C.5: Representação esquemática do feixe de luz entrando em um material birrefringente e se dividindo em dois, os raios ordinário e extraordinário.

#### C.2.1Equação de Fresnel

A luz é uma onda eletromagnética cuja dinâmica em um meio homogêneo é dada pelas equações de Maxwell. Na ausência de correntes e cargas podemos escrever [73],

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

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$
(C.4b)
(C.4c)

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{C.4c}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0. \tag{C.4d}$$

Se considerados apenas efeitos lineares, essas equações são suficientes para descrever o problema de como a matéria responde à um campo eletromagnético, na qual a polarização produzida por um campo é proporcional à esse campo:  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$  e  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$  [57].

Considere que o campo eletromagnético aplicado seja uma onda plana monocromática com forma complexa [7]:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})],$$

$$\vec{D}(\vec{r},t) = \vec{D}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})],$$

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \vec{B}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \text{ e}$$

$$\vec{H}(\vec{r},t) = \vec{H}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})],$$

na qual,  $\vec{r}$  é o vetor a partir da fonte da onda até o ponto de observação,  $\omega$  é a frequência da onda e k é o vetor de onda, com  $k=2\pi/\lambda=\omega/v$ ,  $\lambda$  e  $\nu$  sendo respectivamente o comprimento de onda e a velocidade de fase da onda [7]. O real campo eletromagnético da luz é obtido tomando a parte real de seu campo complexo.

Substituindo nas equações de Maxwell (C.4) obtemos as relações [57],

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B},\tag{C.6a}$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \vec{D},\tag{C.6b}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{H} = 0 \text{ e} \tag{C.6c}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{D} = 0. \tag{C.6d}$$

As duas ultimas equações, (C.6c) e (C.6d) implicam que os campos  $\vec{k}$ ,  $\vec{D}$  e  $\vec{H}$  são perpendiculares. No caso em que o meio material não é magnético,  $\vec{M}=0$ , o que resulta em  $\vec{B}=\mu_0\vec{H}$ . Assim, utilizando as equações (C.6a) e (C.6b), obtemos,

$$\vec{k} \times \frac{1}{\omega \mu_0} (\vec{k} \times \vec{E}) = -\omega \vec{D}.$$

Utilizando a relação de produto vetorial triplo<sup>2</sup>, obtemos,

$$k^2 \vec{E} - (\vec{k} \cdot \vec{E}) \vec{k} = \omega^2 \mu_0 \vec{D} \tag{C.7}$$

Podemos escrever o vetor deslocamento com uma notação de índices, sendo,

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j$$

com  $\varepsilon_{ij}$  é o tensor permissividade elétrica relativa escrito como,

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix}$$

na qual cada componente representa o valor da permissividade elétrica nas direções x, y e z [55, 97].

Utilizando essa nova notação podemos reescrever a equação (C.7) como [97],

$$k^2 E_i - (k_j E_j) k_i - \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j = 0,$$

$$\left(\frac{k^2}{\omega^2 \mu_0 \varepsilon_0}\right) E_i - \left(\frac{k_j}{\omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}\right) E_j \left(\frac{k_i}{\omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}\right) - \varepsilon_{ij} E_j = 0,$$

na qual,

$$N^2 = \left(\frac{k^2}{\omega^2 \mu_0 \varepsilon_0}\right), \ N_i = \left(\frac{k_i}{\omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}\right) \ \mathrm{e} \ N_j = \left(\frac{k_j}{\omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}\right),$$

obtendo finalmente [57],

$$(N^2 \delta_{ij} - N_i N_j - \varepsilon_{ij}) E_j = 0.$$
 (C.8)

Note que,  $N^2 E_i = N^2 \delta_{ij} E_j$ .

O vetor  $\vec{N} = \vec{k}/\omega\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}$  é o vetor índice de refração e seu módulo é o índice de refração de uma determinada onda em um determinado meio. Note que  $\vec{N}$  tem a mesma direção de propagação da onda  $\vec{k}$  e seu módulo é inversamente proporcional à velocidade de fase v da onda propagando no meio. Como  $k = \omega/v$  e  $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$  é a velocidade da luz no vácuo, podemos escrever N = c/v [57].

A equação (C.8) nós dá a i-ésima equação de um sistema de três equações homogêneas. Esse sistema tem solução não trivial quando seu determinante é zero. Reescrevendo esse sistema em sua forma matricial, obtemos,

$$\begin{bmatrix} (N^2-N_xN_x-\varepsilon_x) & -N_xN_y & -N_xN_z \\ -N_yN_x & (N^2-N_yN_y-\varepsilon_y) & -N_yN_z \\ -N_zN_x & -N_zN_y & (N^2-N_zN_z-\varepsilon_z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Relação de produto vetorial triplo:  $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B}).$ 

Assim, calculando o determinante desse matriz e manipulando os termos obtemos a expressão conhecida como equação de Fresnel [57],

$$N^{2}\left(\varepsilon_{x}N_{x}^{2}+\varepsilon_{y}N_{y}^{2}+\varepsilon_{z}N_{z}^{2}\right)-\left[\varepsilon_{x}N_{x}^{2}\left(\varepsilon_{y}+\varepsilon_{z}\right)+\varepsilon_{y}N_{y}^{2}\left(\varepsilon_{x}+\varepsilon_{z}\right)+\varepsilon_{z}N_{z}^{2}\left(\varepsilon_{x}+\varepsilon_{y}\right)\right]+\varepsilon_{x}\varepsilon_{y}\varepsilon_{z}=0.$$

O tensor  $\varepsilon_{ij}$  é degenerado, possuindo dois autovalores iguais, isso se dá ao fato de que materiais uniaxiais possuem duas constantes de permissividade elétrica em direções perpendiculares.

#### C.2.2 Ondas Ordinárias e Extraordinárias

Vamos assumir que a luz se propaga na direção do eixo z e que os eixos x e y possuem a mesma constante,  $\varepsilon_{\perp}$ , representando a permissividade elétrica perpendicular ao eixo óptico. A constante de permissividade elétrica em z será chamada de  $\varepsilon_{\parallel}$ , representando a permissividade elétrica paralela ao eixo óptico. Desta maneira,

$$(N^{2} - \varepsilon_{\perp}) \left[ \varepsilon_{\parallel} N_{z}^{2} + \varepsilon_{\perp} \left( N_{x}^{2} + N_{y}^{2} \right) - \varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel} \right] = 0.$$
 (C.9)

A equação (C.9) possui duas raízes, uma esfera de raio  $N^2=\varepsilon_\perp$  e um elipsoide de revolução  $\frac{N_z^2}{\varepsilon_\perp}+\frac{N_x^2+N_y^2}{\varepsilon_\parallel}=1$ .

Essas duas superfícies se encontram em dois pontos, o eixo que conecta os conecta é o eixo óptico do nemático uniaxial. Existem duas ondas propagando no meio uniaxial, chamadas de Ondas Ordinária e Extraordinária. Para a primeira onda, o meio se comporta como um meio isotrópico com índice de refração  $n_o = \sqrt{\varepsilon_\perp}$ , devido à simetria esférica do índice de refração. Essa onda se propaga em todas as direções com velocidade  $v_o = c/n_o$ , com seu campo elétrico oscilando paralelamente ao plano xy, ou seja, perpendicularmente ao eixo óptico [7].

Para a segunda onda o índice de refração N depende da direção de propagação da onda extraordinária, por ter um formato elipsoidal. Ou seja, sua velocidade de propagação depende da direção na qual seu campo oscila perpendicularmente ao plano xy [7].

Vamos considerar que o eixo óptico forma um ângulo  $\theta$  com o vetor de onda k. Decompondo as componentes do vetor índice refração, temos,

$$N_z^2 = N^2 \cos^2 \theta$$
  $N_x^2 + N_y^2 = N^2 \sin^2 \theta$ .

Substituindo na solução elipsoidal obtemos,

$$\frac{1}{N(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_0^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad \text{ou} \quad N(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}},$$

com  $n_e = \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}$  sendo o índice de refração extraordinário [57]. Desse modo, a esfera de soluções de N pode estar dentro ou fora do elipsoide.

Se  $n_e < n_o$ , a esfera está fora do elipsoide, essa configuração caracteriza um nemático opticamente negativo, que são compostos normalmente por moléculas em formato de discos. Por outro lado, se  $n_e > n_o$ , a esfera está dentro do elipsoide [63], essa configuração caracteriza um nemático opticamente positivo, que são compostos normalmente por moléculas em formato alongado. Essas configurações podem ser observadas na Figura C.6.

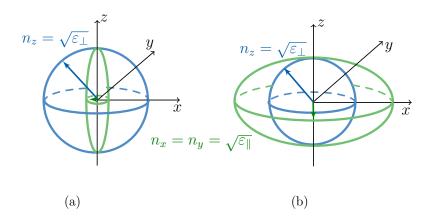


Figura C.6: Representação das superfícies do índices de refração (a) opticamente negativo e (b) opticamente positivo de uma estrutura cristalina uniaxial.

Se a luz se propaga na direção do eixo óptico, então  $n_o = n_e$ . A birrefringência  $(n_e - n_o)$  típica do CLs liotrópicos é da ordem de 0,002 [98] enquanto que para os CLs termotrópicos é da ordem de 0,2 [55,99].

Após a passagem da luz pelo material birrefringente, as ondas extraordinárias e ordinárias se combinam novamente. Elas apresentam as mesmas propriedades físicas, mas devido à diferença de velocidade ao passar pelo meio, há uma diferença de fase que pode ser calculada da seguinte maneira [100],

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \left( N(\theta) - n_o \right) = \frac{2\pi d}{\lambda} \left( \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_o \right),$$

sendo d a espessura do meio e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz no vácuo (por se tratar de uma luz branca, há a junção de diversos comprimentos de onda, para cada um tem-se um tempo diferente).

Se o ângulo do diretor for variável no percurso, a diferença de fase é obtida a partir de,

$$\delta = \int_0^d \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_o \right) dz.$$

Experimentalmente, a técnica consiste em passar um feixe de luz branca através de um polarizador linear, passando depois pela amostra de CL confinado, depois por um analisador sendo captada logo em seguida por um sensor. A imagem observada após o processo experimental descrita está na Figura C.7.

Computacionalmente falando, a simulação da luz polarizada pode ser feita a partir dos parâmetros de Stokes e das Matrizes de Müller, que serão discutidos nas próximas secções.

### C.3 Parâmetro de Stokes

Os parâmetros de Stokes são um conjunto de valores que descrevem a polarização de uma onda eletromagnética [94]. Essa polarização é dada pelo vetor quadridimensional de Stokes, (C.10). Os parâmetros foram introduzidos pelo físico e matemático irlandês

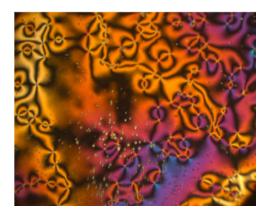


Figura C.7: Foto de uma gota do CL 5CB na transição isotrópica-nemática. O tamanho da imagem é  $520 \times 390 \ \mu\text{m}^2$ . Figura retirada da referência [7].

George Gabriel Stokes (1819-1903) [101].

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} . \tag{C.10}$$

Imagine que uma luz não polarizada passa por um filtro, havendo quatro possibilidades de polarização. A primeira delas é um polarizador isotrópico, que deixa passar a luz em todas as direções igualmente. A segunda e a terceira são filtros polarizados linearmente com eixos de transmissão horizontais e com  $45^{\circ}$  em relação ao eixo x. O último filtro é polarizado circularmente. A luz quando passa por cada um desses filtros é transmitida com as intensidades  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  respectivamente [94]. Os parâmetros de Stokes são definidos em relação à intensidade da luz, sendo,

$$S_0 = 2I_0,$$
  
 $S_1 = 2I_1 - 2I_0,$   
 $S_2 = 2I_2 - 2I_0,$  e  
 $S_3 = 2I_3 - 2I_0.$ 

O primeiro parâmetro de Stokes  $S_0$  descreve a intensidade total de um feixe óptico, sendo apenas a intensidade da luz incidente. O segundo parâmetro  $S_1$  indica a polarização horizontal  $(S_1 > 0)$  ou vertical  $(S_1 < 0)$ . O terceiro,  $S_2$ , descreve a polarização linear com um ângulo de  $\pm 45^{\circ}$   $(S_2 > 0$  e  $S_2 < 0$  respectivamente). Finalmente  $S_3$  descreve o estado de uma luz polarizada circularmente para a direita  $(S_3 > 0)$  ou para a esquerda  $(S_3 < 0)$  [102].

Quando falamos de polarização da luz, pensamos na decomposição do campo eletromagnético. Com essa ideia, podemos escrever os parâmetros de Stokes em função da equação de onda da luz. Vamos tomar como base a expressão para a luz monocromática [103],

$$\vec{E}_{x}(t) = E_{0x}(t) \cos \left[ (kz - \omega t) + \xi_{x}(t) \right] \hat{i} \text{ e}$$

$$\vec{E}_{y}(t) = E_{0y}(t) \cos \left[ (kz - \omega t) + \xi_{y}(t) \right] \hat{j},$$

sendo,  $\vec{E} = \vec{E}_x(t) + \vec{E}_y(t)$  e  $\vec{E}_x(t)$  e  $\vec{E}_y(t)$  ortogonais.

Para encontrar o vetor de Stokes em termos das amplitudes do campo elétrico iremos precisar encontrar  $\langle \cos(x) \rangle$ ,  $\langle \cos^2(x) \rangle$ ,  $\langle \sin(x) \rangle$ ,  $\langle \sin^2(x) \rangle$ ,  $\cos(a+b)\cos(a+c)$  e  $\cos(a+b)\sin(a+c)$ .

Em um período T a média do  $\cos^2(x)$  é:

e do  $sen^2(x)$ :

$$\bullet \langle \sin^2(x) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(x) \, dx = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{2} (1 - \cos(2x)) \, dx 
= \frac{1}{T} \left( \frac{x}{2} - \frac{1}{4} \sin(2x) \right) \Big|_0^T = \frac{1}{2}$$
(C.12)

Igualmente para cos(x) e sen(x),

$$\bullet \langle \cos(x) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \cos(x) \, dx = \frac{1}{T} \left( \sin(x) \right) \Big|_0^T = 0 \text{ e}$$
 (C.13)

$$\bullet \langle \operatorname{sen}(x) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \operatorname{sen}(x) \, dx = \frac{1}{T} \left( -\cos(x) \right) \Big|_0^T = \frac{1}{T} (-1 + 1) = 0 \tag{C.14}$$

Considere o produto  $\cos(a+b)\cos(a+c)$  e que

$$\cos(x) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

para obter:

De forma semelhante para o produto  $\cos(a+b)\sin(a+c)$ , consideramos que

$$\operatorname{sen}(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

para obter:

Dessa forma termos todas as informações necessárias para encontrar o vetor de Stokes. Vamos analisar a primeira situação, na qual a luz natural incide em um polarizador isotrópico. Pela equação (C.1), temos que a intensidade de luz incidente é:

$$I = \frac{c\varepsilon_0}{2} \langle E^2(t) \rangle = \frac{c\varepsilon_0}{2} \langle E_{0x}^2(t) \cos^2[(kz - \omega t) + \xi_x(t)] + E_{0y}^2(t) \cos^2[(kz - \omega t) + \xi_y(t)] \rangle.$$

As amplitudes  $E_{0x}$  e  $E_{0y}$  e as diferenças de fase  $\xi_x$  e  $\xi_y$  da luz natural variam muito lentamente no tempo se comparado com  $(kz - \omega t)$ . Assim, podemos considerar que:

$$\langle E_{0\zeta}^2(t)\cos^2[(kz-\omega t)+\xi_{\zeta}(t)]\rangle = \langle E_{0\zeta}^2(t)\rangle\langle\cos^2[(kz-\omega t)+\xi_{\zeta}]\rangle,$$

 $\operatorname{com} \zeta \operatorname{sendo} x \operatorname{ou} y.$ 

Sabendo ainda que a média de cos(x) é 1/2, obtemos que:

$$I = \frac{c\varepsilon_0}{4} \left( \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \right).$$

Quando a luz atravessa o polarizador isotrópico apenas metade de sua intensidade (equação (C.3)) é transmitida, de forma que  $I = 2I_0 = S_0$ , podemos concluir então que:

$$I_0 = \frac{c\varepsilon_0}{8} \left( \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \right) e$$

$$S_0 = \frac{c\varepsilon_0}{4} \left( \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \right).$$

Agora vamos assumir que a luz natural incidi em um polarizador linear horizontal. O campo elétrico resultante  $\vec{E_1}$  será apenar a componente x do campo elétrico incidente:

$$\vec{E}_1(t) = E_{0x}(t)\cos[(kz - \omega t) + \xi_x]\hat{\imath}.$$

Consequentemente a intensidade da luz emergente do polarizador em questão é:

$$I_1 = \frac{c\varepsilon_0}{2} \langle E_{0x}^2 \rangle \langle \cos^2[(kz - \omega t) + \xi_x] \rangle = \frac{c\varepsilon_0}{4} \langle E_{0x}^2 \rangle.$$

Com isso temos que o parâmetro de Stokes  $S_1$  é

$$S_1 = 2I_1 - 2I_0 = \frac{c\varepsilon_0}{2} \langle E_{0x}^2 \rangle - \frac{c\varepsilon_0}{4} \left( \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \right),$$

$$S_1 = \frac{c\varepsilon_0}{4} \left( \langle E_{0x}^2 \rangle - \langle E_{0y}^2 \rangle \right).$$

O terceiro polarizador é um polarizador com eixo de transmissão fazendo um ângulo de  $+45^{\circ}$  com o eixo x. Assim, o campo elétrico da onda transmitida é dado por:

$$\vec{E}_{2}(t) = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) E_{0x}(t) \cos[(kz - \omega t) + \xi_{x}]\hat{\imath} + \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) E_{0y}(t) \cos[(kz - \omega t) + \xi_{y}]\hat{\jmath}$$
$$\vec{E}_{2}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} E_{0x}(t) \cos[(kz - \omega t) + \xi_{x}]\hat{\imath} + \frac{1}{\sqrt{2}} E_{0y}(t) \cos[(kz - \omega t) + \xi_{y}]\hat{\jmath}.$$

Com o mesmo procedimento realizado para os outros parâmetros, obtemos que a intensidade da luz transmitida  $\acute{\mathrm{e}}$ 

$$I_{2} = \frac{c\varepsilon_{0}}{2} \left\langle \frac{1}{2} \left( E_{0x}^{2}(t) \cos^{2}[(kz - \omega t) + \xi_{x}(t)] + E_{0y}^{2}(t) \cos^{2}[(kz - \omega t) + \xi_{y}(t)] + 2E_{0x}E_{0y}\cos[(kz - \omega t) + \xi_{x}(t)]\cos[(kz - \omega t) + \xi_{y}(t)] \right) \right\rangle.$$

Pela equação (C.15) concluímos que:

$$\cos[(kz - \omega t) + \xi_x(t)] \cos[(kz - \omega t) + \xi_y(t)] = \frac{1}{2} \cos[2(kz - \omega t) + \xi_x + \xi_y] + \frac{1}{2} \cos[\xi_y - \xi_x].$$
(C.17)

O valor médio do primeiro termo dessa relação é nulo, pois o valor médio do cosseno em um período é zero (equação (C.13)). O valor médio do segundo termo não é zero pois  $\xi_x$  e  $\xi_y$  variam lentamente fazendo com que, se  $\xi = \xi_y - \xi_x$ ,  $\cos(\xi)$  seja constante. Além disso, o valor médio de uma constante é a própria constante.

Assim, conclui-se que a intensidade transmitida pelo terceiro polarizador é

$$I_{2} = \frac{c\varepsilon_{0}}{4} \Big( \langle E_{0x}^{2} \rangle \langle \cos^{2}[(kz - \omega t) - \xi_{x}] \rangle + \langle E_{0y}^{2} \rangle \langle \cos^{2}[(kz - \omega t) - \xi_{y}] \rangle + \frac{1}{2} \langle E_{0x} E_{0y} \cos(\xi) \rangle \Big).$$

Lembrando que a média do cosseno ao quadrado é 1/2 (equação (C.11)), obtemos finalmente que:

$$I_2 = \frac{c\varepsilon_0}{8} \left[ \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle + \langle E_{0x} E_{0y} \cos(\xi) \rangle \right].$$

Consequentemente o parâmetro  $S_2 = 2I_2 - 2I_0$  é

$$S_0 = \frac{c\varepsilon_0}{4} \left[ \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle + \langle E_{0x} E_{0y} \cos(\xi) \rangle - \langle E_{0x}^2 \rangle \langle E_{0y}^2 \rangle \right],$$

$$S_2 = \frac{c\varepsilon_0}{4} \left( \langle E_{0x} E_{0y} \cos(\xi) \rangle \right).$$

A onda transmitida pelo polarizador circular toma para si a polarização do elemento óptico e passa ter uma polarização circular, com campo elétrico transmitido:

$$\vec{E}(t) = E_{0x}(t)\cos[(kz - \omega t) + \xi_x(t)]\,\hat{\imath} + E_{0y}(t)\sin[(kz - \omega t) + \xi_y(t)]\,\hat{\jmath}.$$

De forma muito semelhante e utilizando as relações (C.11), (C.12), (C.14), e (C.16), assumindo ainda que  $E_{0x}$  e  $E_{0y}$  e as diferenças de fase  $\xi_x$  e  $\xi_y$  variam muito lentamente em comparação com  $(kz - \omega t)$ , obtemos que a intensidade da luz transmitida pelo terceiro polarizador  $I_3$  é,

$$I_3 = \frac{c\varepsilon_0}{8} \left[ \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle + \langle E_{0x} E_{0y} \operatorname{sen}(\xi) \rangle \right].$$

Logo o último parâmetro de Stokes é dado por:

$$S_3 = \frac{c\varepsilon_0}{4} \left( \langle E_{0x} E_{0y} \operatorname{sen}(\xi) \rangle \right).$$

Para uma luz não polarizada  $\langle E_{0x} \rangle = \langle E_{0y} \rangle$ , isso implica que que  $S_0$  é diferente de zero mas  $S_1 = S_2 = S_3 = 0$ . Desta forma é comum normalizar os parâmetros de Stokes dividindo todos os termos por  $S_0$  [94]. Assim, obtemos,

$$S_0 = \left\langle E_{0x}^2 \right\rangle + \left\langle E_{0y}^2 \right\rangle, \tag{C.18a}$$

$$S_1 = \left\langle E_{0x}^2 \right\rangle - \left\langle E_{0y}^2 \right\rangle, \tag{C.18b}$$

$$S_2 = \langle 2E_{0x}E_{0y}\cos\xi\rangle \quad \text{e} \tag{C.18c}$$

$$S_3 = \langle 2E_{0x}E_{0y}\sin\xi\rangle, \qquad (C.18d)$$

na qual  $\xi = \xi_y - \xi_x$ .

Note que para uma luz completamente polarizada,  $S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ . Para uma luz parcialmente polarizada deve-se levar em conta o grau de polarização descrito por [94],

$$V = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}.$$
(C.19)

Isso pode ser utilizado para descrever o feixe parcialmente polarizado em termos de um feixe completamente polarizado e um complementante não polarizado [63],

$$\begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = (1 - V) \begin{bmatrix} S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} VS_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_1 \end{bmatrix}.$$
(C.20)

A combinação dos parâmetros de Stokes nos dão os tipos de polarizações da luz. O primeiro parâmetro de Stokes  $S_0$  descreve a intensidade total de um feixe óptico, sendo apenas o dobro da intensidade da luz incidente. O segundo parâmetro  $S_1$  indica a polarização horizontal  $(S_1 > 0)$  ou vertical  $(S_1 < 0)$ . O terceiro,  $S_2$ , descreve a polarização linear com um ângulo de  $\pm 45^{\circ}$  ( $S_2 > 0$  e  $S_2 < 0$  respectivamente). Por último  $S_3$  descreve o estado de uma luz polarizada circularmente para a direita  $(S_3 > 0)$  ou para a esquerda  $(S_3 < 0)$  [102].

Vamos calcular alguns exemplos do vetor de Stokes para diferentes polarizações. A primeira delas será a polarização linear horizontal (LHP-  $Linear\ Horizontal\ Polarization$ ). Nesse caso o campo elétrico da luz polarizada tem apenas a componente x, de modo que,

$$\begin{split} S_0^{\text{LHP}} &= \left\langle E_{0x}^2 \right\rangle, \\ S_1^{\text{LHP}} &= \left\langle E_{0x}^2 \right\rangle, \\ S_2^{\text{LHP}} &= 0 \text{ e} \\ S_3^{\text{LHP}} &= 0. \end{split}$$

Para a polarização linear vertical (LVP- Linear Vertical Polarization), o campo elétrico tem componente apenas em  $\hat{\jmath}$ , assim, de forma muito semelhante ao LHP, obtemos,

$$S_0^{\text{LVP}} = \left\langle E_{0y}^2 \right\rangle,$$

$$S_1^{\text{LVP}} = \left\langle E_{0y}^2 \right\rangle,$$

$$S_2^{\text{LVP}} = 0 \text{ e}$$

$$S_3^{\text{LVP}} = 0.$$

Para as polarizações lineares com ângulo de  $\pm 45^{\circ}$  (L $\pm 45^{\circ}$ P- Linear  $\pm 45^{\circ}$  Polarization), na qual as amplitudes do campo elétrico são  $E_{0x}=\pm E_{0y}=E_0/\sqrt{2}$ , com os sinais positivo e negativo representando respectivamente a L+45°P e a L-45°P, os parâmetros de Stokes são dados por:

$$\begin{split} S_0^{\text{L}\pm45^{\circ}\text{P}} &= \frac{1}{2} \left\langle E_0^2 \right\rangle + \left\langle E_0^2 \right\rangle = \left\langle E_0^2 \right\rangle, \\ S_1^{\text{L}\pm45^{\circ}\text{P}} &= \frac{1}{2} \left\langle E_0^2 \right\rangle - \left\langle E_0^2 \right\rangle = \left\langle E_0^2 \right\rangle - \left\langle E_0^2 \right\rangle = 0, \\ S_2^{\text{L}\pm45^{\circ}\text{P}} &= \pm \left\langle E_0 E_0 \cos \left( 0 \right) \right\rangle = \pm \left\langle E_0^2 \right\rangle \text{ e} \\ S_3^{\text{L}\pm45^{\circ}\text{P}} &= \pm \left\langle E_0 E_0 \sin \left( 0 \right) \right\rangle = 0. \end{split}$$

lembrando que no caso da polarização linear as amplitudes da onda então em fase, ou seja,  $\xi=0.$ 

No caso das polarizações circulares (CP- Circular Polarization) para a direita (RCP-Right Circular Polarization) e para a esquerda (LCP- Left Circular Polarization), as amplitudes do campo elétrico nas direções  $\hat{\imath}$  e  $\hat{\jmath}$  tem o mesmo módulo  $E_0$ . Além disso,  $E_{0x}=\pm E_{0y}$ , na qual o sinal positivo representa a RCP e o sinal negativo representa a LCP. No caso da polarização circular  $\xi=\pi/2$ , como discutido na Secção C.3. Assim, os parâmetros de Stokes são:

$$S_0^{\text{CP}} = \left\langle E_0^2 \right\rangle + \left\langle E_0^2 \right\rangle = 2 \left\langle E_0^2 \right\rangle,$$

$$S_1^{\text{CP}} = \left\langle E_0^2 \right\rangle - \left\langle E_0^2 \right\rangle = \left\langle E_0^2 \right\rangle - \left\langle E_0^2 \right\rangle = 0,$$

$$S_2^{\text{CP}} = \pm \left\langle 2E_0 E_0 \cos\left(\frac{\pi}{2}\right)\right\rangle = 0 \text{ e}$$

$$S_3^{\text{CP}} = \pm \left\langle 2E_0 E_0 \sin\left(\frac{\pi}{2}\right)\right\rangle = \pm 2 \left\langle E_0^2 \right\rangle.$$

Normalizando os parâmetros de Stokes por seus respectivos  $S_0$ , obtemos os vetores de Stokes para cada uma dessas polarizações dados por:

$$\vec{S}_{\text{LHP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \vec{S}_{\text{L+45}^{\circ}\text{P}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ +1 \\ 0 \end{bmatrix} \vec{S}_{\text{RCP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ +1 \end{bmatrix}$$
$$\vec{S}_{\text{LVP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \vec{S}_{\text{L-45}^{\circ}\text{P}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \vec{S}_{\text{LCP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$

A Figura C.8 mostra um desenho esquemático de alguns tipos de polarização e seus respectivos vetores de Stokes [94].

O efeito de um sistema óptico, como os cristais líquidos, na polarização da luz pode ser descrito construindo o vetor de Stokes para a luz incidente e aplicando os cálculos de Müller para obter o vetor de Stokes da onda saindo do sistema. Esse processo será descrito na próxima secção.

### C.4 Matrizes de Müller

As matrizes de Müller foram desenvolvidas em 1943 por Hans Müller (1900-1965), físico e professor do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT). As matrizes de Mueller representam os efeitos que certo material pode ter em um feixe de luz descrito pelo vetor de Stokes.

Assumindo que o feixe incidente é caracterizado pelo vetor  $\vec{S}$  e o feixe que sai da amostra é caracterizado pelo vetor  $\vec{S}'$ , podemos escrever,  $\vec{S}' = M \cdot \vec{S}$ , sendo M a matriz de Müller. Na forma matricial,

$$\begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}.$$

$$\vec{S}_{\text{LHP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \vec{S}_{\text{L+45}^{\circ}\text{P}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ +1 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \vec{S}_{\text{RCP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ +1 \end{bmatrix}$$

$$\vec{S}_{\text{LVP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \vec{S}_{\text{L-45}^{\circ}\text{P}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \vec{S}_{\text{LCP}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Figura C.8: Desenho esquemático de alguns tipos de polarização e seus respectivos vetores de Stokes. Sendo as polarizações do tipo: LHP-Linear horizontal; LVP - Linear vertical; L+45°P - Linear com ângulo de +45°; L-45°P - Linear com ângulo de -45°; RCP - Circular para direita; LCP - Circular para esquerda;

No contexto deste trabalho, um feixe de luz polarizado passa por uma amostra de CL. O feixe se propaga pela amostra interagindo com os diretores ao longo do caminho, tendo sua polarização alterada. Devido à diferença de caminho óptico dentro do material birrefringente, o feixe será dividido em dois feixes perpendiculares, um atrasado em relação ao outro. Por isso precisamos de um objeto que represente matematicamente esse efeito, chamado de retardador.

Primeiramente, vamos encontrar qual a Matriz de Müller correspondente à um polarizador linear. Vamos assumir que uma luz totalmente linear em  $\theta$ , com campo elétrico

$$\vec{E} = E_0 \cos(kz - \omega t)(\cos\theta \,\,\hat{\imath} + \sin\theta \,\,\hat{\jmath}),$$

passa por um polarizador linear.

O vetor de Stokes para a polarização linear pode ser facilmente encontrando por meio das relações da equação (C.18). O resultado normalizado por  $S_0$  é:

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

Matematicamente o polarizador linear pode ser escrito como o produto diádico de dois vetores de Stokes para a polarização linear,  $P(\theta)_{ij} = \mathcal{C}\left(\vec{S}(\theta_i) \otimes \vec{S}(\theta_j)\right)$ , sendo  $\mathcal{C}$  uma constante de normalização<sup>3</sup>. Desse modo,

$$P(\theta) \doteq \mathcal{C} \begin{bmatrix} 1 \\ \cos(2\theta) \\ \sin(2\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \end{bmatrix},$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>O produto diádico de dois tensores de dimensão n e m resulta em uma matriz de dimensão  $n \times m$ . Podemos dizer também que:  $\vec{u} \otimes \vec{v} = \vec{u} \vec{v}^{\mathsf{T}}$  ou  $(\vec{u} \otimes \vec{v})_{ij} = u_i v_j$ , com  $\vec{v}^{\mathsf{T}}$  sendo a transposta de  $\vec{v}$ .

$$P(\theta) \doteq \mathcal{C} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0\\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & 0\\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Para encontrar a constante de normalização vamos considerar que um feixe de luz  $\vec{S}(\theta_{in})$  passa pelo polarizador  $P(\theta)$  [59]. Matematicamente isso significa que

$$P(\theta)_{ij}S(\theta_{\rm in})_i = \mathcal{C}S(\theta_{\rm in})_iS(\theta)_iS(\theta)_j.$$

Note que,

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

sendo  $\Delta \theta = \theta_{\rm in} - \theta$ . Assim, obtemos que o feixe resultante  $S'(\theta_{out})_i$ ,

$$S'(\theta_{out})_j = P(\theta)_{ij} S(\theta_{in})_i = 2\mathcal{C}\cos^2(\Delta\theta) S(\theta)_j.$$

Comparando esse resultado com a Lei de Malus (equação (C.2)) concluímos que C = 1/2. Logo, a Matriz de Müller que representa um polarizador linear é dada por:

$$P(\theta)_{lin} \doteq \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0\\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \cos(2\theta) \sin(2\theta) & 0\\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta) \sin(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$
 (C.21)

Esse método pode ser utilizado para encontrar a Matriz de Müller para qualquer polarizador. Por exemplo, sabemos que o vetor de Stokes para uma polarização circular é dado por:

$$\vec{S}(\theta)_{circ} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \pm 1 \end{bmatrix}.$$

Fazendo novamente o produto diádico do vetor pela sua transposta obtemos a Matriz de Müller para um polarizador circular:

$$P(\theta)_{circ} \doteq \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \pm 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

É de grande interesse para esse trabalho encontrar também a Matriz de Müller para o retardador. Para isso, vamos assumir uma relação linear entre o feixe incidente, o retardador e o feixe resultante, sendo respectivamente de  $\vec{S}$ , M e  $\vec{S}'$ :  $\vec{S}' = M\vec{S}$ . Em notação matricial tem-se:

$$\vec{S}' \doteq \begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_0 m_{00} + S_1 m_{01} + S_2 m_{02} + S_3 m_{03} \\ S_0 m_{10} + S_1 m_{11} + S_2 m_{12} + S_3 m_{13} \\ S_0 m_{20} + S_1 m_{21} + S_2 m_{22} + S_3 m_{23} \\ S_0 m_{30} + S_1 m_{31} + S_2 m_{32} + S_3 m_{33} \end{bmatrix}$$
(C.22)

Supondo que a luz que entra no retardador é polarizada linearmente temos que:

$$\vec{E}_{\rm in} = E_{0x}\cos(kz - \omega t) \hat{\imath} + E_{0y}\cos(kz - \omega t + \xi) \hat{\jmath}.$$

Vamos escrever os versores da base do campo elétrico incidente em termos da base do campo elétrico resultante de forma que:  $\hat{\imath}' = \cos\theta \ \hat{\imath} + \sin\theta \ \hat{\jmath} \ e \ \hat{\jmath}' = -\sin\theta \ \hat{\imath} + \cos\theta \ \hat{\jmath}$ . Ou ainda:  $\hat{\imath} = \cos\theta \ \hat{\imath}' - \sin\theta \ \hat{\jmath}' \ e \ \hat{\jmath} = \sin\theta \ \hat{\imath}' + \cos\theta \ \hat{\jmath}'$ . Com isso podemos apenas adicionar diretamente os efeitos do retardador e depois voltar para a base original.

Desse modo, o campo elétrico da onda incidente pode ser reescrito como:

$$\vec{E}_{in} = [E_{0x}\cos(kz - \omega t)\cos\theta + E_{0y}\cos(kz - \omega t + \xi)\sin\theta] \hat{\imath}' + [-E_{0x}\cos(kz - \omega t)\sin\theta + E_{0y}\cos(kz - \omega t + \xi)\cos\theta] \hat{\jmath}'$$

O retardador causa um atraso de  $\delta$  na direção  $\hat{i}'$  entre o feixe incidente e o feixe resultante, de modo que,

$$\vec{E}_{\text{out}} = [E_{0x}\cos(kz - \omega t + \delta)\cos\theta + E_{0y}\cos(kz - \omega t + \xi + \delta)\sin\theta] \ \hat{\imath}' + [-E_{0x}\cos(kz - \omega t)\sin\theta + E_{0y}\cos(kz - \omega t + \xi)\cos\theta] \ \hat{\jmath}'$$

Vamos reescrever o campo elétrico resultante na base do feixe incidente. Separando as componentes e utilizando noções de trigonometria é possível obter:

$$E_{0x}^{\text{out}} = \left[ E_{0x} \left( \cos \delta \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \right) + E_{0y} \cos \theta \sin \theta \left( \cos(\xi - \delta) - \cos \xi \right) \right] \cos(kz - \omega t) + \left[ E_{0x} \cos^2 \theta \sin \delta + E_{0y} \cos \theta \sin \theta \left( -\sin(\xi - \delta) + \sin \xi \right) \right] \sin(kz - \omega t)$$

$$(C.23a)$$

$$E_{0y}^{\text{out}} = \left[ E_{0x} \cos \theta \sin \theta (\cos \delta - 1) + E_{0y} \left( \cos(\xi - \delta) \sin^2 \theta + \cos \xi \cos^2 \theta \right) \right] \cos(kz - \omega t) +$$

$$E_{0y}^{\text{out}} = \left[ E_{0x} \cos \theta \sin \theta (\cos \delta - 1) + E_{0y} \left( \cos(\xi - \delta) \sin^2 \theta + \cos \xi \cos^2 \theta \right) \right] \cos(kz - \omega t) + \left[ E_{0x} \cos \theta \sin \theta \sin \delta - E_{0y} \left( \sin(\xi - \delta) \sin^2 \theta + \sin \xi \cos^2 \theta \right) \right] \sin(kz - \omega t).$$
(C.23b)

com,  $\vec{E}_{\text{out}} = E_{0x}^{\text{out}} \hat{\imath} + E_{0y}^{\text{out}} \hat{\jmath}$ . Esse é o vetor campo elétrico para a onda resultante na base de  $\hat{\imath}$  e  $\hat{\jmath}$ . Por outro lado, esse campo também pode ser escrito de forma geral como:

$$\vec{E}_{\text{out}} = E'_{0x} \cos(kz - \omega t + \xi_x) \ \hat{\imath} + E'_{0y} \cos(kz - \omega t + \xi_y) \ \hat{\jmath}.$$

Ou ainda, utilizando as propriedades de arco duplo,

$$E_{0x}^{\text{out}} = E_{0x}' \left[ \cos(kz - \omega t) \cos \xi_x - \sin(kz - \omega t) \sin \xi_x \right], \qquad (C.24a)$$

$$E_{0y}^{\text{out}} = E'_{0y} \left[ \cos(kz - \omega t) \cos \xi_y - \sin(kz - \omega t) \sin \xi_y \right]. \tag{C.24b}$$

Comparando as equações (C.23) e (C.24), concluímos que:

$$E'_{0x}\cos\xi_x = E_{0x}\left(\cos\delta\cos^2\theta + \sin^2\theta\right) + E_{0y}\cos\theta\sin\theta\left[\cos(\xi - \delta) - \cos\xi\right]$$
 (C.25a)

$$E'_{0x} \operatorname{sen} \xi_x = -E_{0x} \cos^2 \theta \operatorname{sen} \delta + E_{0y} \cos \theta \operatorname{sen} \theta \left[ \operatorname{sen}(\xi - \delta) - \operatorname{sen} \xi \right]$$
(C.25b)

$$E'_{0y}\cos\xi_x = E_{0x}\cos\theta\sin\theta(\cos\delta - 1) + E_{0y}\left[\cos(\xi - \delta)\sin^2\theta + \cos\xi\cos^2\theta\right]$$
 (C.25c)

$$E'_{0y} \operatorname{sen} \xi_x = -E_{0x} \cos \theta \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \delta + E_{0y} \left[ \operatorname{sen}(\xi - \delta) \operatorname{sen}^2 \theta + \operatorname{sen} \xi \cos^2 \theta \right].$$
 (C.25d)

Para encontrar os parâmetros de Stokes temos:

$$S'_{0} = \langle E'_{0x}^{2} + E'_{0y}^{2} \rangle$$

$$S'_{1} = \langle E'_{0x}^{2} - E'_{0y}^{2} \rangle$$

$$S'_{2} = \langle 2E'_{0x}E'_{0y}\cos\xi' \rangle = 2\langle E'_{0x}\cos\xi_{x}E'_{0y}\cos\xi_{y} + E'_{0x}\sin\xi_{x}E'_{0y}\sin\xi_{y} \rangle$$

$$S'_{3} = \langle 2E'_{0x}E'_{0y}\sin\xi' \rangle = 2\langle E'_{0x}\cos\xi_{x}E'_{0y}\sin\xi_{y} - E'_{0x}\sin\xi_{x}E'_{0y}\cos\xi_{y} \rangle$$

com  $\xi' = \xi_y - \xi_x$ . Então, utilizando as equações (C.25), é possível obter que:

• 
$$E'_{0x}^2 = \frac{E_{0x}^2}{2} \left[ 1 + \cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta \right] + \frac{E_{0y}^2}{2} \sin^2(2\theta) (1 - \cos \delta) + E_{0x} E_{0y} \sin(2\theta) \left[ \sin \xi \sin \delta + \cos(2\theta) \cos \xi (1 - \cos \delta) \right]$$

• 
$$E'_{0x}^2 = \frac{E_{0x}^2}{2} \operatorname{sen}^2(2\theta)(1 - \cos \delta) + \frac{E_{0y}^2}{2} \left[ 1 + \cos^2(2\theta) + \operatorname{sen}^2(2\theta) \cos \delta \right] - E_{0x}E_{0y}\operatorname{sen}(2\theta) \left[ \operatorname{sen} \xi \operatorname{sen} \delta + \cos(2\theta) \cos \xi (1 - \cos \delta) \right]$$

• 
$$2E'_{0x}E'_{0y}\cos\xi' = \left(E^2_{0x} + E^2_{0y}\right)\sin(2\theta)\cos(2\theta)(1 - \cos\xi)$$
  
  $+ 2E_{0x}E_{0y}\cos\xi \left[\cos^2(2\theta)\cos\delta + \sin^2(2\theta)\right] - 2E_{0x}E_{0y}\sin\xi \left[\cos(2\theta)\sin\delta\right]$ 

• 
$$2E'_{0x}E'_{0y} \operatorname{sen} \xi = -\left(E^2_{0x} + E^2_{0y}\right) \left[\operatorname{sen}(2\theta) \operatorname{sen} \delta\right] + 2E_{0x}E_{0y} \cos \xi \left[\cos(2\theta) \operatorname{sen} \delta\right] + 2E_{0x}E_{0y} \operatorname{sen} \xi \cos \delta.$$

Com isso, os parâmetros de Stokes se resumem à

$$S'_{0} = S_{0},$$

$$S'_{1} = S_{1} \left[ \cos^{2}(2\theta) + \sin^{2}(2\theta) \cos \delta \right] + S_{2} \left[ \sin(2\theta) \cos(2\theta) (1 - \cos \delta) \right] + S_{3} \left[ \sin(2\theta) \sin \delta \right],$$

$$S'_{2} = S_{1} \left[ \sin(2\theta) \cos(2\theta) (1 - \cos \delta) \right] + S_{2} \left[ \cos^{2}(2\theta) \cos \delta + \sin^{2}(2\theta) \right] - S_{3} \left[ \cos(2\theta) \sin \delta \right],$$

$$S'_{3} = -S_{1} \left[ \sin(2\theta) \sin \delta \right] + S_{2} \left[ \cos(2\theta) \sin \delta \right] + S_{3} \cos \delta.$$

Comparando com a equação (C.22), concluímos que a Matriz de Müller para um retardador é:

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

(C.28)

na qual,

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda_e} n_o \left( \frac{n_e}{n_{e,r}} - 1 \right)$$
 e  $n_{e,r} = \sqrt{n_0^2 + (n_e^2 - n_o^2) \cos^2 \theta_r}$ .

sendo, d a espessura da amostra de CL,  $\lambda_e$  o comprimento de onda da luz incidente,  $n_o$  e  $n_e$  os índices de refração ordinário e extraordinário respectivamente,  $\theta_r$  o ângulo entre o feixe incidente e a molécula e  $\delta$  a diferença de fase entre o feixe ordinário e o extraordinário [81].

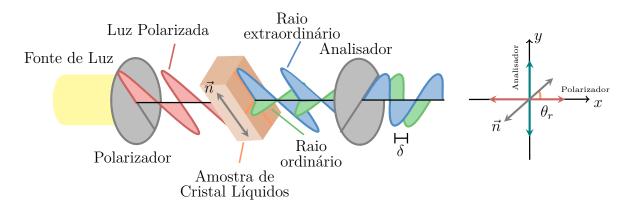


Figura C.9: Representação esquemática de uma fonte de luz branca propagando-se ao longo do eixo z e atravessando dois polarizadores cruzados com uma amostra de cristal líquido com espessura d. Note que  $\theta_r$  é o ângulo que o diretor faz com o eixo do polarizador. O vetor diretor  $\vec{n}$  muda no volume da amostra.

Após sair da amostra, a luz deve ser passada por um analisador, que nada mais é que um polarizador linear. O caminho total percorrido pela luz está descrito na Figura C.9.

Com isso, precisamos também descrever os polarizadores matematicamente. Se o eixo de transmissão do polarizador faz um ângulo  $\phi$  em relação ao eixo x, utilizando a equação (C.21), obtemos,

$$P_{\phi} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\phi) & \sin(2\phi) & 0\\ \cos(2\phi) & \cos^{2}(2\phi) & \sin(2\phi)\cos(2\phi) & 0\\ \sin(2\phi) & \sin(2\phi)\cos(2\phi) & \sin^{2}(2\phi) & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Portanto, a luz resultante após passar pelos polarizadores e pelo analisador pode ser escrita como [81],

$$\vec{S}' = P_{pol} \prod_r M_r P_{an} \vec{S}.$$

Como já discutido anteriormente, a primeira componente do vetor de Stokes,  $S_0$ , nós da a intensidade da luz. Ou seja, com essa equação podemos descobrir a intensidade da luz que atravessa o sistema em cada ponto da amostra. A imagem das texturas é construída através de cada pixel gerado. Esse método é de suma importância para analise das texturas das amostras de cristal líquido simuladas neste trabalho. O Capítulo 3 aprenta estudos computacionais de diversos potenciais de interação para os cristais líquidos.

## Apêndice D

## Métodos Computacionais

#### D.1 Uma breve história do Método de Monte Carlo

O Método de Monte Carlo é um método estatístico que, genericamente falando, proporciona a solução de um problema a partir de variáveis aleatórias. O método consiste em utilizar números aleatórios para realizar algum tipo de tarefa repetidas vezes, de modo que a média do resultado final converge para o comportamento real do sistema [104].

O método de Monte Carlo foi desenvolvido no final da década de 1940 pelo matemático polonês, Stanislaw Ulam (1909 - 1984), que trabalhou no projeto Manhattan. Depois da segunda guerra mundial, enquanto se recuperava de uma doença, Ulam jogava paciência para se distrair. Ele começou a pensar se teria um jeito de prever a probabilidade de vencer o jogo. Depois de passar muito tempo estimando o resultado por cálculos combinatórios, ele pensou que um método mais prático era simplesmente jogar várias vezes e contar o número de jogadas bem sucedidas [105].

Na época, Ulam trabalhava com o problema de difusão de nêutrons e imediatamente percebeu que esse método poderia ajudá-lo com seu problema. Em 1946 ele descreveu a ideia à John von Neumann (1903-1957), um matemático húngaro, que começou a pensar nos cálculos. Como o trabalho era secreto, eles precisaram de um codinome, então Nicholas Metropolis (1915-1999), físico estadunidense, colega de Neumann e Ulam, propôs de usarem o nome Monte Carlo, que se refere ao *Monte Carlo Casino* em Monaco [105]. O nome se encaixa perfeitamente pois tentativas e aleatoriedade são os parâmetros centrais do modelo, assim como são das máquinas caça-níqueis, dos dados e das roletas de um cassino. Nos anos de 1950 o método de Monte Carlo foi a principal ferramenta para desenvolver os trabalhos inicias da bomba de hidrogênio [106]. Hoje, o método é aplicado em diversas áreas, como na Física, Biologia, Medicina, Química, Estatística e etc.

Apesar do nome "Monte Carlo" ter sido inserido apenas em 1947, as amostras estocásticas  $^2$  eram conhecidas muito tempo antes do advento dos computadores. O naturalista, matemático e escritor francês Georges-Louis Leclerc (1707-1788), conde de Buffon, em 1777 encontrou que a probabilidade de uma agulha de comprimento L jogada em um plano com duas linhas paralelas de separação d>L atravessar uma das linhas é:

$$p = \frac{2L}{\pi d}.$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Paciência é um jogo de cartas para um jogador, ficou muito popular por causa de sua versão no sistema operacional da Microsoft, Windows.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Estocásticos: origem em eventos aleatórios.

Seu experimento foi jogar a agulha diversas vezes nesse plano e anotar quantas vezes ela ultrapassava uma das linhas [107].

Hoje em dia, realizar o experimento de Buffon, ou até mesmo algo muito mais complexo, é muito mais fácil e rápido. Basta utilizar um computador para realizar simulações.

#### D.2 Os números aleatórios

Para utilizar o método de Monte Carlo é necessário o uso de uma sequência de números aleatórios. Mas como é possível algo tão determinístico como o computador, entender e gerar números aleatórios?

A noção de aleatoriedade está fortemente ligada à dois conceitos: determinismo e não determinismo. O determinismo é regido por leis e regras no qual todo evento é consequência de uma causa e tem por definição: "negação do livre-arbítrio" [108]. Em contraste, o não determinismo diz que uma causa pode ter diversas consequências e nenhuma regra diz qual delas irá ocorrer, é imprevisível.

Essa aleatoriedade pode ter duas interpretações, sendo a primeira, a do filósofo présocrático Demócrito de Abdera (460 a.C. - 370 a.C.). Ele dizia que a aleatoriedade está ligada, na verdade, à falta de conhecimento da causa, e não por uma ausência da mesma. A aleatoriedade é determinística, mas não somos capazes de descrever o sistema ou encontrar uma causa [107].

A segunda interpretação vem de outro filósofo grego, Epicuro de Samos (341 a.C. - 271 a. C.). Sua interpretação de aleatoriedade está relacionada à falta de causa de determinados eventos e não à falta de conhecimento dessa causa [107]. É puramente não determinístico.

Para entender melhor os dois pontos de vista, vamos analisar o rolar de um dado. Cada face tem a mesma probabilidade de ser jogada e é difícil prever o resultado com precisão. Para Epicuro, os resultados são imprevisíveis por natureza. Para Demócrito essa imprevisibilidade está associada ao sistema ser muito complexo para nosso cérebro compreender (são muitas variáveis envolvidas como: velocidade, rotação, posição, etc), mas se soubéssemos todos os parâmetros seria possível prever o resultado.

A física utiliza constantemente modelos aleatórios para descrever e analisar processos físicos que não são necessariamente aleatórios, mas podem ser muito complicados para serem completamente analisados de forma determinística [107].

O computador não compreende a ideia de aleatoriedade de Epicuro, visto que as ações tomadas por ele são completamente determinísticas e calculadas.

Em 1949, Neummann propôs um método de calcular números pseudo-aleatórios utilizando uma sequência de números realmente aleatórios e o método do meio do quadrado (*Middle-square method*). Seu método foi fortemente criticado como cru, mas ele defendeu o método dizendo ser o mais rápido a sua disposição e quando dava errado era muito fácil de notar, podendo descartar a sequência, o que é muito melhor que outros métodos onde o erro pode ser sutil e difícil de ser detectado [109].

Desde Neummann os métodos para gerar uma sequência números aleatórios melhoraram muito. Na biblioteca GSL (GNU Scientific Library) tem-se uma função capaz de gerar uma sequência de números pseudo-aleatórios [110]. A função recebe um parâmetro, conhecido como semente para gerar essa sequência de números. Sempre que a mesma semente for utilizada para rodar o programa, a mesma sequência será gerada (por isso o "pseudo"). Essa sequência de números respeita todas as propriedades estatísticas de um número aleatório. Essa biblioteca foi utilizada nas simulações de Monte Carlo deste trabalho.

Os números pseudo-aleatórios, por causa do nome, podem aparentar serem um problema, mas na verdade são uma vantagem. Por exemplo: suponha que utilizamos essa biblioteca para gerar as condições iniciais de uma simulação de um sistema caótico<sup>3</sup>, após iniciado e finalizado o programa, obtemos um resultado. Então, decidimos acrescentar outro parâmetro ao problema a fim de encontrar quais as mudanças que esse parâmetro gera no resultado final. Se utilizarmos a mesma semente para gerar as condições iniciais podemos comparar os resultados obtidos antes e depois da inserção do parâmetro. As condições iniciais vão continuar respeitando as propriedades de números aleatórios.

### D.3 Modelo de Ising

### D.3.1 Transição Ferro-Paramagnética

Um exemplo muito importante e muito conveniente para o contexto, é o uso do algoritimo de Monte Carlo para explicar a transição de fase de materiais Ferromagnéticos para Paramagnéticos.

A magnetização de um material ocorre devido a pequenas espiras de correntes em seu interior, as quais são geradas pela movimentação dos elétrons nos átomos do constituinte. Essas pequenas espiras podem ser tratadas como pequenos dipolos magnéticos orientados aleatoriamente pelo material. Normalmente, esses dipolos se cancelam gerando uma magnetização nula. Quando aplicamos um campo externo no material, esses pequenos dipolos tendem a ser alterados de alguma forma, dependendo do tipo do material [73].

Por exemplo, materiais diamagnéticos, quando expostos a um campo magnético externo, tem seus dipolos aumentados levemente na direção oposta à aplicação desse campo. Esse fenômeno está presente em todos os materiais, inclusive em materiais com outros efeitos magnéticos, como o paramagnetismo e o ferromagnetismo. Os efeitos diamagnéticos são muito mais fracos que os outros efeitos magnéticos que um material pode apresentar. Desse modo, normalmente só podemos observar o diamagnetismo em materiais que apresentam número par de elétrons, na qual o paramagnetismo é ausente [73].

O paramagnetismo acontece normalmente em materiais com um número ímpar de elétrons. Os elétrons (por causa do spin) tendem a se emparelhar aos pares (de acordo com o princípio de exclusão de Pauli). Se o átomo tem um número ímpar de elétrons, o último elétron ficará desemparelhado. Esse elétron é responsável por uma magnetização resultante do átomo. Normalmente, a orientação dos elétrons é aleatória no material, o que acaba resultando em uma magnetização total nula, assim como no caso do diamagnetismo. Quando aplicamos um campo magnético externo no material, induzimos os momentos de dipolos, gerados pelos spins desemparelhados, a se orientarem em direção oposta ao campo externo, gerando uma magnetização resultante. Quando o campo externo é desligado, os dipolos voltam a se orientar aleatoriamente e perdem a magnetização resultante [73].

Os materiais ferromagnéticos são completamente diferentes. Os *spins* desemparelhados tendem a se orientar na mesma direção do vizinho. Desse modo, se um material ferromagnético for olhado bem de perto, será observado que os *spins* apontam todos numa mesma direção. As regiões nas quais isso acontece são chamadas de sítios ou domínios. No geral, o material tem diversos sítios com orientação aleatória e, novamente, o material não tem magnetização resultante. A principal diferença é que quando aplicamos um campo

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Os sistemas caóticos são completamente sensíveis às condições iniciais, de forma que ligeiras modificações nelas podem gerar resultados completamente diferentes. Um exemplo de sistema caótico é o clima, por isso é tão complicado prever as mudanças climáticas em um longo intervalo de tempo.

magnético externo forte, será preferível que esses *spins* se aliem em direção ao campo, quebrando os sítios e gerando uma magnetização resultante. Entretanto, foi dito que os *spins* dos materiais ferromagnéticos, tem uma preferência em ficarem todos alinhados, assim, mesmo após desligar o campo, a magnetização do material continua existindo [73].

Quando o material ferromagnético é sujeito às flutuações térmicas, os *spins* começam a se agitar. Essa agitação térmica começa a competir com o ordenamento do material, de modo que, quando a temperatura fica muito alta, os *spins* perdem o alinhamento, tornando o material paramagnético, perdendo a magnetização. Essa mudança é caracterizada como uma transição de fase e pode ser simulada utilizando a mecânica estatística e o método de Monte Carlo [53].

Com a mecânica estatística, foi criado um modelo, o qual hoje recebe o nome de "Modelo de Ising", em homenagem à Ernst Ising (1900-1998), físico alemão, que, em 1925, resolveu o problema em uma dimensão. O modelo foi criado para obter uma teoria microscópica dessa transição de fase sofrida por materiais ferromagnéticos. Esse modelo utiliza interações magnéticas simples de curto alcance (entre seus vizinhos mais próximos) no material [53].

Podemos imaginar o material magnetizado como uma rede de *spins* orientados aleatoriamente. A evolução do sistema será dada pela interação dos vizinhos mais próximos de cada *spin*. Uma ilustração da configuração do sistema e dos vizinhos mais próximos pode ser vista na Figura D.1.

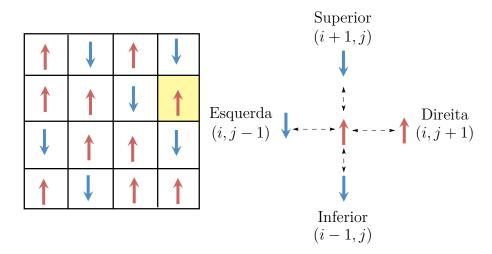


Figura D.1: Representação de uma rede aleatória, de tamanho  $L \times L$ , com L = 4, de spins up e down e dos vizinhos mais próximos de um spin na borda da rede (com o fundo em um tom amarelado).

Para simplificar o sistema, foi utilizada condição periódica de contorno, assim, os *spins* de cada borda interagem com os *spins* da borda oposta. Para uma rede bidimensional, essa condição gera um toroide (tridimensional) (Figura D.2).

### D.3.2 O Modelo de Ising na Mecânica Estatística

O modelo de Ising define a Hamiltoniana do sistema, sem aplicação de um campo externo como,

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j,$$

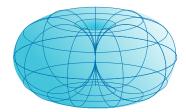


Figura D.2: Ilustração de um toroide tridimensional que representa uma rede bidimensional com condições periódicas de contorno.

em que  $\sigma_i$  representa os valores dos momentos de dipolo (spins) e podem assumir os valores  $\pm 1$  e  $\langle ij \rangle$  significa que a soma será feita somente sobre os vizinhos mais próximos [53].

A função de partição canônica do modelo é dada por,

$$Z_N = \sum_{\sigma_i} e^{-\beta \mathcal{H}}.$$
 (D.1)

A constante J nos diz a característica do material. Se J > 0 o material é ferromagnético, se J < 0, é anti-ferromagnético. Nesse trabalho, foi escolhido J = 1 e  $K_B = 1$  para simplificar o problema computacionalmente [111].

A magnetização em uma geração do sistema é simplesmente a diferença entre o número de  $spin\ up$  e  $spin\ down$ ,

$$M(\alpha) = N_{up}(\sigma) - N_{down}(\sigma).$$

O valor esperado de M é dado por,

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)} |M(\alpha)|,$$

sendo N o número de spins da rede. Note que precisamos calcular o módulo da magnetização em uma geração para obter uma magnetização correta. Esse fato será discutido mais adiante.

O valor esperado da energia pode ser calculado simplesmente por:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)} E(\alpha),$$

na qual  $E(\alpha)$  é a energia média após uma geração.

Na temperatura de transição de fase é esperada uma flutuação nessas quantidades. Podemos utilizar a capacidade térmica e a susceptibilidade magnética para marcar essa flutuação. Essas são definidas respectivamente como:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{K_P T^2},$$

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial T} = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{K_B T}.$$

Para realizar as simulações, foi utilizado o método de Monte Carlo. O método consiste em realizar a mesma ação diversas vezes de modo que, quanto mais vezes for feita a ação, mais perto do resultado a média irá convergir [111].

## D.3.3 O Modelo de Ising e o Método de Monte Carlo

Inicialmente cria-se uma rede aleatória de tamanho  $N^D$ , em que D é a dimensão do sistema. Cada ponto dessa rede irá receber um  $spin\ up$  ou um  $spin\ down$ . Em seguida, inicia-se a variação de temperatura do sistema. Se a rede foi iniciada com spins dispostos aleatoriamente, a temperatura deve iniciar alta e diminuir com o decorrer da simulação. Se for iniciada com todos os  $spins\ up$  ou todos down, a temperatura deve começar baixa e ir aumentando com o decorrer da simulação.

De acordo com o que foi discutido anteriormente, quanto mais alta for a temperatura, mais difícil é para os *spins* ficarem ordenados em seus sítios. A probabilidade de cada *spin* mudar seu valor, depende da função de partição (D.1), sendo,

$$P_{i \to j} = e^{-\Delta E/K_B T},\tag{D.2}$$

em que,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre da rede antes e depois do spin mudar sua configuração. Note que se a temperatura é baixa, o expoente é muito grande (negativamente) e a probabilidade é pequena. Assim, tomando uma sequência de número aleários, poucos desses números serão menor que essa probabilidade e poucas inversões serão aceitas. Em contraste, se a temperatura for alta, esse expoente é pequeno (negativamente) e a probabilidade é grande. Assim, é muito provável que um número aleatório possa ser menor que a probabilidade, fazendo várias inversões serem aceitas.

O início da simulação se da sorteando um ponto da rede e um número aleatório entre 0 e 1, então é verificado se esse número aleatório é menor que a probabilidade do spin virar (dada pela equação (D.2)), se for, a nova configuração da rede é aceita; se não, repetimos sorteando outro ponto da rede e outro número aleatório até que todos os pontos da rede sejam sorteados, caracterizando uma geração. O passo descrito é conhecido como Algoritmo de Metrópolis e deve ser repetido MCS vezes para completar o método de Monte Carlo. Além disso, após cada geração calculamos as variáveis observáveis ( $\langle M \rangle$ ,  $\langle E \rangle$ ,  $C_v$  e  $\chi_M$ ) para tomar a média no final da simulação. O método de Monte Carlo é repetido para cada valor de temperatura. O valor das constantes foram  $K_B = 1$ , J = 1,  $MCS = 1 \times 10^6$ ,  $NT = 1 \times 10^4$ , dT = 0.1, em que,  $K_B$  é a constante de Boltzmann, MCS é o número de passos de Monte Carlo e dT é a taxa de variação da temperatura.

Os resultados obtidos foram para uma rede em 2 dimensões,  $L \times L$ . Foi possível analisar a evolução do sistema com a temperatura. Alguns quadros para determinadas temperaturas se encontram na Figura D.3. É possível observar a transição de fase entre o ferromagnético e o paramagnético na temperatura  $T_c \cong 2,4$  para uma rede  $100 \times 100$ .

Na Figura D.3(a) podemos notar que na temperatura inicial T=1,0 o sistema permanece magnetizado, com os spins formando regiões com spin up e regiões com spin down, caracterizando a fase ferromagnética. Na Figura D.3(a) tem-se uma temperatura um pouco maior (nesse caso T=1,6). Conforme a temperatura vai aumentando os spins começam a inverter o valor e a magnetização vai diminuindo. As imagens das Figuras D.3(c), D.3(d) e D.3(e) mostram a evolução da rede perto da temperatura de transição de fase teórica,  $T_c \cong 2,269$ , as temperaturas em cada uma delas são respectivamente T=2,2, T=2,3 e T=2,4. Na Figura D.3(f), T=2,7, tem-se a configuração final do sistema, podemos observar os spins completamente aleatórios, caracterizando a perda da magnetização e consequentemente a fase paramagnética.

Com os dados obtidos pela simulação, foi possível plotar diversos gráficos da evolução dos observáveis em função da temperatura. Estes estão presentes nas Figuras D.4(a), D.4(b), D.5(a), D.5(b) e D.6.

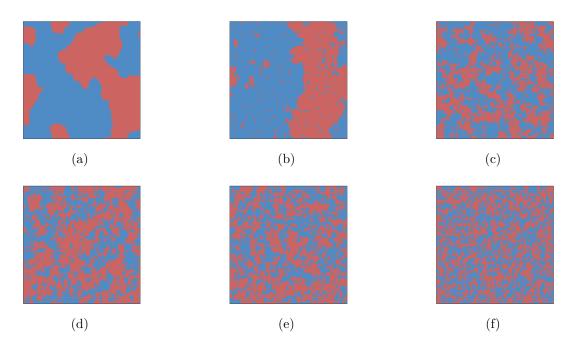


Figura D.3: Evolução do sistema para diferentes temperaturas, em azul são os spins down e em vermelho são os spins up. Em (a) tem-se a temperatura inicial T=1,0. Em (b) tem-se uma temperatura um pouco maior (nesse caso T=1,6). As imagens (c), (d) e (e) mostram a evolução da rede perto da temperatura de transição de fase teórica,  $T_c \cong 2,269$ , as temperaturas em cada uma delas são respectivamente T=2,2, T=2,3 e T=2,4. Em (f), T=2,7, tem-se a configuração final do sistema.

Na Figura D.4(a) podemos observar a dependência da magnetização com a temperatura. Nota-se que quanto maior a rede mais aparente é a transição de fase entre o ferromagnetismo e o paramagnetismo, pois mais evidente fica a perda de magnetização. Por esse gráfico podemos notar também que a magnetização sofre uma transição de fase de primeira ordem devido à mudança abrupta em seu valor.

Na Figura D.4(b) podemos ver a energia por spin em função da temperatura. É possível notar que a energia do sistema aumenta quanto mais alta for a temperatura. Isso está de acordo com o esperado, quanto mais alta for a temperatura, mais alta será a agitação térmica do sistema, e mais desordenada é a rede. Quando o sistema se encontra completamente ordenado, a energia tem o menor valor possível  $E/N = -2\sigma = -2$  [112].

É esperado que a capacidade térmica do material apresente uma divergência na transição de fase. A divergência da curva não é observada pois tratamos de uma rede finita, a qual possui limitações. Na Figura D.5(a) podemos observar que a curva, que representa a dependência da capacidade térmica com a temperatura, acentua-se cada vez mais, conforme o tamanho da rede aumenta. Por isso, é de se esperar que quanto maior o tamanho da rede, mais próximo desse comportamento é possível chegar. As condições periódicas de contorno ajudam a acentuar o ponto de divergência, mas o problema só poderia ser resolvido criando uma rede infinita [112].

Pelo gráfico da Figura D.5(a) e pela Tabela D.1 é possível perceber que a temperatura de transição de fase foi de  $T_c = 2,3$ . A temperatura prevista pela literatura é a Temperatura de Curie, a qual tem valor teórico  $T_c = 2,269$ .

Podemos observar pelo gráfico interno da Figura D.5(a) que para baixas temperaturas  $C_v$  é menor para redes maiores. Isso ocorre pois, a Capacidade Térmica é proporcional à

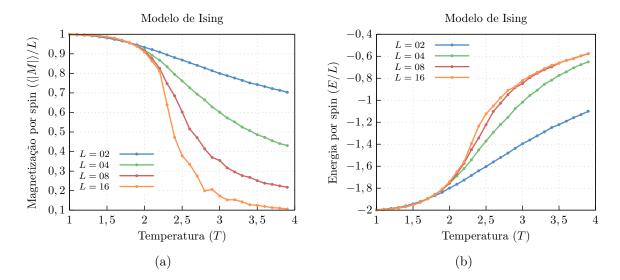


Figura D.4: (a) Variação da Magnetização absoluta  $\langle |M| \rangle$  por spin em função da Temperatura T para diversos tamanhos de redes bidimensionais  $L \times L$ . (b) Variação da Energia E por spin em função da Temperatura T para diversos tamanhos de redes bidimensionais  $L \times L$ .

variância da energia, que por sua vez, é proporcional à  $L^{-1/2}$ . Conforme a temperatura se aproxima da temperatura de transição de fase, a curva fica mais descontínua a medida que a rede aumenta, invertendo o comportamento.

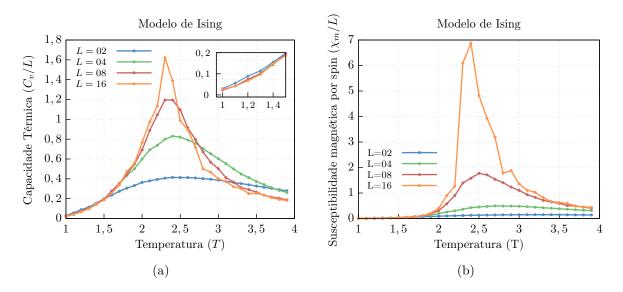


Figura D.5: (a) Variação da Capacidade Térmica  $C_v$  por spin em função da Temperatura T para diversos tamanhos de redes bidimensionais  $L \times L$ . (b) Variação da Susceptibilidade Magnética  $\chi_m$  por spin em função da Temperatura T para diversos tamanhos de redes bidimensionais  $L \times L$ .

Os dados obtidos na transição de fase pela simulação para  $C_v$ ,  $T_c$  e M se encontram na Tabela D.1.

A mesma análise pode ser feita para a susceptibilidade magnética da rede (Figura D.5(b) e Tabela D.1(b)), a qual deveria ter uma divergência na temperatura crítica. Conforme o

L	$C_v$	$T_c$	M
2	0,415	2,4	0,881
4	0,831	2,4	0,795
8	1,195	2,3	0,747
16	1,621	2,3	0,639

L	$\chi_m$	$T_c$	M
2	0,149	3,2	0,776
4	0,494	2,7	0,693
8	1,773	2,5	0,602
16	6,879	2,4	0,473

Tabela D.1: (a) Tabela com os valores obtidos por meio da simulação do modelo de Ising para  $C_v$ ,  $T_c$  e M na transição de fase para cada tamanho de rede. (b) Tabela com os valores obtidos por meio da simulação do Modelo de Ising para  $\chi_v$ ,  $T_c$  e M na transição de fase para cada tamanho de rede.

aumento do tamanho da rede, mais evidente fica o ponto de transição de fase [112]. Por esse resultado, obtemos uma temperatura de transição de fase de  $T_c = 2,4$ .

Os dados obtidos na transição de fase pela simulação para  $\chi_m$ ,  $T_c$  e M se encontram na Tabela D.1(a).

Abaixo da temperatura de Curie é esperado que o sistema torne-se estável, ou seja, que não haja grandes mudanças no sistema com pequenas variações de energia. Para analisar esse comportamento, foi plotado um gráfico da Magnetização em função dos passos de Monte Carlo para uma rede com L=2 e T=1,0, isto é, bem abaixo da temperatura de transição de fase. Entretanto, podemos observar pela Figura D.6 que mesmo em baixas temperaturas, tem-se uma mudança abrupta no valor da magnetização. Teoricamente, isso deveria ocorrer somente perto do ponto de transição de fase e não em temperaturas tão longe da transição. Essa flutuação ocorre pois, para redes pequenas, existe uma probabilidade finita para que esse tipo de comportamento aconteça [112].

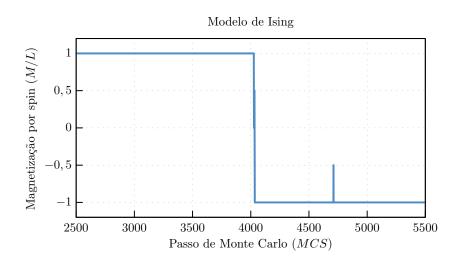


Figura D.6: Variação da Magnetização M em função do Número de Passos de Monte Carlo para uma rede bidimensional de tamanho L=2 e temperatura T=1,0.

Outro fator que pode ser discutido com base no último gráfico é o fato da magnetização plotada no gráfico da Figura D.4(a) ser na verdade a média do valor absoluto da magnetização. Note que, quando realizamos o cálculo do valor médio da magnetização do sistema, tomamos a média da magnetização em uma geração do sistema e fazemos a soma para várias temperaturas. Em uma mesma geração, o valor da magnetização tem flutuações, como foi discutido anteriormente. Se, por exemplo, fosse feita a soma da magnetização para cada passo de Monte Carlo da Figura D.6, no final obteríamos um

valor nulo, pois a magnetização passou de 1 para -1. Esse resultado é inconsistente com o que se pode observar no sistema, pois ele está magnetizado com valor -1. Porém, se levarmos em consideração apenas o valor absoluto da magnetização, podemos encontrar o real comportamento do sistema. Novamente, esse "problema" só existe pois a rede é finita, já que para uma rede infinita, essa flutuação não existiria [112].

O valor obtido para a temperatura de transição de fase poderia ser mais próximo do valor teórico se aumentarmos o tamanho da rede e diminuirmos o passo da temperatura, tomando muito tempo de simulação. Como esses resultados são para explicação e introdução do método computacional em cristais líquidos esse tempo excessivo que a simulação tomaria pôde ser melhor aproveitado, sendo o resultado obtido o suficiente.

## Bibliografia

- [1] B. V. H. V. da Silva, Efeitos de superfície em cristais líquidos nemáticos confinados em geometria cilíndrica. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.
- [2] D. Devadiga and T. Ahipa, "Recent synthetic advances in pyridine-based thermotropic mesogens," RSC advances, vol. 9, no. 40, pp. 23161–23228, 2019.
- [3] G. R. Luckhurst and T. J. Sluckin, Biaxial nematic liquid crystals: theory, simulation and experiment. John Wiley & Sons, 2015.
- [4] D. Andrienko, "Introduction to liquid crystals," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 267, pp. 520–541, 2018.
- [5] M. Nakata, "Liquid crystal textures and phases: A short tutorial." https://bly.colorado.edu/lcphysics/textures/.
- [6] C. of molecular materials for photonics and electronics University of Cambridge, "Introduction to liquid crystals." http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/OldSite/lcintro2.html.
- [7] B. F. de Oliveira, Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos. PhD thesis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, fevereiro 2012.
- [8] P. Oswald, J. Baudry, and S. Pirkl, "Static and dynamic properties of cholesteric fingers in electric field," *Physics Reports*, vol. 337, no. 1-2, pp. 67–96, 2000.
- [9] R. L. Biagio, Formação de Listras na Transição de Fase Isotrópica-Colestérica pelo Método de Monte Carlo. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá.
- [10] R. Biagio, R. De Souza, L. Evangelista, R. R. de Almeida, and R. Zola, "Spontaneous striped pattern formation in thin chiral nematic liquid crystal layers," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 269, pp. 703–711, 2018.
- [11] U. A. Hrozhyk, S. V. Serak, N. V. Tabiryan, and T. J. Bunning, "Periodic structures generated by light in chiral liquid crystals," Opt. Express, vol. 15, pp. 9273–9280, Jul 2007.
- [12] Z.-g. Zheng, R. S. Zola, H. K. Bisoyi, L. Wang, Y. Li, T. J. Bunning, and Q. Li, "Controllable dynamic zigzag pattern formation in a soft helical superstructure," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 30, p. 1701903, 2017.

- [13] P. Medle Rupnik, D. Lisjak, M. Čopič, S. Čopar, and A. Mertelj, "Field-controlled structures in ferromagnetic cholesteric liquid crystals," *Science Advances*, vol. 3, no. 10, 2017.
- [14] L. Zhang, L. Wang, U. S. Hiremath, H. K. Bisoyi, G. G. Nair, C. V. Yelamaggad, A. M. Urbas, T. J. Bunning, and Q. Li, "Dynamic orthogonal switching of a thermoresponsive self-organized helical superstructure," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 24, p. 1700676, 2017.
- [15] R. S. Zola, L. R. Evangelista, Y.-C. Yang, and D.-K. Yang, "Surface induced phase separation and pattern formation at the isotropic interface in chiral nematic liquid crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 057801, Jan 2013.
- [16] D. Wiant, J. T. Gleeson, N. Éber, K. Fodor-Csorba, A. Jákli, and T. Tóth-Katona, "Nonstandard electroconvection in a bent-core nematic liquid crystal," *Phys. Rev. E*, vol. 72, p. 041712, Oct 2005.
- [17] D. Seč, T. Porenta, M. Ravnik, and S. Žumer, "Geometrical frustration of chiral ordering in cholesteric droplets," *Soft Matter*, vol. 8, no. 48, pp. 11982–11988, 2012.
- [18] L. Wang, D. Chen, K. G. Gutierrez-Cuevas, H. K. Bisoyi, J. Fan, R. S. Zola, G. Li, A. M. Urbas, T. J. Bunning, D. A. Weitz, and Q. Li, "Optically reconfigurable chiral microspheres of self-organized helical superstructures with handedness inversion," *Mat. Horiz.*, vol. 4, no. 6, pp. 1190–1195, 2017.
- [19] I. Muvsevic, M. Skarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, and S. Zumer, "Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects," *Science*, vol. 313, no. 5789, pp. 954–958, 2006.
- [20] J.-H. Kim, M. Yoneya, and H. Yokoyama, "Tristable nematic liquid-crystal device using micropatterned surface alignment," *Nature*, vol. 420, pp. 159–162, Nov 2002.
- [21] B. S. Murray, R. A. Pelcovits, and C. Rosenblatt, "Creating arbitrary arrays of two-dimensional topological defects," *Phys. Rev. E*, vol. 90, p. 052501, Nov 2014.
- [22] Y. Yi, M. Nakata, A. R. Martin, and N. A. Clark, "Alignment of liquid crystals by topographically patterned polymer films prepared by nanoimprint lithography," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 16, p. 163510, 2007.
- [23] H. Yoshida, K. Asakura, J. Fukuda, and M. Ozaki, "Three-dimensional positioning and control of colloidal objects utilizing engineered liquid crystalline defect networks," *Nature Communications*, vol. 6, p. 7180, May 2015.
- [24] M. E. McConney, A. Martinez, V. P. Tondiglia, K. M. Lee, D. Langley, I. I. Smalyukh, and T. J. White, "Topography from topology: Photoinduced surface features generated in liquid crystal polymer networks," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 41, pp. 5880–5885, 2013.
- [25] B.-y. Wei, W. Hu, Y. Ming, F. Xu, S. Rubin, J.-g. Wang, V. Chigrinov, and Y.-q. Lu, "Generating switchable and reconfigurable optical vortices via photopatterning of liquid crystals," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 10, pp. 1590–1595, 2014.

- [26] M. Wang, Y. Li, and H. Yokoyama, "Artificial web of disclination lines in nematic liquid crystals," *Nature Communications*, vol. 8, p. 388, Aug 2017.
- [27] R. L. Biagio, R. T. de Souza, L. R. Evangelista, and R. S. Zola, "Role of the surface anchoring energy on the spontaneous modulated pattern formation of hybrid aligned cholesteric liquid crystals," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 657, no. 1, pp. 107–115, 2017.
- [28] L.-L. Ma, W. Hu, Z.-G. Zheng, S.-B. Wu, P. Chen, Q. Li, and Y.-Q. Lu, "Light-activated liquid crystalline hierarchical architecture toward photonics," *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 16, p. 1900393, 2019.
- [29] B. I. Senyuk, I. I. Smalyukh, and O. D. Lavrentovich, "Switchable two-dimensional gratings based on field-induced layer undulations in cholesteric liquid crystals," *Opt. Lett.*, vol. 30, pp. 349–351, Feb 2005.
- [30] Z.-g. Zheng, Y. Li, H. K. Bisoyi, L. Wang, T. J. Bunning, and Q. Li, "Three-dimensional control of the helical axis of a chiral nematic liquid crystal by light," Nature, vol. 531, pp. 352–356, Mar 2016.
- [31] A. Ryabchun, A. Bobrovsky, J. Stumpe, and V. Shibaev, "Rotatable diffraction gratings based on cholesteric liquid crystals with phototunable helix pitch," *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 9, pp. 1273–1279, 2015.
- [32] S. M. Morris, D. J. Gardiner, F. Castles, P. J. W. Hands, T. D. Wilkinson, and H. J. Coles, "Fast-switching phase gratings using in-plane addressed short-pitch polymer stabilized chiral nematic liquid crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 25, p. 253502, 2011.
- [33] I. I. Smalyukh, Y. Lansac, N. A. Clark, and R. P. Trivedi, "Three-dimensional structure and multistable optical switching of triple-twisted particle-like excitations in anisotropic fluids," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 139–145, Feb 2010.
- [34] R. L. Biagio, R. T. Souza, L. R. Evangelista, and R. S. Zola, "Frustrated structures and pattern formation after thermal quenches in cholesteric liquid crystal droplets," *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, pp. 8623–8639, 2021.
- [35] Y. Sasaki, V. S. R. Jampani, C. Tanaka, N. Sakurai, S. Sakane, K. V. Le, F. Araoka, and H. Orihara, "Large-scale self-organization of reconfigurable topological defect networks in nematic liquid crystals," *Nature Communications*, vol. 7, p. 13238, Nov 2016.
- [36] G. Agez, R. Bitar, and M. Mitov, "Color selectivity lent to a cholesteric liquid crystal by monitoring interface-induced deformations," *Soft Matter*, vol. 7, pp. 2841–2847, 2011.
- [37] N. R. Bernardino, M. C. F. Pereira, N. M. Silvestre, and M. M. Telo da Gama, "Structure of the cholesteric–isotropic interface," *Soft Matter*, vol. 10, pp. 9399–9402, 2014.
- [38] J. Baudry, M. Brazovskaia, L. Lejcek, P. Oswald, and S. Pirkl, "Arch-texture in cholesteric liquid crystals," *Liquid Crystals*, vol. 21, no. 6, pp. 893–901, 1996.

- [39] O. V. Sinitsyna, A. Y. Bobrovsky, G. B. Meshkov, I. V. Yaminsky, and V. P. Shibaev, "Surface relief changes in cholesteric cyclosiloxane oligomer films at different temperatures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 39, pp. 12708–12713, 2015. PMID: 26367876.
- [40] I. I. Smalyukh and O. D. Lavrentovich, "Three-dimensional director structures of defects in grandjean-cano wedges of cholesteric liquid crystals studied by fluorescence confocal polarizing microscopy," *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 051703, Nov 2002.
- [41] L.-L. Ma, S.-S. Li, W.-S. Li, W. Ji, B. Luo, Z.-G. Zheng, Z.-P. Cai, V. Chigrinov, Y.-Q. Lu, W. Hu, and L.-J. Chen, "Rationally designed dynamic superstructures enabled by photoaligning cholesteric liquid crystals," *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 12, pp. 1691–1696, 2015.
- [42] C.-H. Lin, R.-H. Chiang, S.-H. Liu, C.-T. Kuo, and C.-Y. Huang, "Rotatable diffractive gratings based on hybrid-aligned cholesteric liquid crystals," Opt. Express, vol. 20, pp. 26837–26844, Nov 2012.
- [43] A. Ryabchun and A. Bobrovsky, "Cholesteric liquid crystal materials for tunable diffractive optics," *Advanced Optical Materials*, vol. 6, no. 15, p. 1800335, 2018.
- [44] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, and B. L. Feringa, "Nanomotor rotates microscale objects," *Nature*, vol. 440, pp. 163–163, Mar 2006.
- [45] Friedrich Reinitzer, "Beiträge zur kenntniss des cholesterins," Monatshefte für Chemie, vol. 9, no. 1, pp. 421–441, 1888.
- [46] O. Lehmann, "Über fliessende krystalle," Zeitschrift für physikalische Chemie, vol. 4, no. 1, pp. 462–472, 1889.
- [47] H. Stegemeyer, "Professor Horst Sackmann, 1921 1993," Liquid Crystals Today, vol. 4, no. 1, pp. 1–2, 1994.
- [48] J. A. Castellano, Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry. World Scientific Publishing, 2005.
- [49] J. E. Goldmacher and J. A. Castellano, "Electro-optical compositions and devices," Nov. 17 1970. US Patent 3,540,796.
- [50] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, and L. A. Barton, "Dynamic scattering in nematic liquid crystals," Applied Physics Letters, vol. 13, no. 1, pp. 46–47, 1968.
- [51] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [52] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 2<sup>a</sup> ed., 1993.
- [53] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*. Editora da Universidade de São Paulo, 2ª ed., 1999.
- [54] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals. Cambridge University Press, 2<sup>a</sup> ed., 1980.

- [55] I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*. Wiley-Interscience, 2<sup>a</sup> ed., 2007.
- [56] F. Ely, M. H. M. O. Hamanaka, and A. P. Mammana, "Cristais líquidos colestéricos: A quiralidade revela as suas cores Química Nova," Los Alamos Science, vol. 30, p. 1776–1779, 2007.
- [57] M. Kleman and O. D. Lavrentovich, Soft Matter Physics: An Introduction. Springer, 1<sup>a</sup> ed.
- [58] A. M. F. Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford University Press, 1 ed., 2005.
- [59] E. K. Omori, Análise Computacional de Cristais Líquidos sob ancoramento periódicoplanar. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2018.
- [60] M. Osipov and S. Pikin., "Dipolar and Quadrupolar Ordering in Ferroelectric Liquid Crystals," *Journal de Physique II, EDP Sciences*, vol. 5 (8), pp. 1223–1240, 1995.
- [61] M. Ravnik and S. Žumer, "Landau-de Gennes modelling of nematic liquid crystal colloids," *Liquid Crystals*, vol. 36, no. 10-11, pp. 1201–1214, 2009.
- [62] PUC-Rio, "Álgebra linear i-aula 22," Notas de Aula do Curso de Matemática, Disponível em: http://www.mat.puc-rio.br/cursos/MAT1200/roteiros/aula22091.pdf.
- [63] D.-K. Yang and S.-T. Wu, Liquid Crystals Devices. John Wiley & Sons, Ltd.
- [64] D. Andrienko, *Introduction to liquid crystals*. International Max Planck Research School Modelling of soft matter, 2006.
- [65] G. Lasher, "Monte Carlo results for a discrete-lattice model of nematic ordering," *Physical Review A*, vol. 5, no. 3, p. 1350, 1972.
- [66] P. A.Lebwohl and G. Lasher, "Nematic-Liquid-Crystal Order-A Monte Carlo Calculation," *Phys. Rev.*, vol. A6, pp. 426–429, 1972.
- [67] C. Chiccoli, P. Pasini, and C. Zannoni", "A Monte Carlo investigation of the planar Lebwohl-Lasher lattice model," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 148, no. 1, pp. 298 311, 1988.
- [68] L. R. Evangelista, Special Topics on Complex Fluids(II): ELASTIC THEORY, ADSORPTION PHENOMENA, AND DIFFUSION PROBLEMS(with applications to Liquid Crystals). Universidade Estadual de Maringá.
- [69] G. Barbero and L. R. Evangelista, AN ELEMENTARY COURSE ON THE CONTI-NUUM THEORY FOR NEMATIC LIQUID CRYSTALS. Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [70] B. Jerome, "Surface effects and anchoring in liquid crystals," *Reports on Progress in Physics*, vol. 54, pp. 391–451, mar 1991.
- [71] Barbero, Giovanni, Evangelista, and L. Roberto, Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals. CRC press, 2005.

- [72] A. Rapini and M. Papoular, "Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois," *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 30, no. C4, pp. C4–54, 1969.
- [73] D. J. Griffiths, Introduction to electrodynamics.
- [74] T. Gruhn and S. Hess, "Monte Carlo simulation of the director field of a nematic liquid crystal with three elastic coefficients," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 51, no. 1-2, pp. 1–9, 1996.
- [75] S. Romano, "Elastic constants and pair potentials for nematogenic lattice models," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 12, no. 22, pp. 2305–2323, 1998.
- [76] G. Luckhurst and S. Romano, "Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential," *Liquid crystals*, vol. 26, no. 6, pp. 871–884, 1999.
- [77] R. G. Priest, "A Calculation of the Elastic Constants of a Nematic Liquid Crystal," Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 17, no. 2, pp. 129–137, 1972.
- [78] P. J. Collings and M. Hird, Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics. Taylor & Francis.
- [79] E. Butkov, Física Matemática. Editora LTC, 1978.
- [80] F. Livolant, "Cholesteric liquid crystalline phases given by three helical biological polymers: DNA, PBLG and xanthan. A comparative analysis of their textures," *J. Phys. France*, vol. 47, pp. 605–1616, 1986.
- [81] R. T. de Souza, Efeitos de Superfície em Nemáticos Confinados: Simulação Computacional e Teoria Elástica. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [82] J. Barker and R. Watts, "Structure of water; A Monte Carlo Calculation," *Chemical Physics Letters*, vol. 3, no. 3, 1969.
- [83] U. Fabbri and C. Zannoni, "A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition," *Molecular Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 763–788, 1986.
- [84] GSL, "Eigensystems." Copyright 1996-2019 The GSL Team. https://www.gnu.org/software/gsl/doc/html/eigen.html.
- [85] G. R. Luckhurst and G. Saielli, "A Pairwise Additive Potential for the Elastic Interaction Energy of a Chiral Nematic," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 395, no. 1, pp. 183–192, 2003.
- [86] E. W. Weisstein, "Delta function." From MathWorld-A Wolfram Web Resource. https://mathworld.wolfram.com/DeltaFunction.html, Janeiro 2006.
- [87] M. F. Casaroto, Densidade de Energia Livre em um Cristal Líquido Nemático. Trabalho de iniciação científica, Universidade Estadual de Maringá, 2018.
- [88] E. W. Weisstein, "Kronecker delta." From MathWorld-A Wolfram Web Resource. https://mathworld.wolfram.com/KroneckerDelta.html.

- [89] K. Riley, M. Hobson, and S. Bence, Mathematical Methods for Physics and Engineering. Cambridge University Press.
- [90] E. Spiegel and C. J. O'Donnell, *Incidence Algebras*. Mark Teply University of Wisconsin, Milwaukee.
- [91] E. W. Weisstein, "Permutation tensor." From MathWorld-A Wolfram Web Resource. https://mathworld.wolfram.com/PermutationTensor.html.
- [92] P. dos Santos Simonário, Método pseudomolecular para a obtenção das constantes elásticas utilizando um potencial de modelo de rede. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [93] R. Resnick, J. Walker, and D. Halliday, Fundamentos de Física-Óptica e Física Moderna, vol. 4. Gen, LTC, 9<sup>a</sup> ed., 2012.
- [94] E. Hecht, Optics. Addison Wesley, 4<sup>a</sup> ed.
- [95] H. Moysés Nussenzveig, Curso de Física Básica-Ótica, Relatividade, Física Quântica-Vol. 4. Blucher.
- [96] P. A. Tipler and G. Mosca, Física para Cientistas e Engenheiros- Eletricidade e Magnetismo, Óptica, vol. 2. Gen, LTC, 6ª ed., 2012.
- [97] G. R. Fowles, *Introduction do Modern Optics*. Dover Publications, INC., 2<sup>a</sup> ed., 1975.
- [98] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini, S. L. Gómez, and A. J. Palangana, "Nonlinear refractive index measurements of discotic and calamitic nematic lyotropic phases," *Phys. Rev. E*, vol. 74, p. 062701, Dec 2006.
- [99] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. Spiess, and V. Vill, *Physical Properties of Liquid Crystals*. Wiley VCH, 1999.
- [100] R. F. de Souza, Infuência da Viscosidade de Superfície, Energia de Ancoramento, Espessura e Ângulo na Superfície no Tempo de Relaxamento de Cristais Líquidos Nemáticos. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá.
- [101] G. G. Stokes, "On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources," *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 9, p. 399, 1851.
- [102] E. Collett, Field Guide to Polarization (SPIE Vol. FG05). 2005.
- [103] E. Hecht, "Note on an operational definition of the Stokes parameters," American Journal of Physics, vol. 38, no. 9, pp. 1156–1158, 1970.
- [104] W. R. Hendee, Monte Carlo Techniques in Radiation Therapy. Taylor & Francis, 1<sup>a</sup> ed., 2013.
- [105] W. Kenton, "Monte carlo simulation definition." https://www.investopedia.com/terms/m/montecarlosimulation.asp, Julho 2019.

- [106] R. Eckhardt, "Stan Ulam, John Von Neumann, and the Monte Carlo Method," Los Alamos Science, vol. 15, no. 131-136, p. 30, 1987.
- [107] J. Kromkovic, Algorithmic Adventures, from Knowledge to Magic. Springer Science & Business Media, 1<sup>a</sup> ed., 2009.
- [108] S. Bueno, Minidicionário da Língua Portuguesa. FTD, 2007.
- [109] M. Peragine, "The universal mind: The evolution of machine intelligence and human psychology," 2013.
- [110] GSL, "Random number generation." Copyright 1996-2019 The GSL Team. https://www.gnu.org/software/gsl/doc/html/rng.html?highlight=random.
- [111] B. F. de Oliveira, "Métodos de aproximação em física," Notas de Aula do Curso de Física UEM, 4 Março de 2018 18 Julho de 2018. Notas de aula não disponibilizadas para cópia.
- [112] J. Kotze, "Introduction to Monte Carlo methods for an Ising Model of a Ferromagnet," arXiv preprint arXiv:0803.0217.