

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Eric Koudhi Omori

Métodos numéricos aplicados aos estudos de fluidos complexos

Maringá
2023

Eric Koudhi Omori

Métodos numéricos aplicados aos estudos de fluidos complexos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola

Maringá
2023

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

O56m

Omori, Eric

Métodos numéricos aplicados aos estudos de fluidos complexos / Eric Omori. --
Maringá, PR, 2023.
130 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo de Souza.

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Zola.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas,
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Cristais líquidos. 2. Método de Runge-Kutta. 3. Método de Monte Carlo. I. Souza,
Rodolfo de , orient. II. Zola, Rafael, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro
de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV.
Título.

CDD 23.ed. 530.429

ERIC KOUDHI OMORI

MÉTODOS NUMÉRICOS APLICADOS AOS ESTUDOS DE FLUIDOS COMPLEXOS

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

Aprovado em: Maringá, 24 de maio de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Apucarana
Programa de Pós-Graduação em Física – PFI/UEM

Prof. Dr. Rafael Soares Zola
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Apucarana
Programa de Pós-Graduação em Física – PFI/UEM

Prof.^a Dr.^a Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Apucarana

Prof.^a Dr.^a Margarida Telo da Gama
Universidade de Lisboa – Portugal

Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Haroldo Valentin Ribeiro
Universidade Estadual de Maringá – UEM

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha família, pois sem eles eu certamente não estaria aqui.

Agradeço aos professores Rodolfo Teixeira de Souza e Rafael Soares Zola por toda a dedicação e paciência durante a orientação desde o mestrado.

Ao meu amigo Renato Ferreira de Souza, que tanto me ensinou sobre métodos numéricos e ferramentas computacionais.

Aos meus amigos que tanto me apoiaram durante esta jornada.

Aos meus colegas de grupo que proporcionaram discussões valiosas.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Métodos numéricos aplicados aos estudos de fluidos complexos

RESUMO

Nesta tese foi investigado o uso de métodos numéricos em estudos de cristais líquidos. Neste contexto, foram aplicados métodos estocásticos, como o método de Monte Carlo, e métodos determinísticos, como a combinação do método de Runge-Kutta com o método de diferenças finitas. A partir destes estudos foram confeccionados dois *softwares*. O **Marlics** foi desenvolvido tendo como base a aplicação dos métodos de diferenças finitas no modelo de Landau-de Gennes, resolvendo assim um sistema baseado no tensor Q . O relaxamento do material pelo **Marlics** foi obtida tanto pelo método de Runge-Kutta, para uma análise da dinâmica do sistema, quanto pelo método FIRE, para uma busca mais rápida dos estados de equilíbrio. O segundo *software* desenvolvido foi o **Mclics**, que utiliza o algoritmo de Metropolis, isto é, um algoritmo baseado no método de Monte Carlo para diversos potenciais baseados no diretor $\vec{n}$. Dentre esses potenciais, vale a pena mencionar o potencial GHRL, que se apresenta como uma forma discretizada do potencial elástico de Frank. Além disso, foram realizados os estudos de cristais líquidos confinados. Dentre eles, foram estudados a influência do ancoramento periódica-planar, que consiste na combinação de duas superfícies planares, uma superfície homogênea e outra periódica, em um cristal líquido nemático. Em outro estudo, foi analisado o relaxamento de um cristal líquido colestérico, saindo de uma fase homeotrópica para a fase planar, passando por um estado descrito como fase transiente-planar. Além disso, desenvolvemos estudos envolvendo o efeito de constantes elásticas em gotas esféricas de cristal líquido nemático e quiral, no regime de pequena quiralidade.

Palavras-chave: Método de Monte Carlo, Método de Runge-Kutta, Cristais líquidos.

Numeric methods applied to the complex fluids studies

ABSTRACT

In this thesis, the use of numerical methods applied in liquid crystal studies was investigated. In this context, either stochastic methods, in specific the Monte Carlo method, and deterministic methods, like the Runge-Kutta and the finite differences method, were employed. Two software were developed as products of these studies. Firstly, the MarLiCS was developed by applying the finite difference method in order to solve the Q tensor, with the potential given by the Landau-de Gennes model. In this software, two primary methods of relaxation were employed, the Runge-Kutta method, which simulates the system dynamics, and the FIRE¹ method, which is better used in the search for the system's equilibrium state. The second software, named McLiCS, based on the Metropolis algorithm, that is, an algorithm based on the application of the Monte Carlo method in the statistical mechanics, was developed for multiples potentials based in the director $\vec{n}$. Between those potentials, the GHRL potential was addressed, i.e., a discretization of the Frank elastic potential. Besides the software development, this thesis brings the studies of liquid crystal in confined systems. In this sense, one can mention the studies involving periodic-planar anchoring, which consists of the combination of two surfaces with planar alignment, one being homogeneous and the other built with a periodic structure, and a nematic liquid crystal. In another study, the homeotropic-planar transition of a cholesteric liquid crystal, which presents the transient-planar phase, was investigated. Furthermore, we developed studies involving the effect of elastic constants on spherical droplets of nematic and chiral liquid crystal, in the low chirality regime.

Keywords: Monte Carlo Method, Runge-Kutta Method, Liquid Crystal.

¹Fast Inertial Relaxation Engine

LISTA DE FIGURAS

2.1	Representação gráfica de cristais líquidos nemáticos e colestéricos.	6
2.2	Gráfico da energia por S para as 3 temperaturas de transição e para $T = T^* - 1K$	9
2.3	Representação dos ângulos β_a e β_p entre o diretor $\vec{n}$ e o eixo fácil $\hat{e}$. Imagem adaptada da referencia [1].	12
2.4	Representação gráfica dos diretores e texturas obtidas a partir das matrizes de Mueller para uma gota colestérica com estrutura DSS.	29
2.5	Representação gráfica do parâmetro S_{SB} e S_{TW} em conjunto com diretores.	30
3.1	Representação gráfica dos diretores e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido nemático.	34
3.2	Representação gráfica dos diretores e isosuperfície do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico.	34
3.3	Representação gráfica dos diretores e isosuperfície do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico confinado.	36
3.4	Representação gráfica dos diretores e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico confinado em uma gota sob ancoramento planar degenerado.	37
3.5	Representação gráfica dos diretores e isosuperfície do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico confinado em uma gota com ancoramento homeotrópico.	38
3.6	Representação gráfica dos diretores com a isosuperfície dos parâmetros S e S_{SB} , para uma gota planar na estrutura esférica radial e uma gota homeotrópica na estrutura bipolar.	39
3.7	Representação gráfica dos diretores e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico com $n = 2$ sob efeito de um ancoramento híbrido, simulado pelo método DP5(4).	40
3.8	Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico com $n = 2$ sob efeito de um ancoramento híbrido, simulado pelo método FIRE.	41
3.9	Gráfico comparando a energia do sistema em relação ao tempo de execução para os métodos FIRE e DP5(4).	42
3.10	Exemplo do algoritmo de tabuleiro bidimensional aplicado ao método de Monte Carlo.	44
3.11	Gotas $N = 0$ simuladas para o material CCN-37 para o ancoramento homeotrópico e planar.	46

3.12	Gotas simuladas $N = 2$ para o material CCN-37 para o ancoramento homeotrópico e planar.	47
3.13	Gotas $N = 4$ simuladas para o material CCN-37 para o ancoramento homeotrópico e planar.	49
3.14	Gota P com $N = 4$ simulada com o formalismo LdG partindo de um <i>ansatz</i>	50
3.15	Gotas $N = 0$ simuladas para ancoramento homeotrópico para diversas combinações de constantes elásticas.	51
3.16	Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação de uma constante para o caso homeotrópico com $N = 0$	52
3.17	Gotas $N = 0$ simuladas para ancoramento planar para diversas combinações de constantes elásticas.	53
3.18	Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação constante para a gota planar com $N = 0$	54
3.19	Gotas $N = 1$ simuladas para ancoramento homeotrópico para diversas combinações de constantes elásticas.	56
3.20	Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação de uma constante para a gota homeotrópica com $N = 1$	57
3.21	Gotas $N = 1$ simuladas para ancoramento planar para diversas combinações de constantes elásticas.	58
3.22	Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação de uma constante para a gota planar com $N = 1$	59
4.1	Representação gráfica do eixo fácil no ancoramento periódico planar.	64
4.2	Representação das texturas e isosuperfícies do parâmetro de ordem S (linha inferior) para uma amostra com espessura $d = 10$ e periodicidade $\Lambda = 18$	66
4.3	Vista lateral e superior da representação dos spins de um sistema com espessura $d = 10$ e periodicidade $\Lambda = 18$ em seu estado final.	67
4.4	Representação das texturas e isosuperfícies do parâmetro de ordem S (d, e) para uma amostra com espessura $d = 20$ e periodicidade $\Lambda = 8$	68
4.5	Gráfico do parâmetro P_{2x} por z/d para as combinações de $d = 10$ e 20 com $\Lambda = 8$ e 18	68
4.6	Gráficos de P_{2x} por Λ para diversas espessuras e θ , para um y fixo qualquer na primeira camada, por x/Λ para diversas periodicidades Λ	69
4.7	Textura e isosuperfície do estado final para uma amostra com $d = 20$ e $\Lambda = 12$	70

4.8	Texturas e representação lateral dos spins de amostras com $d = 12$ e $\Lambda = 18$ para diversos conjuntos de constantes elásticas ($K_{11}/K_{22}:K_{11}/K_{22}$).	71
4.9	Texturas óticas de uma amostra com $d = 12$ e $\Lambda = 18$ utilizando as constantes elásticas do ZLI4330.	72
4.10	Vista lateral dos spins de meia amostra de ZLI4330, em uma célula de espessura $d = 12$ e periodicidade $\Lambda = 18$	73
4.11	Texturas e isosuperfícies de uma amostra de ZLI4330, confinada em uma célula com $d = 6$ e $\Lambda = 18$	73
4.12	Metade da vista lateral dos spins para uma amostra de ZLI4330, confinada em uma célula com $d = 6$ e $\Lambda = 18$, em seu estado relaxado.	74
4.13	Texturas de uma amostra de ZLI4330 confinada em uma célula com $d = 12$ e $\Lambda = 18$ com 3° de <i>pretilt</i> , sob efeito de um campo elétrico externo.	74
4.14	Texturas óticas e vista lateral parcial dos spins para diversos conjuntos de constantes elásticas, em todas as amostras foram utilizados $d = 12$ e $\Lambda = 18$ com 3° de <i>pretilt</i>	75
5.1	Fotografias tiradas na transição homeotrópica-planar em um microscópio ótico de luz polarizada.	79
5.2	Ilustração indicando as várias texturas que a amostra passa durante a transição homeotrópico-planar.	79
5.3	Relaxamento inicial da amostra de CLC alinhada homeotropicamente.	83
5.4	Apresentação da nucleação de um par de linhas λ na perspectiva de diretores e texturas.	84
5.5	Papel das linhas λ na estrutura <i>fingerprint</i> e sua reestruturação.	85
5.6	Formação dos <i>clusters</i> de Lehmann a partir de três perspectivas.	86
5.7	Dinâmica da recombinação dos <i>clusters</i> de Lehmann.	88
5.8	Ângulo polar e comprimento do passo, com as texturas correspondentes, para 3 momentos da transição homeotropico-planar	89
5.9	Representação do campo diretorial, para o caso sem ancoramento.	90
5.10	Representação dos diretores no encontro de domínios diferentes, deslizamento de um par de linhas λ e representação gráfica da estrutura do tipo χ desassociada e do tipo espiral.	91
5.11	Dinâmica da amostra livre.	92
5.12	Diretores e texturas para o caso planar degenerado.	92
5.13	Diretores e texturas para o caso homeotrópico.	93

5.14	Gráficos representado as energias elásticas, <i>splay</i> , <i>twist</i> e <i>bend</i> para a transição homeotrópico-planar.	94
5.15	Diretores e texturas para o caso $K_{33} = K_{22}$	95
1.1	Representação gráfica dos defeitos nemáticos	103
1.2	Representação do processo de Volterra na formação de uma linha $\lambda^{-1/2}$	105
1.3	Representação gráfica dos diretores em defeitos colestéricos	106
1.4	Representação gráfica dos diretores em um deslocamento das camadas colestéricas	107
1.5	Representação gráfica dos diretores em uma <i>oily streak</i>	107

LISTA DE TABELAS

tabela 2.1	Tabela de Butcher Genérica de n passos	24
tabela 2.2	Runge-Kutta explícito de primeira ordem.	25
tabela 2.3	Runge-Kutta implícito de primeira ordem.	25
tabela 2.4	Runge-Kutta explícito de segunda ordem.	25
tabela 2.5	Runge-Kutta implícito de segunda ordem.	25
tabela 2.6	Método de Runge-Kutta embutido de n passos.	26

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CLC: Cristal Líquido Colestérico

CLN: Cristal Líquido Nemático

DP5: Dormand-Prince 5(4) method

FEM: Método de elementos finitos

FIRE: Fast inertial relaxation Engine

GHRL: Gruhn-Hess-Romano-Luckhurst

MCS: Passo de Monte Carlo (*Monte Carlo Step*)

RK2: Runge-Kutta method

RP: Rapine-Papoular

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão teórica	4
2.1	Cristais líquidos	4
2.1.1	Teoria elástica de Frank	5
2.1.2	Modelo de Landau-de Gennes	7
2.1.3	Interação com o campo externo	10
2.1.4	Interação com a superfície	11
2.2	Método de Monte Carlo	13
2.2.1	Modelo de Lebwohl-Lasher	14
2.2.2	Modelo GHRL e LS	15
2.3	Métodos Determinísticos	17
2.3.1	Método de diferenças finitas	17
2.3.2	Método de elementos finitos (FEM)	18
2.3.3	Método de Runge-Kutta	23
2.4	Métodos de visualização	26
2.4.1	Matrizes de Mueller	26
2.4.2	Parâmetros S_{sb} e S_{tw}	28
3	Programas desenvolvidos	31
3.1	Introdução sobre o Marlics	31
3.2	Simulações teste - Marlics	33
3.2.1	Resfriamento no volume	33
3.2.2	Célula colestérica	34
3.2.3	Gotas colestéricas	35
3.2.4	Célula colestérica híbrida	39
3.3	Mclics	42
3.3.1	Resfriamento de gotas colestéricas com constantes elásticas fixas . .	45
3.3.2	Resfriamento de gotas variando as constantes elásticas	48
3.4	Conclusões parciais	57
4	Ancoramento periódico-planar	61
4.1	Modelo numérico	62
4.2	Resultados	65
4.3	Conclusões parciais	75
5	Fase transiente planar	77
5.1	Introdução	77
5.2	A fase transiente planar	80

5.3	Metodologia	81
5.4	Resultados	82
5.4.1	Ancoramento planar forte	82
5.4.2	Superfície livre	87
5.4.3	Ancoramentos polares	90
5.4.4	Simulações com $K_{33} = K_{22}$	94
5.5	Conclusões parciais	95
6	Considerações Finais	97
	Apêndices	101
A	Linhas umbilicais em cristais líquidos	102
A.1	Defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos	102
A.2	Defeitos topológicos em cristais líquidos colestéricos	103
A.3	Agrupamento de linhas umbilicais em materiais colestéricos	106
	REFERÊNCIAS	108

Introdução

Há mais de um século, a primeira fase de cristal líquido foi descoberta e tem fascinado pesquisadores desde então. É realmente surpreendente como um material pode ser líquido e cristalino (semelhante a um sólido) ao mesmo tempo. Desde sua descoberta até hoje, muito foi feito com cristais líquidos, desde estudos básicos sobre matéria condensada e mecânica estatística até dispositivos fascinantes que mudaram os rumos da humanidade como os *displays*. Tal como acontece com a maioria dos sistemas complexos na natureza, quebras de simetria em cristais líquidos são instigantes e resultam em desafios interdisciplinares que podem levar ao desenvolvimento de várias áreas, desde topologia e astronomia, até medicina e o desenvolvimento de vários tipos de dispositivos. Entre os tipos de quebra de simetria em cristais líquidos, temos obviamente a mais famosa, a de simetria de reflexão, ou seja, quiralidade. A quiralidade resulta em uma fase nemática fascinante, chamada de colestérica, que tem potencial para ser utilizada como *displays* com baixo consumo energético, mas que ainda é pouco utilizada devido a sua complexidade e por não ser totalmente entendida. O mesmo pode-se dizer sobre as quebras de simetria devido à superfícies e geometria inerente da amostra, que têm atraído uma miríade de novos interesses e aplicações nos últimos anos, principalmente relacionados à topologia e a (bio)sensores, visto que tais quebras de simetria resultam em defeitos topológicos estáveis, ao mesmo tempo que respondem a vários estímulos, desta forma, o grande potencial para aplicações.

Cristais líquidos são fases mesoscópicas, ou seja, estruturas formadas tipicamente vão de nanômetros até micrômetros. Por serem líquidos, experimentalmente nem sempre é fácil de se entender os mecanismos e a morfologia, de estruturas que aparecem quando há quebra de simetria, sendo sempre necessárias técnicas auxiliares, tanto experimentais quanto teóricas, para uma melhor caracterização.

Neste sentido, a utilização de simulação computacional reúne a liberdade para explorar diversas situações, como em técnicas de cálculo analítico, com a tão necessária possibi-

dade de visualização das estruturas por técnicas de microscopia. Além do mais, a direta comparação de resultados computacionais com técnicas experimentais e matemáticas permite um entendimento muito mais avançado, além da possibilidade de se testar cenários aplicados sem a necessidade de construção de protótipos, ou seja, reduzem custos durante as fases de desenvolvimento de dispositivos que ocorre entre a ciência básica até o produto final.

Desta forma, o objetivo desta tese é o desenvolvimento de técnicas e *softwares* para o estudo de fases líquido cristalinas. Com o desenvolvimento dos códigos, pretendemos aplicá-los a alguns problemas que estão atualmente na fronteira do conhecimento na área, para assim testar os códigos ao mesmo tempo em que produzimos resultados para solucionar problemas chaves na área. Entre tais problemas, atacamos nesta tese aqueles relacionados a produção de defeitos em estruturas de cristais líquidos como resultado de geometria, propriedades físicas e de superfícies. Além do mais, estudamos a dinâmica de uma transição entre uma estrutura especialmente aquiral para uma quiral, um problema muito complexo que não permite estudo analítico e que, por ser rápido, não permite uma análise experimental acurada.

Com base no que foi descrito acima, a estrutura desta tese está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados alguns conceitos que podem ser úteis para uma melhor compreensão do trabalho. Neste sentido, primeiramente é realizado uma introdução sobre os cristais líquidos, com base em dois modelos utilizados em seus estudos, a teoria elástica de Frank e o modelo de Landau-de Gennes, e uma noção quanto à interação deste material com forças externas, como superfícies e campos elétricos. Após isso, são apresentados os métodos numéricos utilizados, tendo início no método de Monte Carlo, com a apresentação do potencial de Lebwohl-Lasher e de GHRL, e, em seguida, uma pequena introdução sobre o método de diferenças finitas, de elementos finitos e o método de Runge-Kutta. Fechando o capítulo, são apresentados algumas ferramentas utilizadas na visualização dos resultados, como as matrizes de Muller, utilizadas para a simulação de texturas ópticas, e os parâmetros S_{sb} e S_{tw} , para uma melhor compreensão dos tipos de distorção presentes nas amostras.

No capítulo 3 são apresentados dois dos programas desenvolvidos para a simulação de cristais líquidos. Primeiramente é apresentado o **Marlics**, um programa desenvolvido com base no modelo de Landau-de Gennes em conjunto com métodos determinísticos, que pode ser utilizado para um estudo da dinâmica do sistema, assim como a obtenção dos estados de equilíbrio. Após isso, é apresentado o **Mclics**, desenvolvido com base em métodos estocásticos e no potencial GHRL, porém tendo uma implementação mais simples de diferentes potenciais. Além disso, são apresentados alguns exemplos de uso para os dois programas apresentados.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos em simulações de uma célula periódica planar, isto é, uma célula composta por duas superfícies, uma aplicando um

alinhamento planar homogêneo e a outra um alinhamento planar periódico. Neste contexto, são apresentados simulações realizadas com a presença e ausência de um *pretilt* nas superfícies, assim como os resultados obtidos a partir da aplicação de um campo elétrico externo.

Em seguida, no capítulo 5, é apresentada a fase transiente-planar, que ocorre na transição entre a fase homeotrópica e a planar para cristais líquidos colestéricos. No estudo desta transição, o caso principal investigado é dado para uma célula com a razão $K_{33}/K_{22} = 2$ com ancoramento planar forte. Além disso, é estudada a importância da superfície nessa transição a partir da simulação de células sem a presença de uma força de ancoramento, isto é, superfície livre e para o caso de ancoramentos puramente polares, ou seja, ancoramento homeotrópico e planar degenerado. Para uma melhor compreensão da importância da razão K_{33}/K_{22} , foi analisada também a dinâmica de relaxamento para um célula do tipo planar forte; porém, com a introdução de um cristal líquido utilizando a razão $K_{33}/K_{22} = 1$.

Após isso, são apresentadas algumas considerações finais para o trabalho no capítulo 6, sendo seguida pelo apêndice A, em que são apresentados alguns conceitos a respeito dos defeitos topológicos observados em cristais líquidos nemáticos e colestéricos.

Revisão teórica

No presente capítulo serão apresentados alguns conceitos teóricos no que diz respeito aos estudos dos cristais líquidos. Além disso, serão apresentados os métodos utilizados para a simulação desses sistemas, assim como as formas de visualização utilizadas para a apresentação e análise dos resultados obtidos.

Portanto, será inicialmente realizada uma introdução sobre cristais líquidos, cobrindo brevemente as suas propriedades e duas teorias utilizadas para os seus estudos, sendo elas, a teoria elástica de Frank, tendo por base variações espaciais do campo vetorial $\vec{n}$, e a teoria de Landau-de Gennes, construída com base no tensor Q . Em seguida, será realizada uma introdução aos métodos numéricos utilizados em simulações da fase líquido-cristalina. Dentre esses métodos, será apresentado o método de Monte Carlo, um processo estocástico baseado em cadeias de Markov. Além disso, métodos determinísticos, como o método de diferença finita e o método de elementos finitos, serão expostos em conjunto com o método de Runge-Kutta, utilizado para realizar integrações temporais. Por fim, serão apresentadas algumas das formas de visualização utilizadas na análise dos sistemas modelados computacionalmente, tais como, as matrizes de Mueller, os parâmetros S_{SB} e S_{TW} e o tensor Π .

2.1 Cristais líquidos

Na presente tese serão apresentados estudos voltados especificamente aos cristais líquidos termotrópicos, isto é, materiais que utilizam a temperatura como principal parâmetro para a formação da mesofase líquido cristalina [1]. A mesofase líquido cristalina se caracteriza por apresentar tanto a fluidez, em duas ou três dimensões, quanto uma capacidade de ordenamento das suas moléculas [1]. Devido a esse ordenamento, esse material pode apresentar birrefringência, característica vista em sólidos cristalinos, tendo capacidade de

modificar a polarização de feixes luminosos [1]. Além disso, devido à liberdade de suas moléculas, é possível modelar o tipo de ordenamento desse material com a aplicação de campos externos, tais como campos elétricos. A combinação dessas características tornou possível a aplicação dos cristais líquidos em diversas áreas, desde mostradores ópticos, conhecidos como LCDs (*liquid crystal displays*), até aplicações em fotônica e biossensores.

As moléculas que compõem os cristais líquidos podem apresentar diversas formas [2], tais como os cristais líquidos calamíticos, que apresentam moléculas em forma de bastonetes, e os discóticos, tendo um formato mais semelhante a discos. Além disso, esses materiais podem ser representados em diversas mesofases dependendo do seu nível de ordenamento, tanto em relação à orientação quanto à posição. Dentre elas, a mais estudada é a fase nemática, representada na fig. 2.1-a, em que, apesar de os centros de massa das moléculas estarem dispersos de forma isotrópica, é possível observar um ordenamento molecular [1], tendo como um dos casos mais simples a mesofase nemática uniaxial, onde há um ordenamento referente apenas a uma única direção. Nesse contexto, é possível descrever uma direção preferencial, ou direção média, das moléculas a partir do vetor unitário $\vec{n}$ [1]. Além disso, o nível de organização do sistema pode ser mensurado a partir do parâmetro de ordem microscópico S , sendo este descrito a partir da equação [1]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3(\vec{a} \cdot \vec{n})^2 - 1 \rangle, \quad (2.1)$$

em que $\vec{a}$ representa a direção de cada molécula na região onde a média está sendo realizada. Perceba que o valor de S não depende do sentido das moléculas, isto é, $S(\vec{a}) = S(-\vec{a})$. Desse modo, tem-se que $S \rightarrow 1$ caso todas as moléculas sejam paralelas a $\vec{n}$ e $S \rightarrow 0$ caso elas sejam igualmente distribuídas em todas as direções. Um caso específico da fase nemática é a fase conhecida como nemática quiral, ou colestérica, na qual as suas moléculas se ordenam em pseudocamadas nemáticas, apresentando um pequeno grau de rotação entre camadas vizinhas [1], como pode ser observado na fig. 2.1-b. Dessa forma, os cristais líquidos colestéricos apresentam uma estrutura helicoidal e, no seu estado de equilíbrio, as moléculas apresentam uma rotação completa, na direção do eixo hélico, em uma distância conhecida como passo de equilíbrio, geralmente denominada por p_0 .

Dentre os estudos dos materiais líquido cristalinos, se faz necessário analisar o impacto na energia causado pelas variações espaciais do diretor, $\vec{n}$. Nesse sentido, tem-se a teoria elástica de Frank, em que as distorções são classificadas em diferentes categorias, sendo esse o assunto da subseção seguinte.

2.1.1 Teoria elástica de Frank

No contexto da teoria elástica de Frank, o diretor $\vec{n}$, um campo vetorial contínuo, representa a orientação média das moléculas. Em geral, qualquer *stress* externo que não mude a tendência das moléculas serem paralelas as outras, resulta no material fluir,

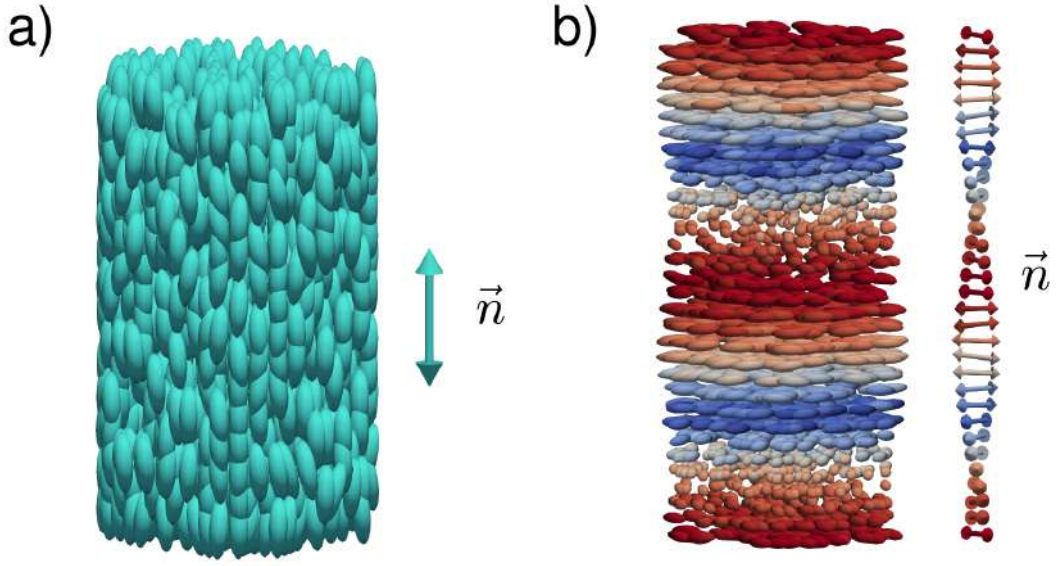


Figura 2.1: Representação gráfica de cristais líquidos a) nemáticos e b) colestéricos.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

enquanto um *stress* externo que mude esta tendência, cria uma força restaurativa, análoga a uma força elástica, para que a orientação preferencial da fase permaneça inalterada. Com isso, pode-se assumir que esse diretor sofre pequenas deformações espaciais e, além disso, que o sistema apresente uma energia associada a essas deformações. Tendo em vista que essa energia deve ser independente do sentido do diretor $\vec{n}$, a densidade de energia elástica, removendo termos de superfície, pode ser descrita por [1]:

$$f_{ela} = K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0)^2 + K_{33} \left(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \right)^2 \quad (2.2)$$

em que K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas que representam as distorções do tipo *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente, e $q_0 = 2\pi/p_0$ é a constante quiral, associada com o passo de equilíbrio, p_0 , da fase colestérica e sendo nula na fase nemática.

Em uma aproximação de uma constante, isto é, $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, é possível reescrever a equação (2.2) como sendo [2]:

$$f_{ela} = \frac{K}{2} \left[(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - 2q_0 \vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) + q_0^2 \right] \quad (2.3)$$

Uma forma alternativa de representação dos cristais líquidos se dá pelo tensor Q , que combina a parte orientacional mesoscópica, representada pelo diretor $\vec{n}$, com a parte microscópica, representada pelo parâmetro S . Nesse contexto, a fase líquido cristalina pode ser estudada também a partir do modelo de Landau-de Gennes.

2.1.2 Modelo de Landau-de Gennes

O parâmetro de ordem tensorial, também conhecido como tensor Q , é definido por uma matriz simétrica de traço nulo com os seus elementos descritos por [3]:

$$Q_{ij} = \frac{S}{2}(3n_i n_j - \delta_{i,j}) + \frac{3P}{2}(l_i l_j - m_i m_j) \quad (2.4)$$

em que n_i é a i -ésima componente do diretor $\vec{n}$, $\vec{l}$ o diretor secundário, $\vec{m}$ é um diretor que complementa o trio ortonormal, isto é, $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{l}$ e P descreve o parâmetro de ordem biaxial. Nessa formulação, o parâmetro de ordem uniaxial, S , é dado pelo maior autovalor do tensor Q , com $\vec{n}$ sendo o autovetor correspondente, enquanto o parâmetro de ordem biaxial, P , é obtido pela diferença entre o segundo e terceiro maior autovalor desse tensor.

A partir de uma expansão do tensor Q , em uma série de potências, utilizando até os termos de quarta ordem, e lembrando que $\text{Tr}Q = 0$, pode-se escrever a equação [4]:

$$f_{LdG} = \frac{a}{2}(T - T^*)\text{Tr}(Q^2) + \frac{B}{3}\text{Tr}(Q^3) + \frac{C}{4}\text{Tr}(Q^2)^2, \quad (2.5)$$

em que a , B e C são parâmetros intrínsecos do material, com o primeiro tendo dimensão N/K e os outros dois de energia. Além disso, enquanto T denota a temperatura absoluta do sistema, T^* indica a temperatura limite para que a fase isotrópica seja estável, sendo ela conhecida como temperatura de *supercooling* [1].

Utilizando a equação (2.5), é possível calcular o parâmetro de ordem S do sistema para uma dada temperatura T . Para isto, considerando um sistema com organização puramente uniaxial, ou seja, $P = 0$, pode-se reescrever a equação (2.5) em termos de S , na seguinte forma:

$$f_{LdG}(S) = \frac{3a}{4}(T - T^*)S^2 + \frac{B}{4}S^3 + \frac{9C}{16}S^4. \quad (2.6)$$

Desta forma, é possível obter o valor de S que minimiza essa energia a partir da derivada:

$$\frac{df_{LdG}}{dS} = \frac{3a}{2}(T - T^*)S + \frac{3B}{4}S^2 + \frac{9C}{4}S^3, \quad (2.7)$$

que possui as raízes:

$$\begin{aligned} S_1 &= 0; \\ S_2 &= \frac{-B + \sqrt{B^2 - 24a(T - T^*)C}}{6C}; \\ S_3 &= \frac{-B - \sqrt{B^2 - 24a(T - T^*)C}}{6C}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Com isso, a fim de investigar quais destes valores representam mínimos ou máximos da equação (2.6), a equação (2.7) é novamente derivada, resultando em:

$$\frac{d^2 f_{LdG}}{dS^2} = \frac{3a}{2}(T - T^*) + \frac{12B}{4}S + \frac{27C}{4}S^2. \quad (2.9)$$

Perceba que S_1 representa o estado isotrópico do sistema e, conseqüentemente, para que essa fase corresponda a um mínimo de energia, $T > T^*$ e o parâmetro a deve ser positivo e não nulo. Além disso, é importante notar que, tanto S_2 quanto S_3 só possuem valores reais caso $B^2 > 24a(T - T^*)C$, ou seja, apenas se $T < T^* + B^2/24aC$ e, a partir deste limite, apenas a fase isotrópica é estável. Para assegurar que, em baixas temperaturas, o mínimo global seja dado pelo estado com parâmetro de ordem positivo, o parâmetro B deve ser negativo, enquanto C é positivo. Desta forma, S_2 representa o parâmetro de ordem do equilíbrio do sistema em um estado ordenado, isto é, a fase nemática, representado por S_{eq} . Com isso, no escopo $0 > T - T^* > B^2/24aC$ as fases $S = 0$ e $S = S_{eq}$ são mínimos locais e, dessa forma, pode-se obter a temperatura da transição nemática-isotrópica, T_{NI} , ou seja, a temperatura onde a fase nemática se torna energeticamente mais favorável que a isotrópica. Neste caso, pode-se calcular que essa transição ocorra na temperatura em que $f_{LdG}(S_{eq}) = f_{LdG}(0) = 0$, ou seja:

$$a(T_{NI} - T^*) + \frac{B}{3}S_{eq} + \frac{3C}{4}S_{eq}^2 = 0, \quad (2.10)$$

que, comparando com a equação (2.7) em $T = T_{NI}$ e $S = S_{eq}$, ou seja:

$$a(T_{NI} - T^*) + \frac{B}{2}S_{eq} + \frac{3C}{2}S_{eq}^2 = 0, \quad (2.11)$$

é possível obter uma expressão independente de a e $(T_{NI} - T^*)$:

$$\frac{1}{6}BS_{eq} + \frac{3}{4}CS_{eq}^2 = 0, \quad (2.12)$$

e, conseqüentemente, pode-se definir S_{eq} na temperatura de transição:

$$S_{eq} = -\frac{2B}{9C}. \quad (2.13)$$

Substituindo esse valor de S_{eq} na equação (2.10) ou (2.11), é possível obter a temperatura de transição:

$$T_{NI} = T^* + \frac{B^2}{27aC}. \quad (2.14)$$

Com isso, é possível definir quatro limites de temperatura diferentes: em $T - T^* > B^2/24aC$ apenas a fase isotrópica é estável; em $B^2/24aC > T - T^* > B^2/27aC$ a fase nemática é metaestável; para $B^2/27aC > T - T^* > 0$, a fase nemática é a fase estável

enquanto a isotrópica se torna a fase metaestável; por fim, em $T - T^* < 0$ a fase nemática é a única estável. Desta forma, na modelagem da fase nemática é conveniente trabalhar com $T < T^*$, garantindo assim que o sistema se apresente na fase nemática. Na figura 2.2, estão representadas as energias em função do parâmetro S para quatro temperaturas distintas.

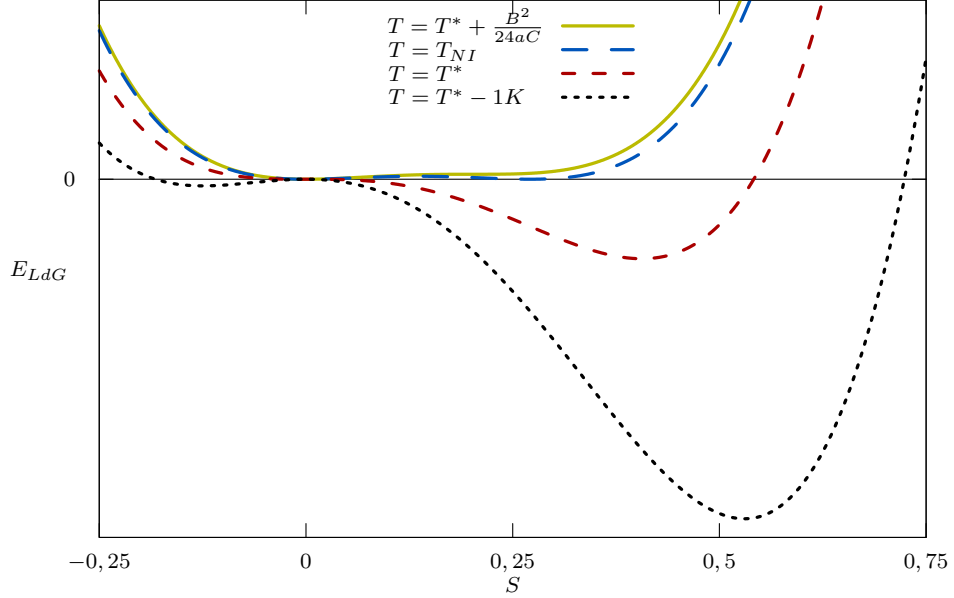


Figura 2.2: Gráfico da energia por S para as 3 temperaturas de transição e para $T = T^* - 1K$. A linha horizontal representa $E = 0$.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Além do estudo da transição de fase, o modelo de Landau-de Gennes também pode ser utilizado para estudar as deformações espaciais do tensor Q . A contribuição energética, devido a essas deformações, pode ser escrita como [4]:

$$\begin{aligned}
 f_{LdG}^{ela} = & \frac{L_1}{2} Q_{ij,k} Q_{ij,k} + \frac{L_2}{2} Q_{ik,i} Q_{jk,j} + \frac{L_3}{2} Q_{ij} Q_{kl,i} Q_{kl,j} \\
 & + \frac{L_s}{2} Q_{ij,k} Q_{ik,j} + 2q_0 L_q \varepsilon_{ijl} Q_{ik} Q_{lj,k},
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

em que foi empregada a notação para somatórias de Einstein, isto é, índices repetidos representam uma somatória em todos os elementos e ε_{ijk} é o tensor de *Levi-Civita*. Além disso, as constantes L_1, L_2, L_3, L_s e L_q podem ser parametrizadas em termos das

constantes elásticas, vistas na equação (2.2). As relações entre as constantes elásticas de Frank e as de Landau-de Gennes podem ser escritas como [4]:

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \frac{2(K_{33} - K_{11} + 3K_{22})}{27S_{eq}^2}; \\
 L_2 &= \frac{4(K_{11} - K_{22} - K_{24})}{9S_{eq}^2}; \\
 L_3 &= \frac{4(K_{33} - K_{11})}{27S_{eq}^2}; \\
 L_s &= \frac{4K_{24}}{9S_{eq}^2}; \\
 L_q &= \frac{2K_{22}}{9S_{eq}^2}.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Perceba que, utilizando $K_{24} = 0$ e a aproximação de uma única constante, $K_{11}=K_{22}=K_{33}=K$, a equação (2.15) pode ser reescrita na forma reduzida:

$$f_{LdG}^{ela} = \frac{L}{2} (Q_{ij,k} Q_{ij,k} + 4q_0 \varepsilon_{ijl} Q_{ik} Q_{lj,k}). \tag{2.17}$$

Além dos modelos que visam explicar como a fase líquido cristalina se comporta, o estudo dos efeitos causados por fatores externos, tais como efeitos de ancoramento com a superfície e interações com campos elétricos ou magnéticos, também devem ser levados em conta. Desta forma, nas próximas seções serão introduzidos alguns conceitos sobre as interações com fatores externos, levando em conta tanto formulações em termos do diretor $\vec{n}$ quanto em termos do tensor Q .

2.1.3 Interação com o campo externo

Os cristais líquidos são materiais que possuem anisotropia dielétrica e diamagnética, isto é, as permissividades dielétrica e diamagnética apresentam diferenças quando observadas paralela ou perpendicularmente ao diretor $\vec{n}$ [1]. Tanto o cálculo com a interação com campos elétricos quanto com campos magnéticos podem ser realizados similarmente e, dessa forma, nesta seção será apresentada apenas a interação com o campo elétrico. Nesse contexto, o campo de deslocamento elétrico, $\vec{D}$, pode ser escrito por [5]:

$$\begin{aligned}
 \vec{D} &= \epsilon_{\parallel} (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} + \epsilon_{\perp} (\vec{E} - [(\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n}]) \\
 &= \epsilon_{\perp} \vec{E} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n},
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

em que $\epsilon_{\parallel}$ e $\epsilon_{\perp}$ representam, respectivamente, a polarizabilidade paralela e perpendicular a $\vec{n}$. Com isso, a contribuição no potencial devido a esse campo elétrico pode ser dada por:

$$f_{ele} = - \int_{vol} \vec{D} \cdot d\vec{E} = -\frac{1}{2}\epsilon_{\perp}|E^2| - \frac{1}{2}\epsilon_a(\vec{n} \cdot \vec{E})^2, \quad (2.19)$$

em que $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ representa a anisotropia dielétrica. Perceba que, quando $\epsilon_a > 0$, o potencial elétrico é minimizado quando o diretor $\vec{n}$ se alinha paralelamente ao campo, favorecendo essa configuração, e, similarmente, $\epsilon_a < 0$ favorece um alinhamento perpendicular ao campo.

Para os estudos da influência do campo elétrico em termos do tensor Q , a equação (2.19) pode ser reescrita na forma:

$$\begin{aligned} f_{ele} &= -\frac{1}{2}\epsilon_{\perp}|E^2| - \frac{1}{2}\epsilon_a E_i n_i E_j n_j \\ &= -\frac{1}{2}\epsilon_{\perp}|E^2| - \frac{1}{2}\epsilon_a E_i E_j \frac{2}{3} \left[\frac{3}{2}(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{i,j}) + \frac{1}{2}\delta_{i,j} \right] \\ &= -\frac{1}{2}\bar{\epsilon}|E^2| - \frac{1}{3}\epsilon_a E_i E_j Q_{ij}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

em que $\bar{\epsilon} = (2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel})/3$ representa a permissividade média do material.

2.1.4 Interação com a superfície

Na interface entre o cristal líquido e outros materiais, a energia potencial difere de regiões onde apenas o cristal líquido se faz presente [1]. Considerando apenas os casos em que essa interação emprega uma direção preferencial ao cristal líquido, como descrito na figura 2.3, pode-se denotar essa direção como eixo fácil (*easy axis*). Na figura 2.3, a normal da superfície de contato está representada pela direção z , com o eixo fácil $\hat{e}$ sendo escrito pelo ângulo polar θ_0 e pelo ângulo azimutal ϕ_0 . Nesse caso, é possível determinar quatro tipos principais de ancoramento [1], como descritos à seguir. Quando $\theta_0 = 0^\circ$, o eixo fácil se encontra alinhado perpendicularmente à superfície, esse caso é denominado ancoramento homeotrópico. Quando $\theta_0 = 90^\circ$ e ϕ_0 é bem definido, o ancoramento é conhecido por planar homogêneo, porém, caso não haja um eixo azimutal preferido o ancoramento é denominado planar degenerado. Por fim, para os casos em que $0^\circ < \theta_0 < 90^\circ$, o ancoramento é definido como inclinado.

O potencial de interação devido ao ancoramento pode ser descrito pelo modelo de Rapini-Papoular:

$$f_s = W_p \sin^2 \beta_p + W_a \sin^2 \beta_a, \quad (2.21)$$

em que β_p e β_a representam a diferença angular entre o diretor $\vec{n}$ e o eixo fácil devido ao desvio na direção polar e azimutal, tendo W_p e W_a representando a intensidade de

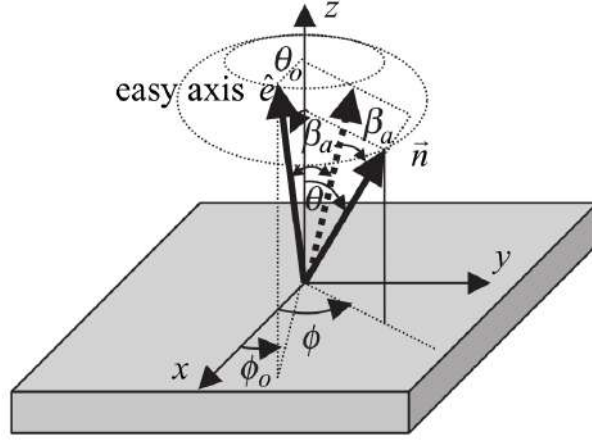


Figura 2.3: Representação dos ângulos β_a e β_p entre o diretor $\vec{n}$ e o eixo fácil $\hat{e}$. Imagem adaptada da referencia [1].

ancoramento nessas direções. Para pequenos desvios, esse potencial pode ser aproximado na forma:

$$f_s \approx W_p \sin^2(\theta - \theta_0) + W_a \sin^2 \theta_0 \sin^2(\phi - \phi_0), \quad (2.22)$$

sendo θ e ϕ o ângulo polar e azimutal do material líquido cristalino.

Até este ponto, foram considerados apenas os efeitos do ancoramento no diretor $\vec{n}$, e não os seus efeitos no parâmetro de ordem S . Dessa forma, assumindo que a superfície induza um grau de ordenamento S_0 , pode-se descrever o tensor superficial $Q_{ij}^0 = S_0(3n_i^0 n_j^0 - \delta_{ij})/2$. Com isso, o potencial de interação com a superfície, no formalismo do tensor Q e com intensidade de ancoramento W , pode ser descrito por:

$$f_s = \frac{W}{2} \text{Tr}[(Q_{ij} - Q_{ij}^0)^2], \quad (2.23)$$

sendo essa a adaptação para o potencial de Rapini-Papoular que foi proposta por Nobile-Durant [6].

O potencial descrito por Nobile-Durant considera apenas os casos homogêneos, sejam eles planares, homeotrópicos ou inclinados, portanto é necessária uma expressão para a aplicação dos ancoramentos planares degenerados em termos do tensor Q . Neste caso específico, pode ser utilizado o potencial desenvolvido por Fournier-Galatola [7]. Para isto, será utilizada a seguinte variante do tensor Q :

$$\tilde{Q}_{ij} = Q_{ij} + \frac{1}{2} S_0 \delta_{ij}. \quad (2.24)$$

Com isso, pode-se definir o tensor $\tilde{Q}_{ij}^\perp = P_{ik}\tilde{Q}_{kl}P_{lj}$ como uma projeção de Q_{ij} na superfície, em que $P_{ij} = \delta_{ij} - \nu_i\nu_j$ é o operador de projeção. Dessa forma, o potencial de Fournier-Galatola pode ser descrito por:

$$f_{fg} = W_1(\tilde{Q}_{ij} - \tilde{Q}_{ij}^\perp)^2 + W_2(\tilde{Q}_{ij}\tilde{Q}_{ij} - 9S_0^2)^2. \quad (2.25)$$

Partindo tanto da teoria elástica de Frank quanto do modelo de Landau-de Gennes, é possível realizar simulações a fim de estudar tanto o relaxamento quanto os estados de equilíbrio da fase líquido cristalina. Além desses métodos, pode-se empregar o método de Monte Carlo, que será introduzido a seguir, e as diferenças e vantagens de cada método serão discutidas nos próximos capítulos.

2.2 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo tem como base o uso de sorteios aleatórios e das probabilidades envolvidas pelo sistema a ser estudado [8]. Nesse contexto, aqui será apresentada uma das suas aplicações na mecânica estatística, isto é, o algoritmo de Metropolis [8]. Esse algoritmo pode ser descrito a partir das cadeias de Markov que é a probabilidade de transição para um estado seguinte depende apenas do estado atual, desconsiderando a memória do sistema de estados anteriores [8]. Dessa forma, no algoritmo de Metropolis a probabilidade do sistema transitar entre dois estados é dada pelas probabilidades de cada estado [8]. Lembrando que, dentro do ensemble canônico, a probabilidade do sistema se encontrar no i -ésimo estado é dada por [8]:

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z}, \quad (2.26)$$

em que E_i representa a energia do i -ésimo estado, T denota a temperatura do sistema, k_B é a constante de Boltzman e $Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$ é a função de partição. Com isso, conforme o algoritmo de Metropolis, é possível definir a probabilidade do sistema passar do i -ésimo estado para o j -ésimo estado como sendo:

$$p_{i \rightarrow j} = \frac{p_j}{p_i} = \frac{e^{-E_j/k_B T}/Z}{e^{-E_i/k_B T}/Z} = e^{-(E_j - E_i)/k_B T}. \quad (2.27)$$

Perceba que, dessa forma, não existe a necessidade de se conhecer a função de partição, ou seja, podemos calcular a probabilidade de um estado evoluir para outro apenas considerando a diferença de energia entre esses estados.

Tendo isso em mãos, é possível utilizar o algoritmo de Metropolis para analisar as características do sistema a partir de médias de observáveis, com os seguintes passos:

1. Uma rede é criada tendo o seu estado inicial condicionado pelo estudo realizado;

2. Uma pequena alteração é proposta em um ponto da rede;
3. A variação da energia entre o estado antigo e o estado proposto é calculado;
4. Um sorteio é realizado para determinar se o novo estado é aceito, respeitando equação (2.27);
5. É realizada a extração dos dados necessários;
6. Os passos 2 à 5 são repetidos até que os dados coletados sejam estatisticamente suficientes;
7. É realizada uma média dos dados obtidos;
8. Os parâmetros utilizados são alterados conforme as necessidades do estudo, iniciando-se um novo conjunto de sorteios.

Perceba que, quando a diferença de energia em $p_{i \rightarrow j}$ é negativa, tem-se uma probabilidade maior do que 1 e, desta forma, o estado proposto é automaticamente aceito no quarto passo. Além disso, o número de sorteios necessários depende fortemente do sistema simulado, sendo importante que a adição de mais sorteios não altere significativamente as médias obtidas. Outro ponto que deve ser mencionado é que, caso o estado inicial do sistema seja muito diferente do estado de equilíbrio, os valores obtidos no início da simulação serão muito diferentes dos valores obtidos no final. Dessa forma, para que se obtenha uma média de algum observável com valores devido apenas, ou principalmente, às flutuações térmicas, o número de sorteios pode se tornar desnecessariamente grande. Assim sendo, uma forma de contornar esse problema é realizar um transiente, isto é, sortear um número de estados até que o sistema atinja o equilíbrio e, a partir disso, começar a computar a média das variáveis.

O método de Monte Carlo pode ser utilizado para se estudar a organização dos diretores na fase nemática, dependendo da escolha do potencial adequado, como no modelo de Lebwohl-Lasher, que será apresentado a seguir.

2.2.1 Modelo de Lebwohl-Lasher

O modelo de Lebwohl-Lasher tem como base uma interação entre pares de diretores, situados em pontos de uma rede cúbica, que pode ser expresso como: por [9]:

$$H_{ij} = -JP_2(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j), \quad (2.28)$$

em que J é uma constante com dimensão de energia e $\vec{n}_i$ ($\vec{n}_j$) representa o diretor do i (j)-ésimo sítio.

Utilizando o modelo de Lebwohl-Lasher é possível obter uma estimativa da temperatura de transição entre a fase isotrópica e a fase nemática. Para tal, é conveniente definir a temperatura reduzida como $T_R = k_B T / J$. Além disso, nesta tese, cada mudança proposta, sendo essa aceita ou não, no sistema será definido como um passo de Metrópolis, ou simplesmente passo. Com isso, quando a quantidade de passos for o suficiente para que, em média, cada ponto da rede seja sorteado uma vez, será contabilizado um passo de Monte Carlo.

Quanto à variação dos diretores da rede que é proposta a cada passo, inicialmente um sítio é escolhido aleatoriamente. Com isso, pode-se sortear uma das direções cartesianas e rotacionar o diretor, utilizando um ângulo aleatório, em volta desta direção. Nesse caso, deve-se notar que, permitir um grau de rotação muito alto, por exemplo, de $-\pi$ a π , pode levar o algoritmo a recusar muitos dos estados propostos. Por outro lado, permitindo apenas pequenos ângulos de rotação pode levar o sistema a realizar muitos passos para que pequenas alterações na rede sejam percebidas. Um meio de contornar esse problema é definir um ângulo de rotação máximo, ajustando ele a cada passo de Monte Carlo para que sua taxa de aceitação seja aproximadamente 50%. Por fim, pode ser necessário o cálculo do parâmetro de ordem do sistema a cada passo de Monte Carlo, que, como mencionado anteriormente, pode ser obtido a partir do maior autovalor da matriz:

$$Q_{ij} = \langle (3n_i n_j - \delta_{i,j}) / 2 \rangle, \quad (2.29)$$

com n_i sendo a i -ésima componente do diretor $\vec{n}$, $\delta(i, j)$ sendo a delta de Kronecker e a média sendo realizada em todos os sítios da rede, ou localmente, em torno apenas dos vizinhos, quando pertinente. Desse modo, é possível se obter a temperatura reduzida de transição $T_R^{NI} = 1,1213$, como apresentado na referência [10].

Além disso, esse modelo pode ser utilizado para o estudo da configuração de equilíbrio do sistema para diversos tipos de ancoramento [11, 12], geometrias [13–15], entre outras condições. Por outro lado, esse modelo assume que os três tipos de distorção, *splay*, *twist* e *bend*, apresentam a mesma influência no sistema, trata-se da aproximação de constante única, discutida acima. Dessa forma, a introdução de uma anisotropia elástica em cristais líquidos, aproximando um pouco mais o modelo com a teoria elástica de Frank, pode ser realizada a partir do modelo GHRL e um aditivo quiral.

2.2.2 Modelo GHRL e LS

O modelo GHRL, nomeado a partir de Gruhn, Hess, Romano e Luckhurst, pode ser visto a partir de uma discretização da teoria elástica de Frank [16]. Esse modelo estende o modelo de LL adicionando a anisotropia elástica. Desse modo, interações com diretores passam a depender também de sua posição relativa. Em 2003, o modelo foi adaptado por Luckhurst e Saieli para incorporar ainda interações quirais [17]. Esse modelo é, então,

conhecido com modelo LS, de modo que na ausência de quiralidade, o modelo GHRL é recuperado. No modelo LS, a interação entre o sítio i com o seu vizinho localizado no sítio j , pode ser descrita como:

$$\begin{aligned} H_{ij} = & \lambda[P_2(a) + P_2(b)] + \mu \left[abc - \frac{1}{9} \right] + \nu [P_2(c)] \\ & + \rho [P_2(a) + P_2(b))P_2(c)] + \sigma P_1(d) \frac{c}{|c|}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

em que $a = \vec{n}_i \cdot \vec{r}_{ij}$, $b = \vec{n}_j \cdot \vec{r}_{ij}$, $c = \vec{n}_i \cdot \vec{n}_j$ e $d = \vec{n}_i \cdot (\vec{n}_j \times \vec{r}_{ij})$ e tendo P_1 e P_2 denotando, respectivamente, o primeiro e o segundo polinômio de Legendre. Além disso, os coeficientes dos termos de energia da equação (2.30) se conectam com as constantes elásticas a partir das seguintes relações [16]:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{9} \Lambda (2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}); \\ \mu &= \Lambda (-K_{11} + K_{22}); \\ \nu &= \frac{1}{9} \Lambda (K_{11} - 3K_{22} - K_{33}); \\ \rho &= \frac{1}{9} \Lambda (K_{11} - K_{33}); \\ \sigma &= -\Lambda K_{22} q_0^*, \end{aligned} \quad (2.31)$$

em que Λ denota o tamanho dos sítios e $q_0^* = q_0 \Lambda$. Neste caso, a temperatura reduzida é geralmente descrita por $T_R = k_B T / |\nu|$. Com isso, o tamanho dos sítios pode ser estimado como:

$$\Lambda = \frac{1}{T_R} \left(\frac{9k_B T}{|K_{11} - 3K_{22} - K_{33}|} \right). \quad (2.32)$$

Por exemplo, para a simulação de um cristal líquido do tipo E7 [18], que possui as constantes elásticas $K_{11} = 11,1$ pN, $K_{22} = 7,5$ pN e $K_{33} = 17,1$ pN, em sua fase nemática, aproximadamente em $T = 300$ K, e utilizando $T_R = 0,2$, o tamanho dos sítios serão dados por $\Lambda \approx 7,0$ nm. Além disso, é conveniente notar que, $p_0^* = 2\pi q_0^* = p_0 / \Lambda$ denota o número de sítios necessários para que as moléculas colestéricas façam uma rotação de duas voltas. Perceba que, tratando um sistema sob isotropia elástica, $K_{11} = K_{22} = K_{33}$, e na ausência de quiralidade, esse modelo se reduz ao modelo de Lebwohl-Lasher, tendo $\nu = J$.

Além de métodos estocásticos, como o Monte Carlo aqui apresentado, as simulações em cristais líquidos podem ser realizadas a partir de métodos determinísticos, isto é, métodos que partindo de uma mesma condição inicial, e utilizando os mesmos parâmetros, devem sempre convergir para o mesmo resultado. Dessa forma, na próxima seção serão apresentados alguns desses métodos aplicados ao modelo de Landau-de Gennes.

2.3 Métodos Determinísticos

Para a aplicação dos métodos a seguir é necessário obter uma equação que descreva o relaxamento do sistema. Dessa forma, é possível partir da análise do estado de equilíbrio de um sistema líquido cristalino, que pode ser obtido a da equação de Euler-Lagrange. Com isso, o estado de equilíbrio dos sistemas, no contexto do modelo de Landau-de Gennes, pode ser escrito como:

$$0 = \left(\frac{\partial f_{LdG}}{\partial Q_{kl}} - \frac{\partial}{\partial x_m} \frac{f_{LdG}}{\partial Q_{kl,m}} \right). \quad (2.33)$$

Porém, resolver a equação (2.33) pode-se mostrar uma tarefa árdua, ou até mesmo impossível, dependendo do sistema analisado. Além disso, a solução dessa equação não apresenta a dinâmica do sistema até esse determinado estado. Com isso, o uso do Gradiente Descendente pode ser útil, tanto para se obter o estado de equilíbrio quanto para se estudar a dinâmica dos sistemas, uma vez que trata-se de um algoritmo utilizado exatamente para minimizar funções. Dessa forma, pode ser calculado a partir de:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -\frac{\Lambda_{ijkl}}{\mu} \left(\frac{\partial f_{LdG}}{\partial Q_{kl}} - \frac{\partial}{\partial x_m} \frac{f_{LdG}}{\partial Q_{kl,m}} \right), \quad (2.34)$$

onde o tensor $\Lambda_{ijkl} = (\delta_{ik}\delta_{jl}) + (\delta_{il}\delta_{jk}) - \frac{2}{3}(\delta_{ij}\delta_{kl})$ garante que o tensor Q_{ij} se mantenha simétrico e com o traço nulo e μ representa a viscosidade de rotação. Nas bordas, as condições de contorno na evolução do tensor Q_{ij} podem ser calculadas a partir da equação:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -\frac{\Lambda_{ijkl}}{\mu_s} \left(\frac{\partial f_{LdG}}{\partial Q_{kl,m}} - \nu_m \frac{f_{LdG}^{surf}}{\partial Q_{kl,m}} \right), \quad (2.35)$$

onde ν_m é a m -ésima componente da direção normal à superfície. Assim, utilizando as equações (2.34) e (2.35) é possível simular o relaxamento do material líquido cristalino para diversas condições iniciais. Para tal, são necessários métodos para a discretização espacial, como o método de diferenças finitas e o método de elementos finitos que serão apresentados a seguir, e para a evolução temporal, como o método de Runge-Kutta que será exibida logo após.

2.3.1 Método de diferenças finitas

De forma simplificada, o método de diferença finitas pode ser visto como uma solução de equações diferenciais a partir da discretização das derivadas. Nesse sentido, os valores das variáveis de interesse são definidos em um conjunto de pontos, também conhecido como rede, distribuídos espacialmente, e as suas derivadas espaciais são obtidas a partir de aproximações.

Partindo do caso unidimensional, seja u uma função de x , podemos escrever o valor u nos pontos $x + \Delta x$ e $x - \Delta x$ a partir da série de Taylor como:

$$u(x + \Delta x) = u(x) + \Delta x \frac{du}{dx} + \Delta x^2 \frac{d^2u}{dx^2} + \Delta x^3 \frac{d^3u}{dx^3} + \dots, \quad (2.36)$$

$$u(x - \Delta x) = u(x) - \Delta x \frac{du}{dx} + \Delta x^2 \frac{d^2u}{dx^2} - \Delta x^3 \frac{d^3u}{dx^3} + \dots, \quad (2.37)$$

é possível obter uma aproximação para du/dx utilizando dois pontos das seguintes maneiras:

$$\frac{du}{dx} = \frac{u(x + \Delta x) - u(x - \Delta x)}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2). \quad (\text{diferença centrada}) \quad (2.38)$$

Perceba que, para a realização destas aproximações uma série de termos devem ser desconsideradas, sendo elas agrupadas em $\mathcal{O}$, que pode ser visto como o erro de cada método. Desta forma, nota-se que nas aproximações acima mencionadas, tanto a diferença progressiva quanto a regressiva são aproximações de primeira ordem, enquanto a diferença centrada é uma aproximação de segunda ordem. Além disso, aproximações de ordens superiores podem ser obtidas a partir do uso de mais pontos. Similarmente, a segunda derivada pode ser obtida a partir da seguinte aproximação:

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{u(x - \Delta x) - 2u(x) + u(x + \Delta x)}{2\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2), \quad (2.39)$$

sendo aqui apresentada apenas a diferença centrada de segunda ordem.

2.3.2 Método de elementos finitos (FEM)

No âmbito do método de elementos finitos (*FEM - finite method elements*), o espaço que compreende o sistema a ser estudado é denominado domínio, sendo esse representado por Ω . Nesse método, o domínio Ω é inicialmente dividido em um conjunto de sub-domínios, ou elementos, tendo o e -ésimo elemento denotado por Ω_e , sendo esse conjunto geralmente nomeada como malha¹. Para cada um desses elementos, a equação do sistema precisa ser reescrita na forma fraca, que será melhor explicada logo abaixo. Desta forma, a solução das equações é calculada em cada elemento a partir de uma aproximação polinomial. Após isso, essas soluções precisam ser reagrupadas, respeitando as regras de continuidades impostas pelo sistema, sendo essas as principais etapas do método [19]. Tendo em vista que a dinâmica do tensor Q_{ij} é descrita por um sistema de equações diferenciais não lineares, a derivação do FEM pode se mostrar muito complicada. Dessa forma, para melhor ilustrar os mecanismos desse método, a construção do FEM será realizado para o

¹ *Grid* no inglês

problema de difusão e, ao final, discutimos algumas alterações que devem ser utilizadas para aplicação ao modelo de Landau-de Gennes.

A divisão do domínio em elementos menores pode se mostrar conveniente por dois motivos. Primeiramente, caso o sistema apresente regiões com características diferentes, seja devido à geometria ou pelas propriedades intrínsecas do material, a solução dessas regiões pode ser calculada separadamente. Além disso, encontrar uma solução que satisfaça cada elemento tende a ser mais simples do que a solução global do sistema. Para a construção desses elementos, são utilizados objetos geométricos com formatos que dependem da geometria do problema a ser estudado. Por exemplo, em casos unidimensionais os elementos devem ser representados por segmentos de reta, porém, em um problema bidimensional é possível utilizar elementos triangulares e retangulares. Além disso, no caso tridimensional os elementos podem tomar a forma tetraedral e hexaedral. Esses elementos são limitados por nós externos sendo esses representados por dois pontos, limitando um segmento de reta, nos casos unidimensionais, e pelos vértices nos casos bi e tridimensionais. Além dos elementos externos, o sistema também pode contar com a presença de elementos internos, adicionados com o intuito de aumentar o grau de interpolação do sistema.

Tendo a malha formada, é necessário reescrever as equações do problema para que ele seja resolvido dentro de cada elemento. Se por um lado, a forma forte é apresentada pelo conjunto de equações e condições de contorno que governam o sistema, a forma fraca deve conter as mesmas informações, porém com menores requisitos de continuidade. Para melhor exemplificar esse conceito, aqui será apresentada a construção da forma fraca voltada a um problema mais simples, como a equação de difusão:

$$\frac{dA}{dt} = D\vec{\nabla}^2 A. \quad (2.40)$$

Nesse caso, a equação de difusão, ao ser multiplicada por uma função peso $w(\vec{x})$ e integrada em todo o volume do elemento Ω_e , pode ser reescrita como uma integral ponderada, dada por:

$$\int_{\Omega_e} w(\vec{x}) \left[\frac{dA^e}{dt} - D\vec{\nabla}^2 A^e \right] d^3\vec{x} = 0, \quad (2.41)$$

em que A^e representa a solução de A dentro do elemento e . A equação (2.41) pode ser reescrita, utilizando a integração por partes e aplicando o teorema de Gauss, na forma:

$$\int_{\Omega_e} \left[w(\vec{x}) \frac{dA^e}{dt} + D\vec{\nabla} w(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla} A^e \right] d^3\vec{x} - \oint_{\Gamma_e} [Dw(\vec{x})\vec{\nabla} A^e] \cdot \hat{n} ds = 0, \quad (2.42)$$

na qual a segunda integral é realizada sobre toda a superfície do elemento Ω_e , com normal $\hat{n}$. Dessa modo, se obtêm a formulação fraca, que contém as equações do sistema e as condições de contorno, escritas apenas em termos da primeira derivada espacial de

A , em contrapartida à forma forte que contém a segunda derivada espacial. Assim, enquanto a formulação forte necessita que a segunda derivada de A seja contínua, a forma fraca depende apenas da primeira derivada, ou seja, apresenta um menor requisito de continuidade, como mencionado anteriormente.

Após a confecção da malha e formulação fraca do problema, é possível calcular a solução aproximada para cada elemento. Nesse sentido, partindo de um exemplo mais simples, isto é, um caso independente do tempo, a aproximação de A em um dado elemento Ω_e , contendo n nós, pode ser escrita como:

$$A^e(\vec{x}) = \sum_{m=1}^n A^{e,m} \psi^{e,m}(\vec{x}), \quad (2.43)$$

em que $A^{e,m}$ representa os valores de $Q_{ij}(x)$ no m -ésimo nó do elemento Ω_e e $\psi^{e,m}(x)$ é uma função de aproximação, sendo 1 quando $\vec{x}$ representa a posição do m -ésimo nó e 0 caso $\vec{x}$ represente a posição de qualquer outro nó. Quanto ao caso dependente do tempo, a solução aproximada pode ser escrita tanto de forma acoplada quanto desacoplada. Neste exemplo será apresentada a forma desacoplada, sendo essa geralmente mais simples. Neste caso, a aproximação toma a forma:

$$A^e(\vec{x}, t) = \sum_{m=1}^n A^{e,m}(t) \psi^{e,m}(\vec{x}), \quad (2.44)$$

na qual a função de aproximação ($\psi^{e,m}(\vec{x})$) representa apenas a solução espacial enquanto $A^{e,m}(t)$ contém as informações da evolução temporal. A partir dessa aproximação a equação (2.42) pode ser reescrita como:

$$\sum_{m=1}^n \int_{\Omega_e} \left[\omega(\vec{x}) \psi^{e,m} \frac{dA^{e,m}}{dt} + DA^{e,m} \vec{\nabla} \omega(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla} \psi^{e,m} \right] d^3 \vec{x} - \oint_{\Gamma_e} DA^{e,m} \omega(\vec{x}) \vec{\nabla} \psi^{e,m} \cdot \hat{n} ds = 0. \quad (2.45)$$

Além disso, lembrando que o método de elementos finitos utiliza aproximações polinomiais, o valor de A^e pode ser escrito como:

$$A^e(\vec{x}, t) = a^{e,0}(t) + a^{e,1}(t)x + a^{e,2}(t)y + a^{e,3}(t)z \quad (2.46)$$

no caso de elementos tetraedrais, em uma interpolação linear, ou como:

$$\begin{aligned} A^e(\vec{x}, t) &= a^{e,0}(t) + a^{e,1}(t)x + a^{e,2}(t)y + a^{e,3}(t)z + a^{e,4}(t)x^2 \\ &+ a^{e,5}(t)y^2 + a^{e,6}(t)z^2 + a^{e,7}(t)xy + a^{e,8}(t)xz + a^{e,9}(t)yz, \end{aligned} \quad (2.47)$$

em uma interpolação quadrática. Perceba que um grau de interpolação maior induz uma maior quantidade de termos e, conseqüentemente, tem-se a inclusão dos nós internos aos

elementos. Diferentes geometrias também influenciam na presença de termos cruzados, como pode ser visto em um elemento hexaedral com grau de interpolação p , cuja aproximação pode ser descrita por:

$$A^e(\vec{x}, t) = \sum_{l=1}^p \sum_{m=1}^p \sum_{n=1}^p a^{e,lmn}(t) x^{l-1} y^{m-1} z^{n-1}, \quad (2.48)$$

em que $a^{e,lmn}$ representa os coeficientes polinomiais.

Além disso, uma forma conveniente para as funções de peso deve ser utilizada. Para isso, pode-se construir um sistema de equações utilizando os valores das funções de aproximação, isto é, $w(\vec{x}) = \psi_{ij,m}^e(\vec{x})$, sendo esse conhecido como método de Garlekin [19]. Desta forma, aplicando o método de Garlekin na equação (2.45), é possível obter o sistema de equações [19]:

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^n \int_{\Omega_e} \left[\psi^{e,0} \psi^{e,m} \frac{dA^{e,m}}{dt} + DA^{e,m} \vec{\nabla} \psi^{e,0} \cdot \vec{\nabla} \psi^{e,m} \right] d^3 \vec{x} - \oint_{\Gamma_e} DA^{e,m} \psi^{e,0} \vec{\nabla} \psi^{e,m} \cdot \hat{n} ds &= 0; \\ \sum_{m=1}^n \int_{\Omega_e} \left[\psi^{e,1} \psi^{e,m} \frac{dA^{e,m}}{dt} + DA^{e,m} \vec{\nabla} \psi^{e,1} \cdot \vec{\nabla} \psi^{e,m} \right] d^3 \vec{x} - \oint_{\Gamma_e} DA^{e,m} \psi^{e,1} \vec{\nabla} \psi^{e,m} \cdot \hat{n} ds &= 0; \\ &\vdots \\ \sum_{m=1}^n \int_{\Omega_e} \left[\psi^{e,n} \psi^{e,m} \frac{dA^{e,m}}{dt} + DA^{e,m} \vec{\nabla} \psi^{e,n} \cdot \vec{\nabla} \psi^{e,m} \right] d^3 \vec{x} - \oint_{\Gamma_e} DA^{e,m} \psi^{e,n} \vec{\nabla} \psi^{e,m} \cdot \hat{n} ds &= 0. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Assim, as equações do sistema podem ser escritas na forma tensorial como:

$$\sum_{m=1}^n T^{m,i} \frac{dA^{e,m}}{dt} + U^{m,i} A^{e,m} = 0, \quad (2.50)$$

em que:

$$T^{m,i} = D \int_{\Omega_e} \psi^{e,i}(\vec{x}) \psi^{e,m}(\vec{x}) d^3 \vec{x}; \quad (2.51a)$$

$$U^{m,i} = D \int_{\Omega_e} \vec{\nabla} \psi^{e,i} \cdot \vec{\nabla} \psi^{e,m} d^3 \vec{x} - D \oint_{\Gamma_e} \psi^{e,i} \vec{\nabla} \psi^{e,m} \cdot \hat{n} ds, \quad (2.51b)$$

ou seja, $T^{m,n}$ representa os termos que acompanham a derivada temporal do sistema, da mesma forma que $U^{m,n}$ representa as suas variações espaciais. Além disso, pode-se definir o vetor $\mathbf{A}^e = A^0, A^1, A^2 \dots A^n$ contendo todas as soluções de A no e -ésimo elemento. Desta forma, as equações elementares podem ser reescritas a partir da forma matricial [19]:

$$\mathbf{T}^e \mathbf{A}^e + \mathbf{U}^e \mathbf{A}^e = 0, \quad (2.52)$$

Tendo a grade de elementos, com as suas respectivas equações, é possível obter uma aproximação da solução global a partir de um reagrupamento dos elementos. Nesse caso, é necessário considerar a continuidade da solução, isto é, a solução global deve ser contínua, a menos que o estudo permita tais descontinuidades. Dessa forma, é possível definir nós

globais, isto é, caso dois nós, de diferentes elementos, correspondam à mesma posição global, eles podem ser representados por um único nó global [19]. Por exemplo, caso o nó m do elemento e e o nó n do elemento f estejam na mesma posição espacial, então pode-se escrever a relação:

$$A^{e,m} = A^{f,n} = A^L \quad (2.53)$$

em que A^L representa solução aproximada do nó global L . No presente exemplo, a união dos elementos será apresentada utilizando o nó global L , em conjunto com os nós locais e, l e f, m , e, além disso, o mesmo procedimento deve ser tomando em nós globais representando múltiplos nós locais. Assim como a continuidade da solução, o fluxo também deve ser considerado [19], isto é:

$$\frac{\partial A^{e,l}}{\partial x_k} + \frac{\partial A^{f,m}}{\partial x_k} = \begin{cases} 0, & \text{na ausência de fonte externa} \\ F^L, & \text{caso uma fonte de magnitude } F^L \text{ seja aplicada.} \end{cases} \quad (2.54)$$

Assim, as contribuições de A devem se anular nas conexões dos elementos, exceto na presença de fontes externas, tais como condições de contorno.

Tendo em vista que todos os nós locais são representados por um nó global, pode-se definir a matriz de agrupamento $\mathbf{G}^e$ que, como o nome indica, tem a função de agrupar as soluções locais em uma matriz global, isto é:

$$\mathbf{A}^e = \mathbf{G}^e \mathbf{A}, \quad (2.55)$$

com a sua matriz transposta, $\mathbf{G}^{eT}$ sendo a matriz de espalhamento. Desta forma, realizando a substituição $\mathbf{A}^e = \mathbf{G}^e \mathbf{A}$ em (2.52) e multiplicando $\mathbf{G}^{eT}$ pela esquerda, a contribuição do e -ésimo elemento para a equação global é descrita por [19]:

$$\mathbf{G}^{eT} \mathbf{T}^e \mathbf{G}^e \dot{\mathbf{A}} + \mathbf{G}^{eT} \mathbf{U}^e \mathbf{G}^e \mathbf{A} = 0. \quad (2.56)$$

sendo $\dot{\mathbf{A}}$ a derivada temporal da matriz $\mathbf{A}$. Com isso, a equação global pode ser obtida, a partir de todos os elementos, como sendo:

$$\mathbf{T} \dot{\mathbf{A}} + \mathbf{U} \mathbf{A} = 0, \quad (2.57)$$

tendo,

$$\mathbf{T} = \sum_{e=1}^E \mathbf{G}^{eT} \mathbf{T}^e \mathbf{G}^e, \quad (2.58a)$$

$$\mathbf{U} = \sum_{e=1}^E \mathbf{G}^{eT} \mathbf{U}^e \mathbf{G}^e, \quad (2.58b)$$

na qual a somatória é realizada para cada elemento e em todos os E elementos. Além disso, nota-se que a soma das integrais de superfície se anula na solução global, salvo nas bordas do sistema.

Para a aplicação do método de elementos finitos no modelo de Landau-de Gennes, a forma fraca do problema pode ser escrita como:

$$\int_{\Omega_e} \left[w(\vec{x}) \mu_b \frac{dQ_{ij}}{dt} - \Lambda_{ijkl} \left(w(\vec{x}) \frac{\partial f_{bulk}}{\partial Q_{kl}} + \frac{\partial w(\vec{x})}{\partial x_m} \frac{\partial f_{bulk}}{\partial Q_{kl,m}} \right) \right] d^3 \vec{x} \quad (2.59)$$

$$+ \oint_{\Gamma_e} w(\vec{x}) \Lambda_{ijkl} \frac{\partial f_{bulk}}{\partial Q_{kl,m}} \vec{x}_m \cdot \hat{n} ds = 0, \quad (2.60)$$

em que substituindo o último integrando, de acordo com a equação (2.35), pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_e} \left[w(\vec{x}) \mu_b \frac{dQ_{ij}}{dt} - \Lambda_{ijkl} \left(w(\vec{x}) \frac{\partial f_{bulk}}{\partial Q_{kl}} + \frac{\partial w(\vec{x})}{\partial x_m} \frac{\partial f_{bulk}}{\partial Q_{kl,m}} \right) \right] d^3 \vec{x} \\ + \oint_{\Gamma_e} w(\vec{x}) \left(\mu_s \frac{dQ_{ij}}{dt} + \Lambda_{ijkl} \frac{\partial f_{surf}}{\partial Q_{kl}} \right) ds = 0. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Então, levando em conta que a evolução desse sistema é descrita por uma equação diferencial não linear, pode ser interessante realizar a seguinte aproximação:

$$(Q_{ij}^e)^n \approx Q_{ij}^e (\overline{Q_{ij}^e})^{n-1} \quad \text{para } n \geq 1, \quad (2.62a)$$

$$(Q_{ij}^e)^n (Q_{kl,p}^e)^m \approx Q_{kl,p}^e (\overline{Q_{ij}^e})^n (\overline{Q_{kl,p}^e})^{m-1} \quad \text{para } n \geq 0 \text{ e } m \geq 1, \quad (2.62b)$$

sendo o valor de Q_{ij}^e obtido de forma iterativa, isto é, o cálculo de seu valor é efetuado diversas vezes tendo $\overline{Q_{ij}^e} = \sum_{m=1}^n Q_{ij}^{e,m}(t) \psi_{ij}^{e,m}(\vec{x})$ e $\overline{Q_{kl,p}^e} = \sum_{m=1}^n Q_{ij}^{e,m}(t) \frac{\partial \psi_{ij}^{e,m}(\vec{x})}{\partial x_p}$ representando os valores teste obtidos na última iteração para Q_{ij}^e e $Q_{kl,p}^e$, respectivamente.

2.3.3 Método de Runge-Kutta

Tendo a discretização espacial, seja pelo método de diferença finita ou pelo método de elementos finitos, é necessário realizar uma série de integrais temporais nas equações (2.34) e (2.35) para se obter a dinâmica do sistema. Nesse caso, para uma melhor leitura, a evolução do tensor Q_{ij} será descrita como sendo:

$$\frac{dQ_{ij}(t)}{dt} = f(Q_{ij}, t). \quad (2.63)$$

Com isso, é possível calcular a evolução do sistema, partindo do tempo t_n , integrando a equação (2.63) e fazendo uso do teorema fundamental do cálculo, obtendo assim:

$$Q_{ij}(t_n + \Delta t) = Q_{ij}(t_n) + \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} f(Q_{ij}, t) dt, \quad (2.64)$$

em que Δt representa o passo temporal utilizado. Desta forma, o problema se resume em realizar a integral da equação (2.64) que, em uma primeira aproximação, pode ser realizada utilizando o método dos retângulos, ou seja, considerar δQ_{ij} constante no domínio da integral, de forma que:

$$Q_{ij}(t_n + \Delta t) = Q_{ij}(t_n) + \Delta t f(Q_{ij}, t_n), \quad (2.65)$$

na qual realizando a substituição $f(t_n) \rightarrow f^n$ e $f(t_n + \Delta t) \rightarrow f^{n+1}$ para um $f(t)$ genérico, pode ser escrita na forma discreta:

$$Q_{ij}^{n+1} = Q_{ij}^n + \Delta t f(Q_{ij}^n), \quad (2.66)$$

sendo esse método conhecido como método de Runge-Kutta explícito de primeira ordem, ou método de Euler [20].

Uma maior precisão no cálculo da equação (2.64) pode ser obtida a partir da inclusão de pontos intermediários na integral. Desta forma, é possível descrever um conjunto de diversos integradores de Runge-Kutta, sendo esses descritos pela tabela de Butcher [20]:

c_1	a_{11}	a_{12}	$\dots$	a_{1n}
c_2	a_{21}	a_{22}	$\dots$	a_{2n}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
c_n	a_{n1}	a_{n2}	$\dots$	a_{nn}
	b_1	b_2	$\dots$	b_n

Tabela 2.1: Tabela de Butcher Genérica de n passos

em que para um integrador de n etapas, os valores de c_i indicam a posição da i -ésima etapa, a_{ij} relaciona a dependência da i -ésima etapa em relação a j -ésima e, por fim, b_j indica o peso das etapas no resultado final.

A partir dos valores contidos na tabela 2.1, pode-se escrever a solução de $Q_{ij}(t_n + \Delta t)$ como:

$$Q_{ij}(t_n + \Delta t) = Q_{ij}(t_n) + \sum_{i=1}^n b_i k_i, \quad (2.67)$$

em que os valores de k_i são dados por:

$$k_i = Q_{ij}(t_0) + \sum_{j=1}^n a_{ij} f(k_j, t_0 + c_i \Delta t), \quad (2.68)$$

ou seja, de certo modo eles representam passos intermediários utilizados na evolução temporal. Dessa forma, pode-se classificar como integradores explícitos o conjunto de integradores em que $a_{ij} = 0$ quando $j \geq i$, ou seja, os integradores em que:

$$k_i = Q_{ij}(t_0) + \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} f(k_j, t_0 + c_i \Delta t). \quad (2.69)$$

Perceba que nos integradores explícitos os valores de k_i podem ser obtidos sequencialmente. Em contrapartida, os integradores implícitos apresentam valores não nulos na diagonal superior da tabela 2.1, ou seja, alguns valores de k_i necessitam do seu próprio valor, ou de passos que utilizem o seu valor, para serem calculados. Dessa forma, em cada evolução temporal, nos integradores implícitos, é necessário a resolução de um sistema de equações, tornando-os mais complexos de serem resolvidos. Por outro lado, os integradores implícitos são geralmente mais estáveis, permitindo que os tamanhos dos passos temporais dependam principalmente de sua precisão.

Dentre os exemplos mais simples, pode-se citar o Runge-Kutta de primeira ordem implícito, que pode ser descrito pela equação [20]:

$$Q_{ij}^{n+1} = Q_{ij}^n + \Delta t f(Q_{ij}^{n+1}), \quad (2.70)$$

em que como mencionado anteriormente, a solução Q_{ij}^{n+1} se faz presente nos dois lados da equação, tornando assim a resolução desta equação relativamente mais complicada que a equação (2.66).

Como exemplo do uso da tabela de Butcher, nas tabelas 2.2-2.5 estão representados os integradores de Runge-kutta de primeira ordem, referentes às equações (2.66) e (2.70), assim como um integrador explícito e um implícito de segunda ordem [20].

1		
		1

Tabela 2.2: Runge-Kutta explícito de primeira ordem.

1		1
		1

Tabela 2.3: Runge-Kutta implícito de primeira ordem.

0			
1		1	
		1/2	1/2

Tabela 2.4: Runge-Kutta explícito de segunda ordem.

0		1/4	-1/4
2/3		1/4	5/12
		1/4	3/4

Tabela 2.5: Runge-Kutta implícito de segunda ordem.

Tratando dos integradores de Runge-Kutta, uma estimativa do erro pode ser interessante para a escolha do passo a ser utilizado. Com esse objetivo, tem-se a série de métodos de Runge-Kutta embutidos (do inglês *embedded Runge-Kutta method*) em que dois integradores explícitos de ordens diferentes são construídos utilizando apenas uma tabela de Butcher. Desta forma, é possível escrever um integrador de Runge-Kutta embutido como na tabela 2.6, em que uma previsão do erro pode ser obtida a partir de:

$$\mathcal{E} = f - f' = \sum_{i=1}^n (b_i - b'_i). \quad (2.71)$$

c_1					
c_2	a_{21}				
c_3	a_{31}	a_{32}			
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$		
c_n	a_{n1}	a_{n2}	$\dots$	$c_{n-1,2}$	
f	b_1	b_2	$\dots$	b_{n-1}	b_n
f'	b'_1	b'_2	$\dots$	b'_{n-1}	b'_n

Tabela 2.6: Método de Runge-Kutta embutido de n passos.

2.4 Métodos de visualização

A análise de uma amostra de cristal líquido pode ser realizada de diversas maneiras. No caso numérico, por exemplo, é possível observar o comportamento do campo de diretores simplesmente representando cada diretor por objetos geométricos, tais como setas, cilindros e elipsoides. Além disso, é possível utilizar formas mais complexas em casos mais específicos, como nos casos em que a polarização tem um papel importante no sistema. Contudo, além da representação dos diretores, outras técnicas podem ser empregadas, tais como as confecções de texturas e *isosurfaces* que serão melhor explicadas a seguir.

2.4.1 Matrizes de Mueller

Uma gama de aplicação dos cristais líquidos tem como base a sua capacidade de alterar as propriedades de um feixe de luz polarizada. Dessa forma, torna-se interessante a análise de texturas em cristais líquidos, que podem ser obtidas a partir da simulação de um experimento de microscopia óptica de luz polarizada. Nesse experimento, inicialmente um feixe de luz não polarizada é incidido em um polarizador. Esse feixe, agora polarizado, é aplicado na amostra de cristal líquido que, devido à sua birrefringência, funciona como um retardador, modificando a polarização do feixe. Após a amostra de cristal líquido,

esse feixe passa por um segundo polarizador, sendo esse denominado como analisador, que agirá como um filtro para que haja a formação das texturas.

A interação entre um feixe luminoso com polarizadores e retardadores pode ser simulada a partir das matrizes de Mueller. Neste contexto, um feixe luminoso pode ser descrito pelo vetor de Stokes [1]:

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{bmatrix}, \quad (2.72)$$

em que os parâmetros S_1, S_2, S_3 e S_4 representam, respectivamente, as intensidades total, polarizada linearmente na horizontal, polarizada linearmente na diagonal $+45^\circ$ e a polarizada circularmente no sentido horário, com os valores negativos de S_2, S_3 e S_4 representando a polarização contrária, isto é, linear na vertical, linear na diagonal -45° e circular no sentido anti-horário. Desta forma, um vetor em que $S_1 = |S_2| + |S_3| + |S_4|$ representa um feixe totalmente polarizado e, conseqüentemente, $|S_2| + |S_3| + |S_4| = 0$ um feixe totalmente não polarizado.

A representação de um polarizador linear, em um dado ângulo θ , é descrita por:

$$P_L(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.73)$$

Por outro lado, um polarizador circular é representado pela matriz:

$$P_{C\pm} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \pm 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.74)$$

com o sinal $+$ representado o sentido horário e o sinal $-$ o sentido anti-horário.

Quando um feixe polarizado entra em contato com uma amostra na fase líquido cristalina, a anisotropia dielétrica do material causa um atraso na fase em uma das componentes do feixe. Esse atraso pode ser descrito por:

$$\delta = \frac{2\pi h}{\lambda_e} n_o \left(\frac{n_e}{n_{e,k}} - 1 \right), \quad (2.75)$$

em que h indica a distância percorrida pelo feixe de luz com comprimento λ_e no vácuo, n_o e n_e representam os índices de refração ordinário e extraordinário do material e $n_{e,k} =$

$\sqrt{n_o^2 + (n_e^2 - n_o^2) \cos^2 \phi}$, tendo ϕ como o ângulo formado pelo diretor $\vec{n}$ e o ângulo de incidência do feixe.

De forma geral, a matriz de Mueller que representa a interação do feixe de luz com um retardador pode ser escrita como:

$$M_k = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) & \sin(2\theta) \sin \delta \\ 0 & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) & \sin^2(2\theta) + \cos^2(2\theta) \cos \delta & -\cos(2\theta) \sin \delta \\ 0 & -\sin(2\theta) \sin \delta & \cos(2\theta) \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix}, \quad (2.76)$$

com θ indicando a direção da projeção do diretor $\vec{n}$ no plano perpendicular ao eixo de incidência.

Utilizando as equações (2.72), (2.76) e (2.73) ou (2.74), é possível simular as texturas obtidas pelo microscópio óptico de luz polarizada, considerando polarizadores perfeitos e desconsiderando a absorção e reflexão da luz pela amostra, a partir de:

$$S_{out} = P_a \Pi_{\{k\}} M_k P_p S_{in}, \quad (2.77)$$

sendo S_{out} calculado para cada pixel analisado, P_p e P_a representando o polarizador e o analisador, S_{in} o feixe de entrada, geralmente dado por $\{1, 0, 0, 0\}$, e $\Pi_{\{k\}} M_k$ representando uma multiplicação dos retardadores, M_k , em todas as camadas do pixel em questão. Para a produção de texturas coloridas, pode-se realizar esse processo utilizando múltiplas frequências luminosas a fim de simular a incidência de um feixe de luz branco. Na figura 2.4 pode ser observado o uso desta técnica em uma gota colestérica, sob um ancoramento planar degenerado, a partir da incidência de um feixe monocromático quanto um feixe branco.

2.4.2 Parâmetros S_{sb} e S_{tw}

No estudo de distorções líquido cristalinas, tanto em nemáticos quanto em colestéricos, pode ser conveniente o uso de parâmetros para se observar o tipo e o grau da distorção. Nesse sentido, pode-se citar o parâmetro de *splay-bend*, S_{SB} , que pode ser calculado em termos do tensor Q como [21]:

$$S_{SB} = \frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (2.78)$$

ou, em termos do diretor nemático $\vec{n}$ como sendo:

$$S_{SB} = \frac{3S}{2} \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) - \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]. \quad (2.79)$$

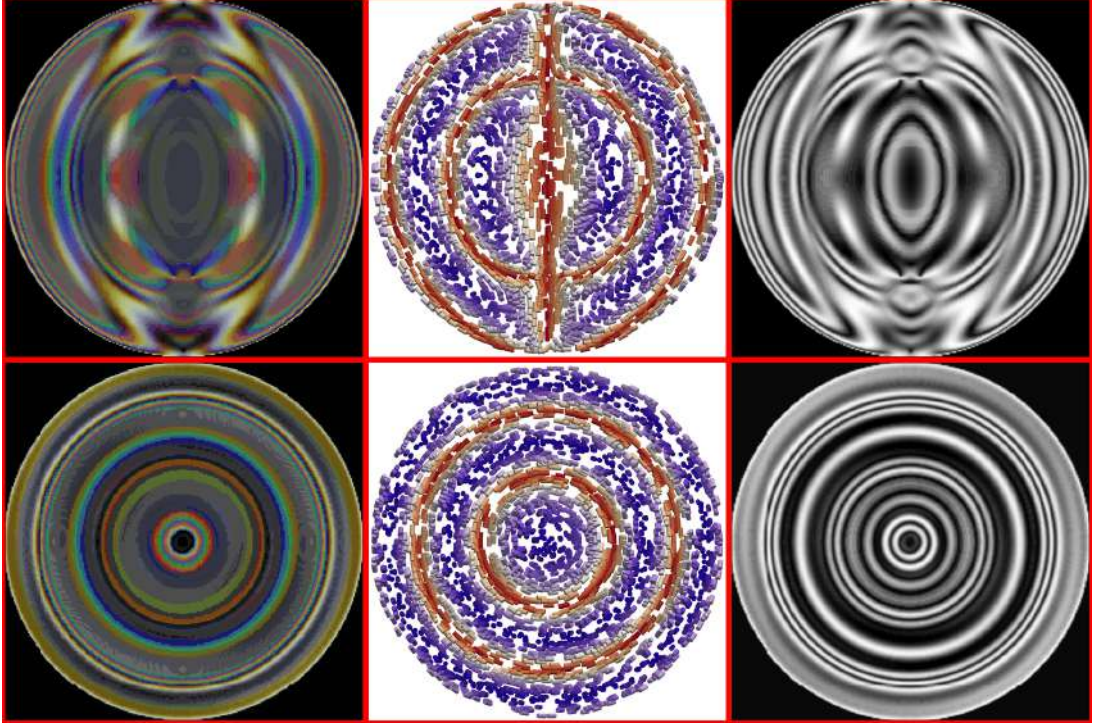


Figura 2.4: Representação gráfica de texturas obtidas a partir das matrizes de Mueller para uma gota colestérica com estrutura DSS (estrutura esférica diamétrica). As texturas foram obtidas utilizando polarizadores circulares com uma fonte monocromática, à direita, e policromática, à esquerda, para duas perspectivas da gota. No centro estão representados os diretores do plano central da gota, com a coloração vermelha indicando diretores paralelos ao plano e em azul os diretores normais à esse.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Como o nome indica, e evidenciado pela equação (2.79), o parâmetro S_{SB} pode ser utilizado para determinar se uma dada região apresenta uma distorção do tipo *splay* ou *bend* e qual a intensidade dela. Nesse caso, valores positivos de S_{SB} representam distorções do tipo *splay*, enquanto valores negativos representam uma tendência de *bend*, com intensidade medida pela magnitude desse parâmetro.

Além disso, pode-se definir o parâmetro de *twist*, S_{Tw} , a partir da equação [21]:

$$S_{Tw} = \varepsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} - \frac{9}{4} S^2 q_0, \quad (2.80)$$

em termos do tensor Q , ou:

$$S_{Tw} = \vec{n}(\vec{\nabla} \times \vec{n}) - q_0 \quad (2.81)$$

na representação do diretor $\vec{n}$. A figura 2.5 representa o uso dos parâmetros S_{SB} e S_{Tw} para a identificação de distorções em CLCs. Como observado na figura 2.5-(a e b), valores baixos de S_{SB} podem indicar distorções do tipo $\lambda^{-1/2}$, devido a dobra nas camadas, enquanto uma queda da quiralidade local, presente em distorções do tipo $\lambda^{1/2}$, podem ser

captadas pelo parâmetro S_{TW} . Além disso, distorções do tipo $\tau^{-1/2}$ são indicadas como uma combinação entre valores altos e baixos do parâmetro S_{SB} . Detalhes sobre defeitos podem ser encontradas no Apêndice A.

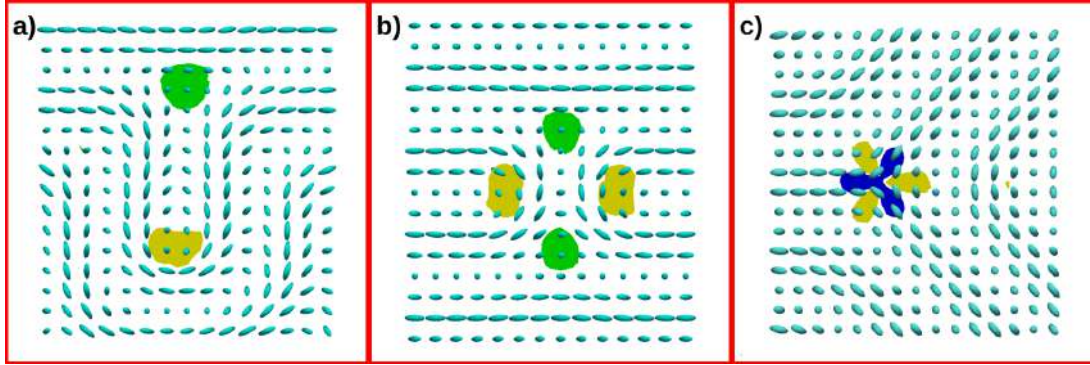


Figura 2.5: Representação gráfica do parâmetro S_{SB} e S_{TW} , em conjunto dos diretores, para a visualização de: a) par de distorções do tipo $\lambda^{1/2}$ e $\lambda^{-1/2}$; b) *cluster* de Lehman; c) distorção do tipo $\tau^{-1/2}$. Em a) e b) estão representadas as regiões com valores baixo de S_{TW} (verde), representando uma menor quiralidade, e S_{SB} (amarelo), representando um maior valor de *bend*. Em c) foi utilizado apenas o parâmetro S_{SB} com os maiores valores deste (azul) indicando regiões de maior *splay*.

Fonte: Imagem produzida pelo autor..

Programas desenvolvidos

Neste capítulo será apresentado o **Marlics** (*Maringá Liquid Crystal Simulator*), um programa desenvolvido para a simulação da dinâmica e dos estados de equilíbrio de um material líquido cristalino publicado na referência [22]. Além disso, será brevemente introduzido o **Mclics** (*Monte Carlo Liquid Crystal Simulator*), desenvolvido para estudar *thermal quenches* e encontrar estados de equilíbrio em cristais líquidos. **Mclics** é um código já operante mas ainda em desenvolvimento.

3.1 Introdução sobre o Marlics

O *software* **Marlics** tem como objetivo apresentar os estados de equilíbrio de um sistema líquido cristalino em diversas geometrias, desde volumes pseudo-infinitos a geometrias mais complexas, como cilindros e esferas. Para isto, esse *software* foi desenvolvido para buscar a solução para o modelo de Ladau-de Gennes, apresentado na subseção 2.1.2, sendo aplicado em um espaço com discretização retangular. A evolução temporal é realizada utilizando o método de Runge-Kutta, dado nas equações (2.34) e (2.35), sendo principalmente aplicado com o intuito de estudar a dinâmica do sistema, isto é, realizar uma previsão dos estados percorridos entre os estados inicial e de equilíbrio do sistema. Nesse caso, o **Marlics** conta com integradores previamente programados, como os métodos de Runge-Kutta de primeira (tabela 2.2) e de segunda ordens (tabela 2.4).

Uma das dificuldades em utilizar os métodos de Runge-Kutta de primeira e segunda ordens está na escolha do tamanho do passo temporal (dt), que geralmente deve ser feito com base em tentativa e erro. Dessa forma, o **Marlics** conta com a implementação de duas variações do método de Dormand-Prince 5(4) [23], construídos utilizando um método de quinta ordem embutido com um de quarta ordem. Utilizando a estimativa de erro, obtido pelo método embutido, o método de Dormand-Prince 5(4) pode regular o valor de dt para que o erro obtido esteja dentro de um limite definido pelo usuário.

Apesar do método de Runge-Kutta oferecer uma previsão da dinâmica do sistema, o processo de relaxamento pode levar um tempo relativamente longo para ser concluído. Além disso, pode haver casos em que o usuário tenha interesse apenas no estado de equilíbrio do sistema, sendo assim desnecessários os passos intermediários. Com isso em mente, o **Marlics** conta com o FIRE (*Fast Inertial Relaxation Engine*) que tem se mostrado mais eficiente em encontrar os estados de equilíbrio do sistema, como será demonstrado na seção 3.2. Por outro lado, os estados intermediários não correspondem necessariamente com as previsões teóricas, sendo não confiáveis para o estudo da dinâmica do sistema.

Quanto ao seu funcionamento, o FIRE tem como base a equação de movimento:

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \frac{\vec{F}(t)}{m} - \gamma(t)|\vec{v}(t)|[\hat{v}(t) - \hat{F}(t)], \quad (3.1)$$

em que $\vec{v}$ denota a velocidade de uma partícula de massa m , $\vec{F} = -\vec{\nabla}H$ denota a força efetiva devido ao potencial H e $\gamma(t)$ é uma função peso. Além disso, os vetores unitários são denotados por $\hat{x} = \vec{x}/|\vec{x}|$. Ou seja, o FIRE tem como base uma equação de Newton amortecida, em que o primeiro termo do lado direito da equação (3.1) é o termo de inércia newtoniana enquanto o segundo termo redireciona a velocidade para a direção da força.

Para que seja possível a aplicação do FIRE no potencial de Landau-de Gennes, é necessário realizar algumas analogias entre o campo tensorial e um sistema de dinâmica molecular. Neste caso, o tensor Q será calculado em cada um dos N sítios do sistema, representando os graus de liberdade do sistema. Lembrando que o tensor Q é simétrico e possui traço nulo, é possível definir 5 graus de liberdade para cada sítio, sendo representadas pelas 5 variáveis independentes do tensor Q , resultando em $5N$ graus de liberdade no sistema. Para realizar o cálculo da força, primeiramente é necessário que o potencial dado pela equação (2.5) e o potencial de ancoramento, modelo de Rapini-Papoular equação (2.21) (RP) ou o modelo de Fournier-Galatola equação (2.25) (FG), sejam discretizados a partir do método de diferença finita. Dessa forma, pode-se calcular uma pseudo-força realizando o gradiente do potencial no espaço dos $5N$ graus de liberdade. Em contrapartida com a equação de Euler-Lagrange, neste método, a dinâmica dos pontos nas superfícies são descritos de forma equivalente aos pontos de volume, com a adição do potencial de superfície.

Quanto à evolução temporal, foi aplicado o método descrito na referencia [24]. De início, a velocidade é atualizada de maneira similar a um processo de previsão-correção. Após isso, os valores dos $5N$ graus de liberdade são atualizados a partir do método de Euler. A fim de ajustar o tamanho do passo temporal, dt , o FIRE monitora a potência $[P = \vec{F}(t) \cdot \vec{v}(t)]$ do sistema, sendo calculada a cada passo realizado. Caso a potência seja positiva, o passo seguinte será realizado utilizando um dt maior, até um valor máximo. Por outro lado, caso a potência seja negativa, o sistema é congelado instantaneamente

($\vec{v} \rightarrow 0$) e o valor de dt retorna ao seu valor inicial. Esse procedimento é utilizado para que o sistema não evolua para um estado de maior energia.

Após a sua publicação, o **Marlics** ainda conta com manutenções e atualizações do seu código, tais como a implementação de novos *ansatzs* e a criação de uma versão executável em placas de vídeo. A versão do **Marlics** para placas de vídeo foi programada com base na arquitetura CUDA/C++. Em testes realizados utilizando um processador Ryzen 5600x e uma placa de vídeo Nvidia RTX 3060, o **Marlics** apresentou uma redução para um quinto do tempo de execução ao ser executada pela placa de vídeo.

3.2 Simulações teste - Marlics

A fim de demonstrar a funcionalidade do código, aqui serão apresentadas algumas simulações de cenários bem documentados. Com exceção à comparação direta entre os métodos de integração, o método Dormand-Princ 5(4) foi utilizado em todos os casos.

3.2.1 Resfriamento no volume

De início foi estudado o caso sem superfícies, isto é, o relaxamento de um volume pseudo-infinito contendo duas amostras distintas, sendo uma nemática e a outra colestérica. As figuras 3.1 e 3.2 apresentam três momentos distintos da dinâmica obtidos para as amostras nemática e colestérica, respectivamente. Ambas simulações foram realizadas utilizando uma rede cúbica de 250^3 pontos com uma distancia de $\Delta x = 10$ nm entre si, totalizando $2,5 \mu\text{m}$ de comprimento lateral. Além disso, em ambos os casos foram utilizadas condições iniciais aleatórias, mas idênticas. Quanto ao caso colestérico, foi utilizado o passo de equilíbrio $p_0 = 2,5 \mu\text{m}$, de forma que a rede deve comportar uma rotação de 2π em qualquer direção. As figuras 3.1 e 3.2 estão organizadas em três linhas. No topo estão descritos os tempos de cada coluna, logo abaixo, tem-se a representação dos diretores, em que as regiões coloridas em vermelho representam as regiões de defeitos, e, por fim, na terceira linha, estão representadas as isosuperfície do parâmetro de ordem S . É perceptível que um material colestérico necessita mais tempo para eliminar completamente os defeitos formados, para assim obter o estado final, quando comparado com um material nemático. De fato, é esperado que um material colestérico leve mais tempo para relaxar partindo de um estado aleatório, isso se deve à sua configuração final ser mais complexa. O exemplo demonstra a habilidade do **Marlics** para o estudo da dinâmica e *coarsening* de defeitos.

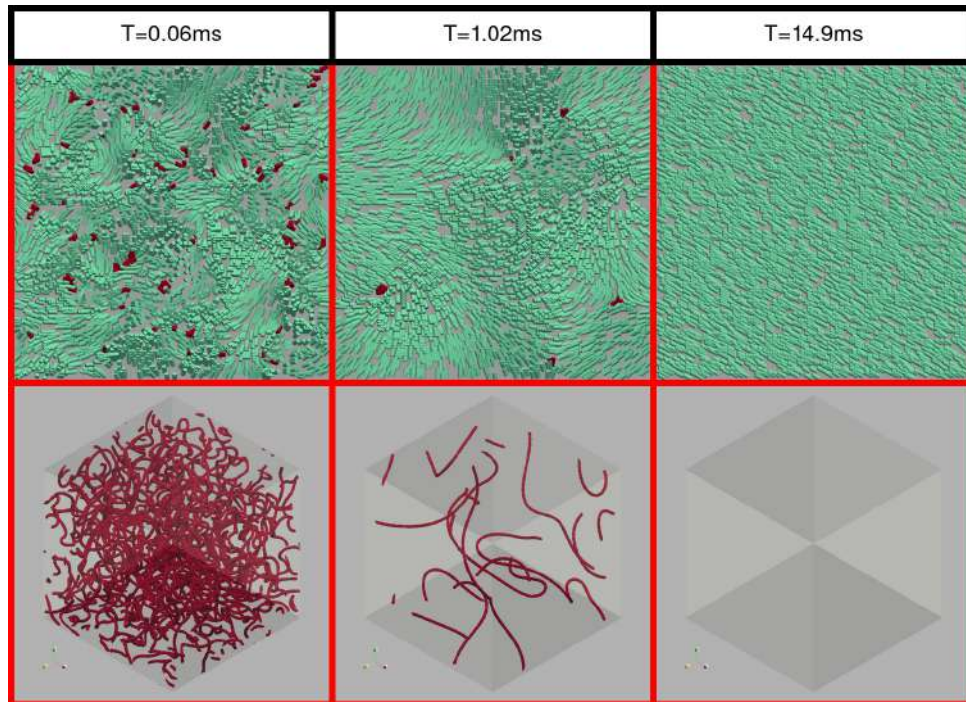


Figura 3.1: Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido nemático. Imagem adaptada da referencia [22]

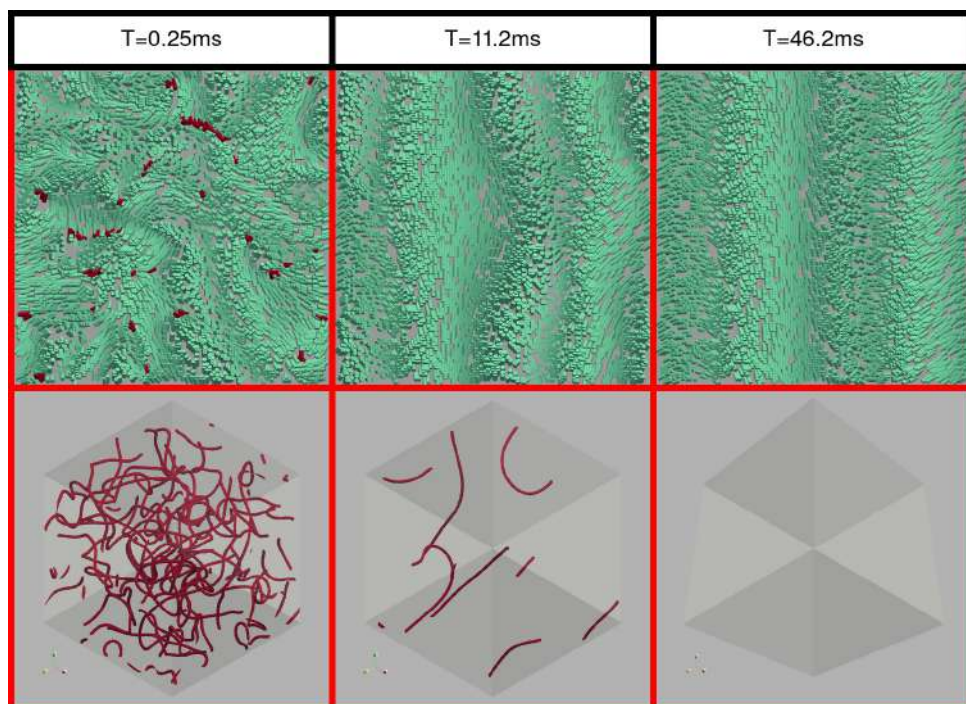


Figura 3.2: Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfície do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico. Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

3.2.2 Célula colestérica

Dentre os estudos da fase líquido cristalina, se tem um grande interesse no papel do ancoramento imposto por diversas superfícies. Um exemplo que deve ser levado em conta

se dá quando o material preenche o espaço entre duas superfícies planas. Esse tipo de sistema representa o arranjo de diversos dispositivos eletro-ópticos, tais como mostradores de informação e grades de difração. Um caso interessante de se investigar, nos estudos de células preenchidas com cristais líquidos colestéricos, se dá na transição entre a fase homeotrópica para uma fase planar. Nesse estudo, inicialmente um campo elétrico é aplicado no material, de forma que as suas moléculas se alinhem perpendicularmente à superfície, formando assim o estado homeotrópico. Após a remoção do campo aplicado, se tem a formação de hélices com o passo (p_{tp}) descrito como $p_{tp} = (K_{33}/K_{22})p_0$, sendo esse conhecido como passo transiente. Para um cristal líquido comum, tal como o 5CB, o passo transiente é aproximadamente o dobro do passo natural. Após isso o sistema relaxa até o seu estado de equilíbrio, com o passo natural, passando por estados mais complexos, que serão melhor abordados no capítulo 5. Afim de demonstrar a capacidade do **Marlics** em simular a dinâmica desse tipo de sistema, inicialmente foi aplicado um campo elétrico até que as hélices fossem completamente desfeitas. Após isso, em $t = 0s$, o campo elétrico foi removido permitindo que o sistema relaxasse. Nesse sistema, a espessura da célula foi escolhida de forma a comportar 4π voltas (sendo uma π volta definida como a distância em que o diretor torce de um ângulo de π radianos), ou seja, foi utilizado uma espessura $d = 1,5\mu m$ para o passo de equilíbrio $p_0 = 0,75\mu m$. Quanto às constantes elásticas, foi utilizado $L_1 = L_q = 39pN$ e $L_2 = 78pN$, que equivale as proporções $K_{11} = K_{33} = 2K_{22}$. Em ambas superfícies do sistema foi utilizado o potencial de Rapine-Papoular afim de simular um ancoramento planar forte, tendo uma intensidade de $W_s = 0,01J/m^2$ com 3° de *pretilt*. Para as dimensões laterais foi utilizado um comprimento de $3\mu m$ (permitindo uma rotação de 8π), de forma que uma rede com $300 \times 300 \times 100$ pontos fosse utilizada.

A figura 3.3 apresenta a dinâmica obtida nessa simulação. Nas figuras superiores se tem a representação dos diretores, vistas de em um plano lateral, em quatro tempos distintos. Além disso, nas figuras inferiores são mostradas as texturas ópticas, obtidas a partir do método apresentado na sub-seção 2.4.1. Em $t = 0ms$, a amostra se encontra no estado homeotrópico, de forma que a luz é bloqueada pelos polarizadores. A fase transiente planar surge aos $0,13ms$, em que o passo obtido é praticamente o dobro do passo natural. Após isso, se tem um incremento no número de camadas colestéricas causando a formação de *oily-streaks*, que podem ser observadas em $t = 49,7ms$. Por fim, em $t = 100,5ms$, o sistema elimina a maioria de suas distorções e se apresenta com o passo natural com uma *oily-streak* remanescente, em que, pela configuração dos diretores se vê que ela é gerada por um *cluster* de Lehmann.

3.2.3 Gotas colestéricas

Nesse exemplo será demonstrado como um material colestérico se comporta quando confinado em uma geometria esférica, ou seja, serão apresentados alguns estudos direcionados

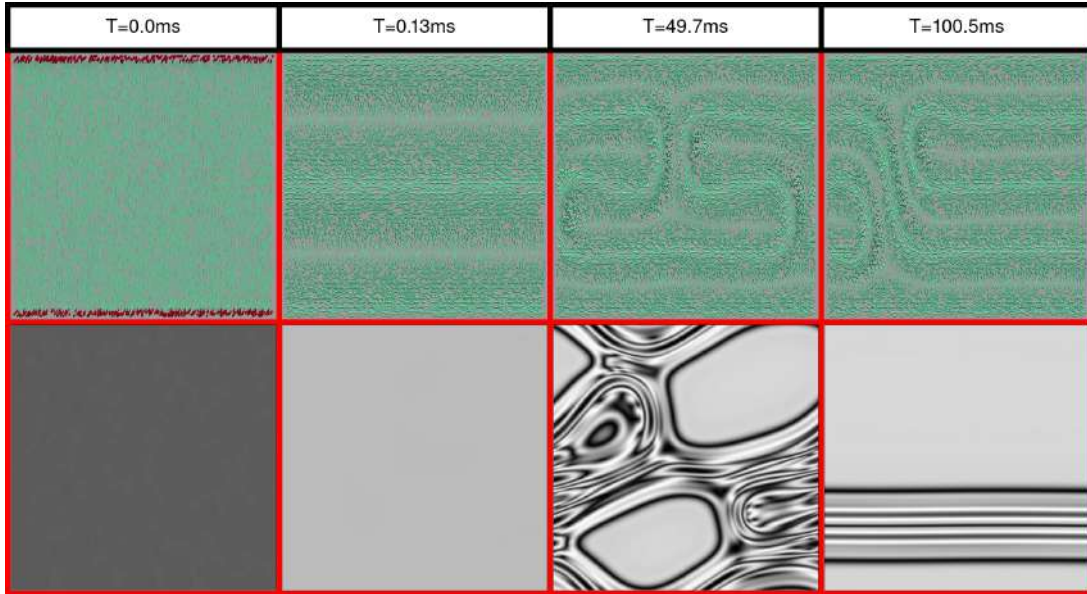


Figura 3.3: Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfície do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico confinado.
 Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

às gotas colestéricas. As gotas de cristal líquido são comumente produzidas a partir de um meticuloso controle de fluxo de dois ou mais fluidos imiscíveis, tais como a água e o material líquido cristalino, em processo microfluídico [25]. Em geral, os cristais líquidos colestéricos confinados em geometrias esféricas apresentam uma vasta gama de estados metaestáveis, dependendo de vários parâmetros, como quiralidade, tipo e força de ancoramento e constantes elásticas.

Primeiramente serão apresentados dois exemplos distintos, ambos partindo de uma condição inicial aleatória afim de reproduzir um resfriamento térmico, em que, o material é resfriado rapidamente da fase isotrópica para a fase líquido cristalina. Em todas as gotas aqui apresentadas foram utilizadas as constantes elásticas $L_1 = L_q = 40\text{pN}$ enquanto os demais L_i foram desconsiderados, ou seja, foi aplicado uma abordagem equivalente a aproximação de uma constante para a energia elástica de Frank.

O primeiro caso trata-se de uma gota com ancoramento planar degenerado (P), simulada a partir da energia de Fournier-Galatola, na qual, uma força de ancoramento $W = 0,01\text{J}/\text{m}^2$ foi aplicada. Além disso, para o número esperado de voltas, que é obtido a partir da relação $N = 4R/p_0$, em que R representa o raio da gota e p_0 o passo natural do material colestérico, foi utilizado $N = 2$.

A dinâmica desse caso pode ser observada na figura 3.4, em que a representação dos diretores (cima) e das isosuperfícies (baixo) do parâmetro S estão expostas em três momentos distintos. Em $t = 0,08\text{ ms}$, representando pela coluna da esquerda, os diretores ainda se encontram bem desorganizados dando origem a múltiplas linhas de defeitos, como pode ser visto na imagem de baixo. Nos momentos seguintes, como em $t = 1,89\text{ms}$

representado pela coluna do meio, se tem a redução desses defeitos de forma que, como pode ser visto na imagem de cima, permite uma maior organização dos diretores. A estrutura relaxada, que está representada na coluna da direita, é conhecida como estrutura bipolar torcida, em que, é possível observar dois *boojuns*, defeitos pontuais na superfície, em posições antipodais. Note que o processo de aniquilamento de defeitos foi realizada a partir da solução de equação de Beris-Edwards, ou seja, o programa **Marlics** pode ser utilizado no estudos de diversos parâmetros em geometrias esféricas. Além disso, é possível investigar o caso não quiral, ou nemático uniaxial, utilizando um passo natural $p_0 \rightarrow \infty$ (ou $L_q = 0$) de forma que $N = 0$.

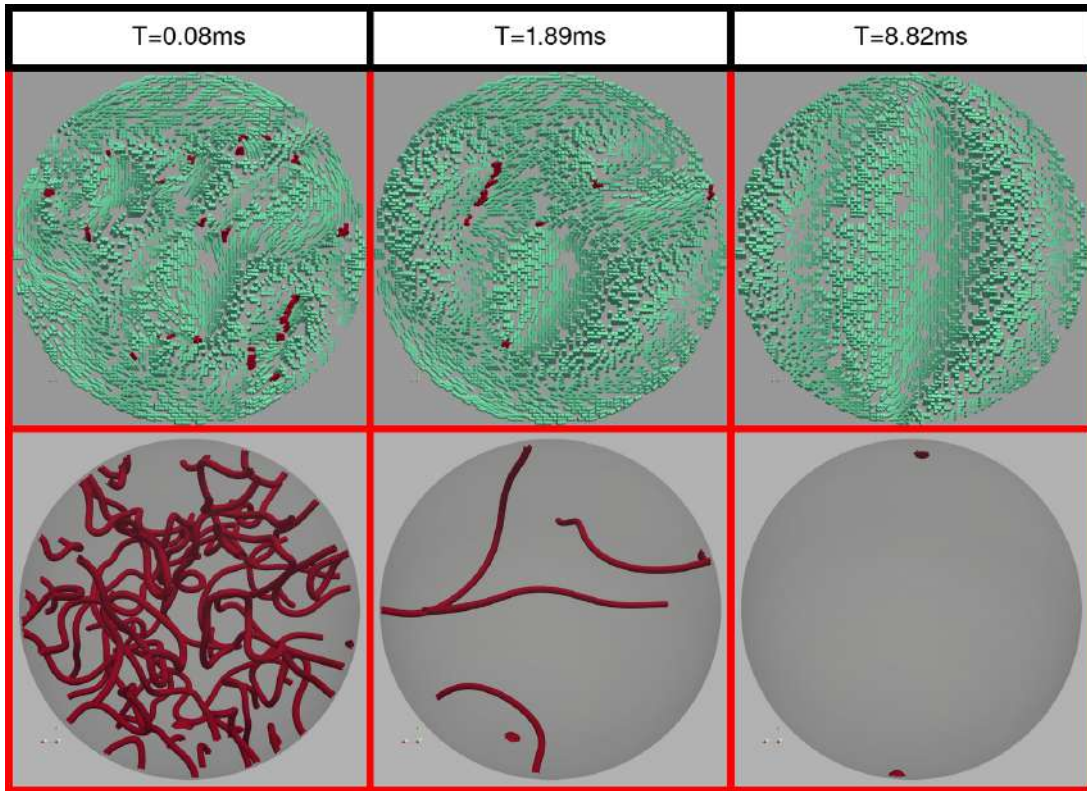


Figura 3.4: Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico confinado em uma gota sob ancoramento planar degenerado.

Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

A figura 3.5 demonstra o processo de relaxamento térmico para o segundo caso, em que trata-se de uma gota sob ancoramento homeotrópico (H). Nesse exemplo, foi utilizado $N = 4$ e intensidade de ancoramento moderada ($W = 10^{-4} J/ms^2$). Devido à maior quiralidade quando comparada ao caso $N = 2$, o processo de relaxamento dessa gota foi mais longo em comparação ao caso mostrado anteriormente. É interessante notar que, apesar da maioria das linhas de defeito se aniquilam nos primeiros 10 ms, a última linha desaparece lentamente no decorrer da simulação. Tendo em vista que esse caso não apresenta defeitos em sua estrutura relaxada, na figura inferior da coluna da direita está retratada isosuperfícies do parâmetro S_{SB} , em que, a região azul demarca regiões com

deformações do tipo *splay* e as regiões amarelas mostram regiões com deformações do tipo *bend*.

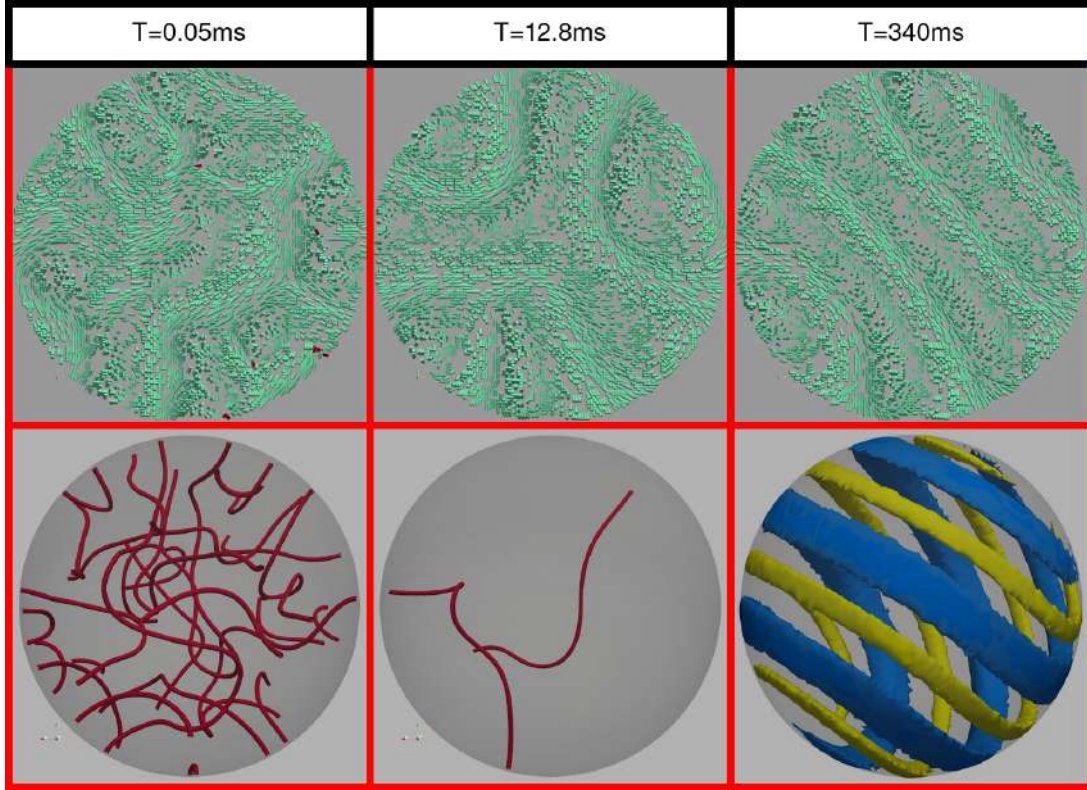


Figura 3.5: Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfície do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico confinado em uma gota com ancoramento homeotrópico.

Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

Finalizando os exemplos de gotas, serão expostas agora duas esferas com cristais líquidos que apresentam alta quiralidade. Diferentemente dos casos anteriores, onde a condição inicial simula uma amostra em alta temperatura, os casos apresentados agora partem de um estado pré-definido, ou seja, de um *ansatz*. Levando em conta que, gotas colestéricas podem apresentar vários estados metaestáveis distintos, especialmente no limite de alta quiralidade, o **Marlics** conta com algumas distribuições de diretores iniciais próximas a um arranjo de baixa energia, evitando assim ficar preso em alguns estados metaestáveis. Por exemplo, para o caso de gotas planares, o **Marlics** conta com dois *ansatz*, obtidos a partir da solução de Bézic e Zumer [26], que podem ser escritos como:

$$\vec{n}(r, \phi, \theta) = \cos \Omega \hat{r} + \sin \Omega \hat{\phi}, \quad (3.2)$$

em que $\Omega = (m - 1)\phi + q_0 z$. Nesse *ansatz*, o parâmetro m diferencia a estrutura esférica diametral (DSS com $m = 1$) da estrutura esférica radial (RSS com $m = 2$) [26]. Conforme descrito na referência [27], a RSS se torna a estrutura de menor no intervalo de N grande.

Além disso, o **Marlics** conta com um *ansatz* para a formação de uma estrutura bipolar para a análise e gotas sob ancoramento H [28].

Na figura 3.6 estão representadas duas gotas simuladas a partir desses *ansatz*. No lado esquerdo, está representada uma gota sob ancoramento planar forte, com $N = 8$, que foi relaxada do *ansatz* para a gota RSS, ou seja, a partir de (3.2) com $m = 2$. Essa gota foi simulada utilizando uma malha de dimensões $300 \times 300 \times 300$, chegando no seu estado relaxado em aproximadamente $t = 3\text{ms}$. Assim como utilizado anteriormente, regiões azuis e amarelas representam altas distorções de *splay* e *bend* respectivamente. A figura do lado direito mostra uma gota H fortemente ancorada com $N = 4$, formando a configuração bipolar. Nesse caso foi utilizado uma rede de $240 \times 240 \times 240$ sítios e levou aproximadamente 100 ms para relaxar. Em vermelho estão representadas as linhas de defeito.

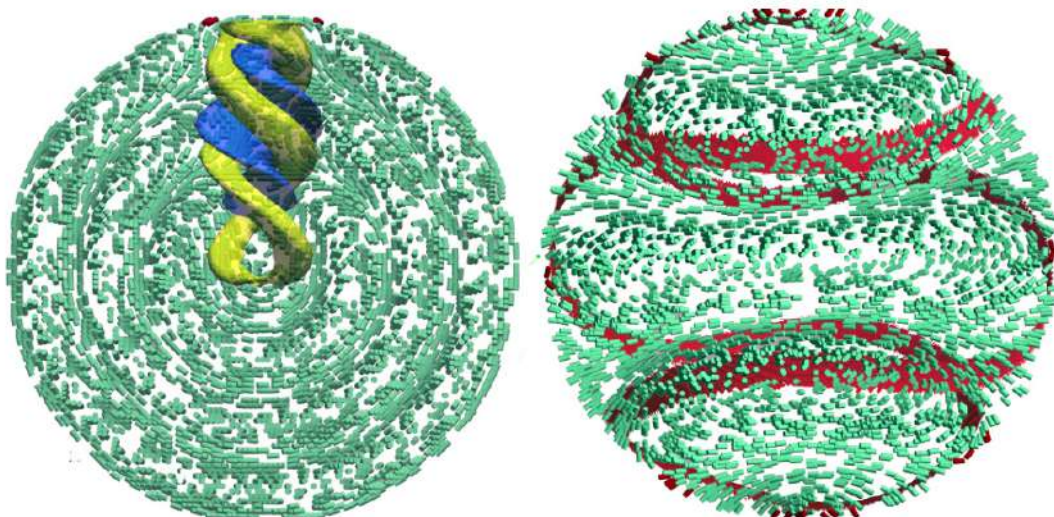


Figura 3.6: Representação gráfica dos diretores com a isosuperfície dos parâmetros S (vermelho) e S_{SB} , tendo deformações de *splay* representadas em amarelo e de *bend* em azul, para uma gota planar na estrutura esférica radial (esquerda) e uma gota homeotrópica na estrutura bipolar (direita).

Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

3.2.4 Célula colestérica híbrida

Como último exemplo, aqui será apresentada uma comparação realizada entre dois métodos implementados no **Marlics**, o integrador explícito Domand-Prince 5(4) e o método FIRE, ambos utilizando o mesmo conjunto de parâmetros. Tendo em vista que essa comparação levará em conta tanto o tempo computacional quanto o resultado obtido, nesse teste foi realizada a simulação de uma placa colestérica sujeita a um ancoramento híbrido forte, isto é, foi aplicado um ancoramento homeotrópico na parede inferior e um

ancoramento planar na parede superior. Essa combinação resulta em uma configuração frustrada, na qual, diferentes estados metaestáveis podem ser observados. Nessa simulação foi utilizado uma rede de $160 \times 160 \times 160$ sítios de 10nm de largura, totalizando $1,6\mu\text{m}$ de comprimento em cada direção. Além disso, foi utilizado um passo $p_0 = 1,6\mu\text{m}$, de forma que a célula comportasse 2π voltas e novamente uma aproximação de única constante foi utilizada, ou seja, foram utilizados os parâmetros $L_1 = L_q = 40$ com os demais L_i sendo nulos. Por fim, foi utilizado a mesma configuração aleatória em ambas simulações.

Os resultados obtidos a partir do integrador DP5 podem ser observados na figura 3.7, na qual, estão representados tanto a configuração dos diretores quanto as isosuperfícies do parâmetro S . No início do relaxamento, aos 5ms, o sistema apresenta duas linhas de defeito formando um padrão circular. Após isso, aos 30ms, o sistema apresenta uma configuração similar aos seu estado final, contendo duas linhas de defeito paralelas, uma próxima a superfície homeotrópica e a outra situada mais próxima ao meio da placa. Desse ponto em diante, o sistema levemente reconfigura os seus diretores realocando as suas linhas até que, em $t = 105\text{ms}$, o sistema alcança o seu estado final.

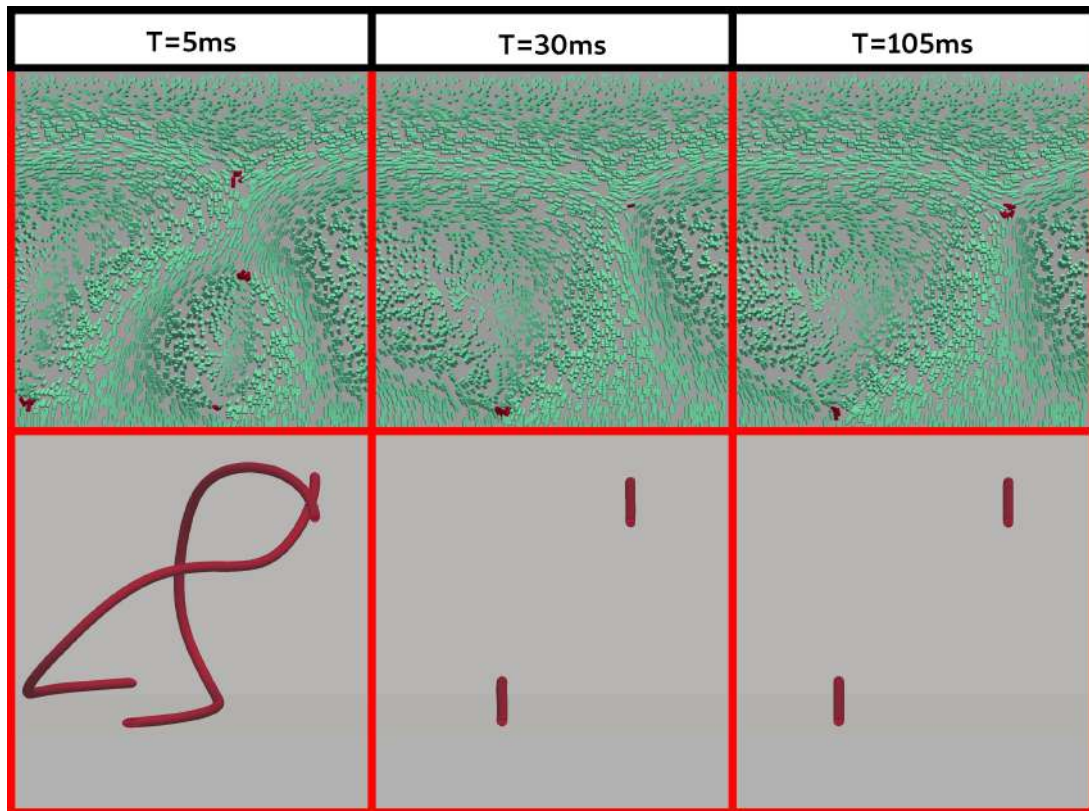


Figura 3.7: Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico com $n = 2$ sob efeito de um ancoramento híbrido, simulado pelo método DP5(4).

Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

Quanto à simulação realizada utilizando o método FIRE, os resultados podem ser observados na Figura 3.8. Similarmente ao ocorrido com o integrador DP5, os estágios

iniciais da simulação apresentam um defeito circular. Apesar disso, o estado final difere do obtido anteriormente, em que, novamente duas linhas paralelas se fazem presentes, porém, ambas próximas à superfície homeotrópica.

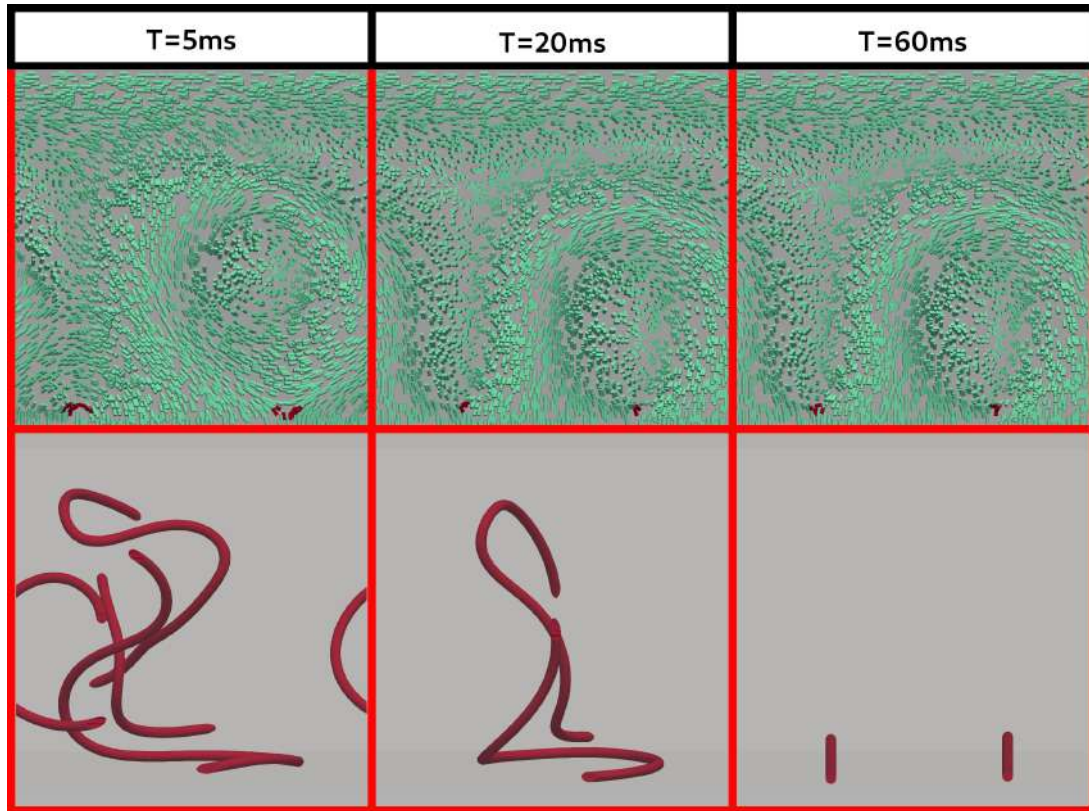


Figura 3.8: Representação gráfica dos diretores (cima) e isosuperfícies do parâmetro de ordem S para um cristal líquido colestérico com $n = 2$ sob efeito de um ancoramento híbrido, simulado pelo método FIRE.
Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

A fim de comparar as distorções elásticas observadas nos dois casos, a energia elástica de Frank, utilizando a aproximação de uma única constante, foi computada para cada estado intermediário obtido em ambas as simulações. Um gráfico das energias, pelo tempo de execução em segundos, pode ser visto na figura 3.9, em que, o estado $t = 0$, correspondente com a condição inicial utilizada, foi ocultado e as energias estão normalizadas em função do maior valor obtido. Além disso, no *inset* estão representadas as mesmas energias, porém mostradas em termos do tempo de execução normalizado. Como pode ser observado, a configuração obtida utilizando o método FIRE apresentou uma energia menor em comparação à que foi obtida pelo DP5, ou seja, o método FIRE alcançou uma configuração mais próxima à configuração de equilíbrio. Com o objetivo de realizar uma comparação justa do tempo de execução entre os dois métodos, ambas as simulações foram realizadas utilizando o mesmo computador, sendo esse equipado com um processador Intel®Core i3-9100, utilizando os seus 4 núcleos de forma exclusiva. Nestas condições, o método FIRE precisou de 4 horas para obter o estado final apresentado na

figura 3.8. Em contrapartida, o DP5 levou 64 horas para evoluir o sistema até $t = 30\text{ms}$, e 225 até o seu estado final.

Desta forma, pode-se observar que o método FIRE tem a capacidade de relaxar o sistema de forma mais rápida e, além disso, ignorar alguns dos estados metaestáveis. Por outro lado, o método DP5 se apresenta como uma solução mais confiável nos estudos da dinâmica do sistema. Em outras palavras, o método FIRE se mostra como uma ferramenta útil na busca de estados estáveis quando não há interesse na dinâmica do problema. Com isso, tem-se que o método FIRE é mais recomendável para a realização do resfriamento térmico, enquanto o método DP5 é melhor aplicado nos estudos do tempo de relaxamento e nos estudos de transições, tais como a transição da fase homeotrópica para a planar demonstrada na figura 3.3.

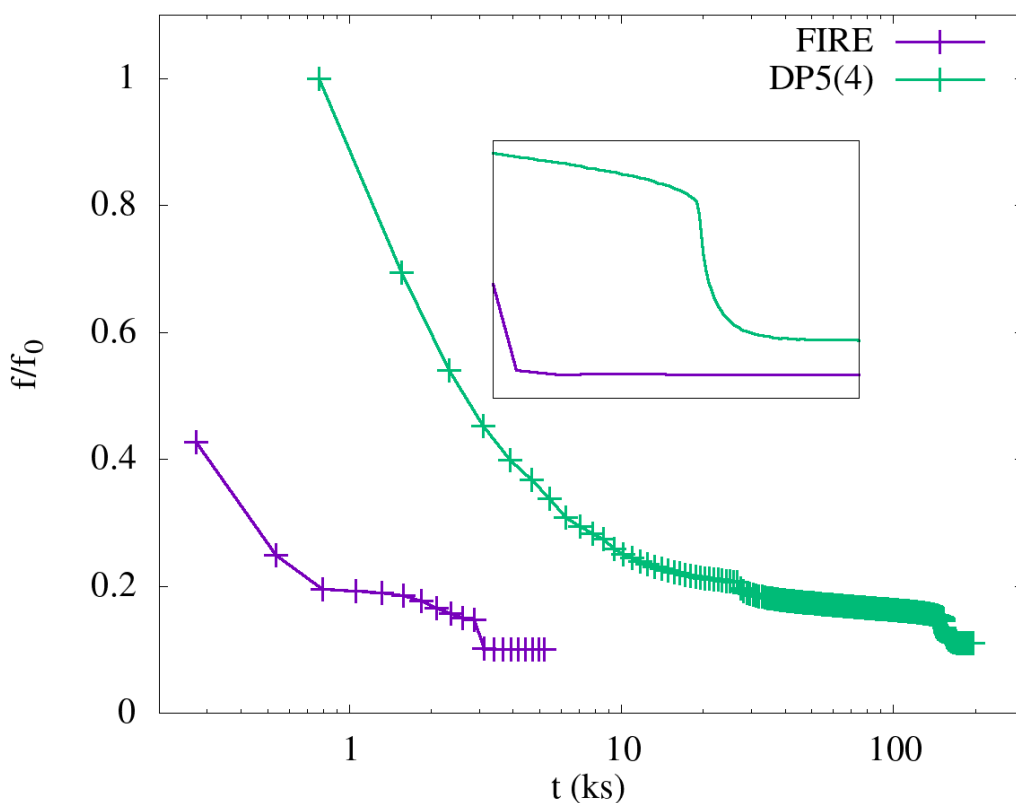


Figura 3.9: Gráfico comparando a energia do sistema em relação ao tempo de execução para os métodos FIRE e DP5(4). O gráfico interno representa apenas as energias com os tempos normalizados.

Fonte: Imagem adaptada da referência [22]

3.3 Mclics

Além do Marlics, foi desenvolvido um código almejando realizar as simulações da fase líquido cristalina tendo como base o método de Monte Carlo. Esse programa, contudo,

ainda está em fase de aperfeiçoamento e finalização, embora a *engine* principal esteja bem estabelecida.

Esse código foi desenvolvido para que a implementação de novos potenciais, geometrias e modos de evolução possam ser implementados de forma simples. Como base, o `Mclics` conta com os potenciais de *bulk* do tipo Lebwohl-Lasher, GHRL e LS, já descritos anteriormente, assim como o potencial flexo elétrico descrito por Selinger *et. al.* [3]:

$$f = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[A(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j)^2 + B(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j) + C \left(\frac{1 + \vec{n}_i \cdot \vec{n}_j}{2} \right)^2 \vec{r}_{ij} \cdot (\vec{n}_j - \vec{n}_i) \right] - \sum_i \vec{E} \cdot \vec{n}_i, \quad (3.3)$$

em que o parâmetro A representa a intensidade de interação dos tipo nemática, similar ao potencial de Lebwohl-Lasher, B favorece a ordem polar do sistema e C acompanha o termo de acoplamento entre a polarização e as deformações do tipo *splay*.

Quanto às geometrias, o `Mclics` conta com as 3 geometrias mais estudadas, *bulk*, *slab* e esfera, assim como a possibilidade de implementar uma geometria customizada a partir de um arquivo de *input*. Quanto aos modos de operação, é possível utilizar o `Mclics` no modo térmico, em que, a cada temperatura são realizados os MCS (Monte Carlo *steps*), tendo como *output* o parâmetro de ordem e um *snapshot* da rede, sendo esse adequado para estudar os efeitos de resfriamento do sistema. Além disso, é possível operar esse *software* realizando os passos em uma temperatura fixa, obtendo os *snapshots* a cada certa quantidade de passos, objetivando buscar os estados de equilíbrio do sistema. Quanto à sua execução, o `Mclics` foi projetado para que possa ser executando em paralelo tanto em CPU quanto em placa de vídeo, com essa segunda forma tendo um ganho expressivo de velocidade. Alguns testes mostraram que em uma GPU Nvidia RTX3060 os ganhos em performance chegam a 6x em relação à uma CPU Ryzen 5 5600x utilizando 6 núcleos.

Para que seja possível paralelizar esse código, é necessário garantir que dois sítios vizinhos não sejam selecionados simultaneamente. Para melhor exemplificar, aqui serão tratados três classificações de sítios, sendo eles:

- **ativo:** sítio em que a mudança está sendo proposta;
- **primeiros vizinhos:** sítio utilizado no cálculo da energia do sítio ativo;
- **segundos vizinhos:** sítio que podem auxiliar no cálculo do potencial dependendo do modelo trabalhado;

No desenvolvimento desta paralelização, a introdução dos segundos vizinhos foi realizada para que a implementação de potenciais que utilizem os segundos vizinhos possa ser realizada de forma mais direta. Uma forma de garantir isso é utilizando o algoritmo de tabuleiro, que consiste em repartir um sistema N -dimensional em 2^N grupos. Nesse algoritmo, cada sítio é classificado entre um dos grupos de acordo com as suas posições na rede, caso elas sejam pares ou ímpares. A figura 3.10 apresenta um exemplo bidimensional,

em que, os sítios pares, tanto em x quanto em y , foram agrupados em A, os sítios com valores ímpares em x e pares em y foram agrupados em B, os sítios pares em x e ímpares em y foram agrupados em C e, por fim, os sítios ímpares em x e y foram agrupados em D. Neste caso, quando as alterações propostas pelo método de Monte Carlo estão sendo propostas no grupo A, esse grupo se torna o grupo ativo, representados em vermelho, tendo os grupos B e C como primeiros vizinhos, representados em verde, e o grupo D como segundo vizinho, representado em azul. Após a implementação das mudanças nos

	x=0	x=1	x=2	x=3	x=4	x=5
y=0	A	B	A	B	A	B
y=1	C	D	C	D	C	D
y=2	A	B	A	B	A	B
y=3	C	D	C	D	C	D
y=4	A	B	A	B	A	B
y=5	C	D	C	D	C	D

Figura 3.10: Exemplo do algoritmo de tabuleiro bidimensional aplicado ao método de Monte Carlo. Em vermelho estão representados os grupos ativos, em verde os grupos passivos e em azul os grupos inativos.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

sítios do grupo A, o grupo B toma o papel de grupo ativo, tendo os grupos A e D como primeiros vizinhos e o grupo C como segundos vizinhos, sendo seguido pelos grupos C e D. Desta forma, a cada rotação completa dos grupos é computado um passo de Monte Carlo. Uma preocupação em realizar as alterações de forma sequencial no método de Monte Carlo se dá pela possibilidade de gerar uma tendência de evolução, tendo em vista que os primeiros pontos ativos podem gerar um viés no relaxamento da rede. O algoritmo de tabuleiro reduz a possibilidade desse problema ocorrer por distribuir os primeiros sítios ativos de forma homogênea na rede.

A seguir, apresentaremos dois estudos feitos com o `Mclics` para o resfriamento térmico de gotas colestéricas publicados recentemente [29]. Como o `Mclics` permite tanto a variação térmica quanto de constantes elásticas, realizamos um estudo para determinarmos estruturas de equilíbrio de as energias envolvidas em gotas quando estes parâmetros, junto com a quiralidade, é alterado. Em um primeiro estudo, mantivemos o *host* fixo (mesmo conjunto de constantes elásticas) e variamos o passo. Em um segundo estudo, realizamos resfriamentos térmicos de várias gotas nemáticas e quirais com $N = 1$ para um grande conjunto de constantes elásticas. Nesse trabalho, além da análise por meio dos *snapshots* e isosuperfície, calculamos também a energia associada a cada tipo de deformação, diretamente da energia livre de Frank, onde tomamos os spins como uma versão discretizada do campo diretor $\vec{n}$ podendo assim obter numericamente os divergentes e rotacionais associados ao campo.

3.3.1 Resfriamento de gotas colestéricas com constantes elásticas fixas

A primeira parte consiste em investigar como as deformações elásticas são arranjadas em gotas com diferentes quantidades de quiralidade e condições de ancoramento. Assim, começamos analisando as deformações elásticas em algumas gotas resfriadas com o método descrito anteriormente [30]. Nos concentramos aqui apenas no *host* nemático CCN-37, cujas proporções dos valores das constantes de *splay* para *twist* e *bend* para *twist* são, respectivamente, $K_{11}/K_{22} = 1,2$ e $K_{33}/K_{22} = 1,6$. Além disso, em todos os casos que apresentamos, as gotas são calculadas para situação de ancoramento forte, $J_s = 1,0$, do tipo homeotrópico (H) ou planar degenerado (P). Para todos os casos desta seção, nós resfriamos as gotas de $T_i = 0,8$ até $T_f = 0,1$ com variações térmicas de 0,05. Salvo quando dito diferente, utilizamos gotas de raio $R = 40$, com o nível de quiralidade sendo indicado por $N = 4R/p_0$.

Partindo do caso nemático, $N = 0$, figura 3.11, são apresentados os casos H (esquerda) e P (direita). A figura central mostra a disposição dos diretores (em uma fatia no centro da gota), enquanto as pequenas inserções no canto superior esquerdo exibem as isosuperfícies (linhas de defeito) e as inserções nos cantos superior e inferior direito representam a densidade de energias elásticas de *splay* e *bend*, respectivamente. Para ambos os casos, H e P, a quantidade de deformação do tipo *twist* é negligenciável quando comparada com as outras duas deformações de Frank. Os diretores são coloridos de acordo com a orientação no plano, variando de vermelho se os diretores estiverem no plano da página e tornando-se mais azuis à medida que a projeção perpendicular aumenta. A partir do caso H, nota-se a formação do padrão ouriço (*hedgehog*), com um pequeno defeito anelar no centro da célula. A quantidade total de deformações de *splay*, *twist* e *bend* não são iguais, tendo uma maior presença de deformações do tipo *splay*, enquanto as do tipo *twist*

são as menos vistas. Na verdade, o *splay* total é aproximadamente 2,320 vezes maior que o *twist*, enquanto o *bend* total é quase 50 vezes maior. A partir dos gráficos de densidade das energias, as deformações do tipo *splay* ocorrem em sua maioria na parte interna da gota, onde os diretores espalham, deformam do tipo *splay*, para satisfazer a condição de contorno. As deformações de dobra (*bend*) também estão localizadas perto do centro da gota, mas são causadas por diretores girando (*twist*) em torno do defeito em anel. Para a gota de P, encontra-se a típica estrutura bipolar (BS) com dois *boojums* antipodais. Aqui, o *splay* total é ~ 847 vezes maior que o *twist* total, enquanto que o *bend* total é ~ 195 vezes maior que o *twist* total. A partir das densidades, notamos que as deformações *splay* estão localizadas próximas aos defeitos *boojum*, onde os diretores convergem, enquanto as deformações *bend* estão presentes principalmente perto da superfície da gota, onde os diretores se dobram (*bend*) para seguir a curvatura esférica da gota.

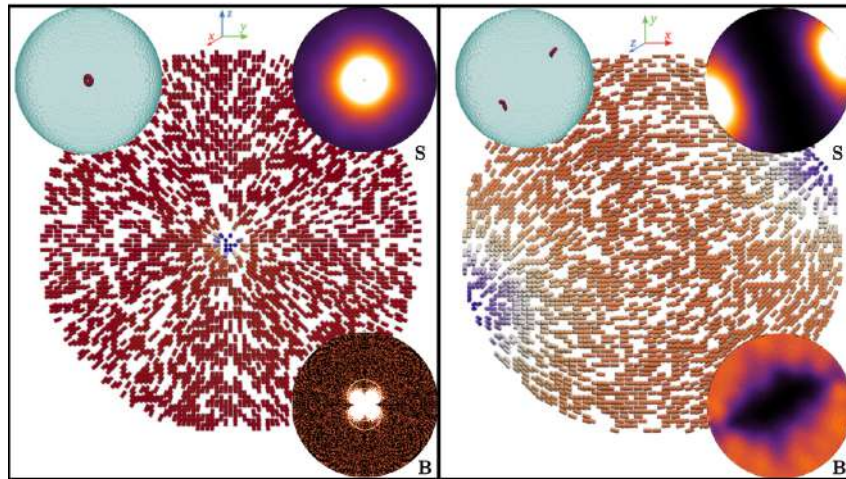


Figura 3.11: Gotas $N = 0$ simuladas para o material CCN-37. A figura da esquerda representa a ancoramento H forte formando o arranjo típico *hedgehog*, enquanto a figura da direita é o caso P forte exibindo a estrutura bipolar. A inserção no canto superior esquerdo mostra as regiões defeituosas (defeito de anel no caso H e dois *boojums* no caso P). As outras inserções mostram a densidade de energia através da gota para o mesmo corte da figura principal. *S* significa “splay” enquanto *B* significa “bend”. Nas figuras para as densidades de energia, as áreas mais claras significam maior energia (deformação), enquanto as áreas mais escuras significam menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Se a quiralidade for adicionada ao sistema, a configuração geral muda drasticamente. O caso em que $N = 2$, para a gota H nos dados mostrados na figura 3.12 notamos que a configuração estável apresenta a formação de um defeito em anel ao redor da região equatorial. A expansão do anel a partir da região central, quando comparada ao caso $N = 0$, permite a existência de regiões torcidas (*twist*), conforme exigida pela quiralidade natural. Nas regiões externas da gota, ocorre uma grande quantidade de *splay* e *twist*, pois as fortes condições de contorno proíbem *twist* (portanto, um grande desvio do passo

natural) e causam deformação de *splay* à medida que a parte interna se enrola para satisfazer à quiralidade. As deformações de *bend* ocorrem ao redor do defeito do anel. Em relação às deformações totais, a energia total do *splay* é 1,14 vezes maior que a de *twist* e a *bend* é quase 0,6 vezes menor que a de *twist*.

Em relação à gota de P com $N = 2$, encontra-se a estrutura bipolar torcida, com dois *boojums* antipodais conectados por uma linha λ^{+1} sem núcleo [veja Apêndice A]. Assim como o caso $N = 0$, as deformações *splay* ocorrem próximas aos *boojums*, enquanto as deformações de *bend* ocorrem próximas às superfícies da gota. No entanto, observa-se uma quantidade considerável de *twist* próximo aos *boojums*, o que pode ser entendido em termos da compressão da hélice para encaixar na região de estreitamento. Além disso, a hélice é alongada na região central (veja o mapa de densidade T no lado direito da figura 3.12).

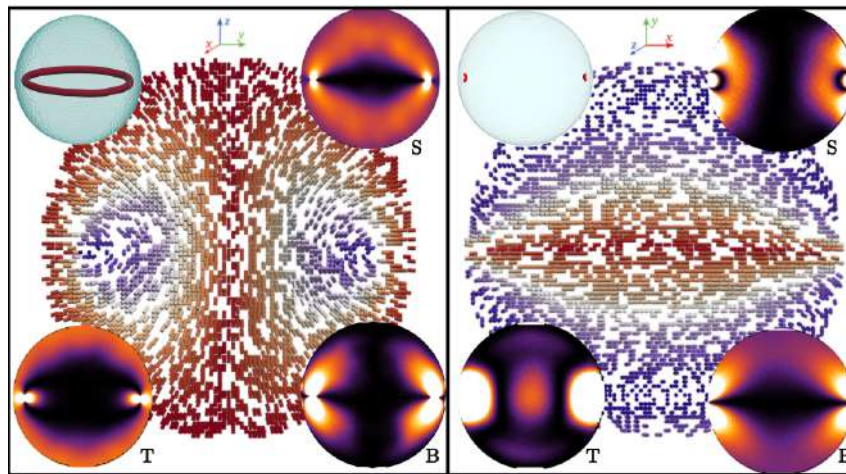


Figura 3.12: Gotas simuladas $N = 2$ para o material CCN-37. A figura da esquerda representa ancoramento forte (H) com defeito do anel equatorial, enquanto a figura da direita é o caso P forte exibindo a estrutura bipolar torcida. A inserção no canto superior esquerdo mostra as regiões com defeito (defeito do anel equatorial no caso H e dois *boojums* no caso P). As outras inserções mostram a densidade de energia através da gota para o mesmo corte da figura principal. S significa “*Splay*”, T significa “*Twist*” enquanto B significa “*Bend*”. Na densidade de energia, as áreas mais claras significam maior energia (deformação), enquanto as áreas mais escuras significam menor energia.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Para $N = 4$, o caso H é mostrado no lado esquerdo da figura 3.13. O arranjo estável forma a estrutura de defeito em *loop* torcido com 2 linhas isóclinas na direção z . Todas as três deformações elásticas são maiores perto das superfícies, especialmente perto da linha de defeito, mas a quantidade de frustração causada pela quiralidade e ancoramento homeotrópico no sistema curvo impede a formação do passo natural em toda a gota, fazendo com que a deformação *twist* seja a maior entre os três. Em termos de valores

totais de energia, o *splay* é 0,73 vezes menor que o *twist*, enquanto o *bend* é 0,56 vezes menor que o *twist*.

Para $N = 4$ na gota P, não conseguimos atingir o estado estável a menos que R fosse aumentado para 60, mostrado no lado direito da figura 3.13. O estado estável encontrado é a estrutura bipolar torcida dobrada ($bTBS^1$), o estado intermediário entre a estrutura bipolar torcida e a estrutura esférica radial, onde os *boojums* (isosuperfícies vermelhas) não são mais opostos. Além disso, devido à natureza do método, os dois *boojums* não ficam no mesmo hemisfério que nenhum dos cortes cartesianos usados para fazer as figuras. A estrutura geral forma um padrão espiral duplo, pois as camadas CLC seguem a curvatura da gota. O padrão espiral surge dos dois *boojums* [30] e se une através de uma linha λ^{+1} [31]. Em relação à energia, é interessante notar que, enquanto as deformações *splay* são mais pronunciadas perto das superfícies, as deformações de *bend* são mais proeminentes nas regiões próximas à alta curvatura da estrutura de dupla hélice. Além disso, regiões de alto *twist* ocorrem onde existe um grande desvio do passo natural, principalmente ao longo da estrutura de dupla hélice e próximo aos dois *boojums*. Como o par de *boojums* não se encontra em um único hemisfério, mostramos também na figura 3.14 uma gota P com $N = 4$ calculada a partir do método LdG partindo de um *ansatz* [22, 27] com o programa **Marlics**. Neste caso, os dois *boojums* encontram-se no plano yx , assim mais fácil visualizar as deformações e configuração de energia, apresentadas na figura 3.14 para dois planos diferentes. Com relação às energias totais, o *splay* total é quase o mesmo (1,03) que o *twist* total, enquanto o *bend* total é 18,7 vezes maior que *twist*.

3.3.2 Resfriamento de gotas variando as constantes elásticas

Nesta seção, estudamos como a alteração na razão entre as constantes elásticas afeta o arranjo geral, tanto para nemáticos ($N = 0$) quanto para colestéricos ($N = 1$), dentro de gotas H e P fortemente ancoradas. Para cada combinação de ancoramento (P ou H) com $N = 0$ ou $N = 1$, executamos um total de 49 gotas, variando a razão das constantes elásticas de *splay* para *twist* (K_{11}/K_{22}), e *bend* para *twist* (K_{33}/K_{22}) de 0,25 a 4,0, mais especificamente, ambas as razões assumem os seguintes valores: 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00 e 4,00. Para todas as gotas usamos $R = 25$ e $J_s = 1,0$. A temperatura inicial para cada caso é apenas ligeiramente menor que a temperatura crítica (determinada separadamente para cada conjunto de constantes), e foi resfriada em direção a $T = 0,1$ em 50 etapas de 300 kMcs para gotas com $N = 0$ e 1000 kMcs para gotas com $N = 1$.

Começando com a gota H nemática, como mencionado anteriormente, o ancoramento H impõe uma quantidade considerável de deformação *splay*, portanto pequenas razões de K_{11}/K_{22} favorecem a configuração clássica de *hedgehog*, com defeito no centro, figura 3.11, enquanto grandes proporções K_{11}/K_{22} forçam o arranjo a se desviar dele. Na figura 3.15

¹do Inglês *bent-Twisted Bipolar Structure*.

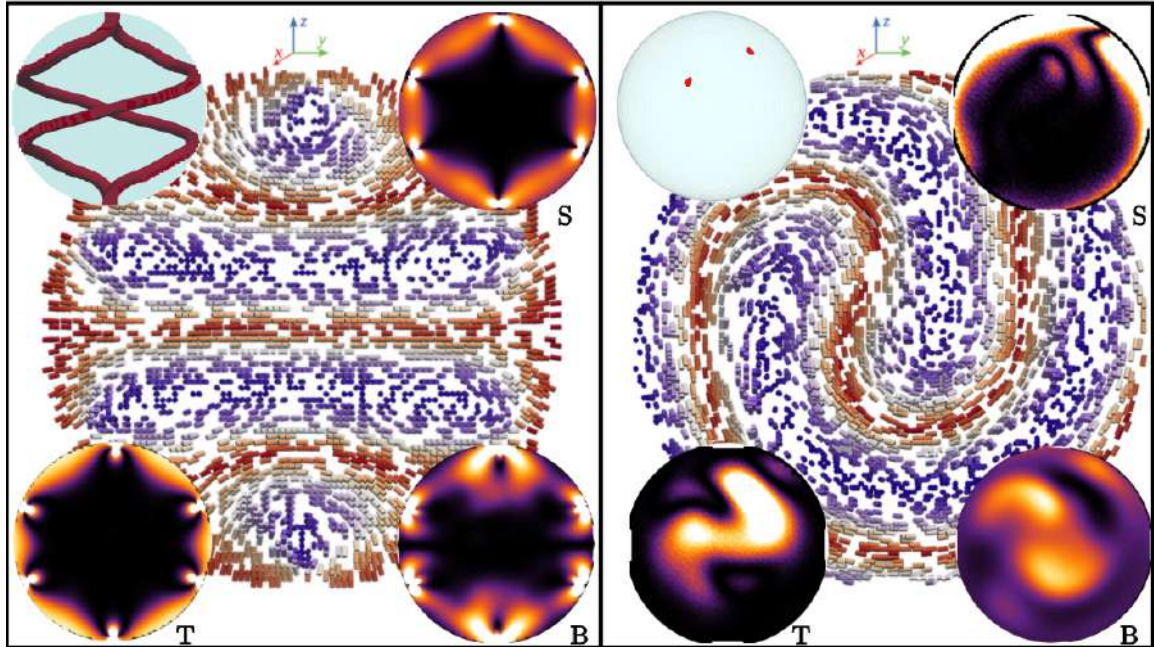


Figura 3.13: Gotas $N = 4$ simuladas para o material CCN-37. A figura da esquerda representa o ancoramento H forte com a estrutura de defeito de *loop* torcido, enquanto a figura da direita é o caso P forte exibindo a estrutura bTBS. A inserção no canto superior esquerdo mostra as regiões com defeitos (defeito do anel equatorial no caso H e dois *boojums* no caso P). As outras inserções mostram a densidade de energia através da gota para o mesmo corte da figura principal. *S* significa “*Splay*”, *T* significa “*Twist*” enquanto *B* significa “*Bend*”. Na densidade das figuras de energia, as áreas mais claras significam maior energia (deformação), enquanto as áreas mais escuras significam menor energia.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

mostramos os quatro casos extremos considerados em nossa análise. Quando temos $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, figura 3.15 canto superior esquerdo, as distorções de *splay* e *bend* não são energeticamente custosas e observa-se defeito de anel central da configuração *hedgehog*. As deformações de *Splay* são consideravelmente maiores do que nos outros dois casos e ocorrem principalmente em torno da região central, conforme mostrado pela pequena inserção no canto superior direito. As deformações de *bend* ocorrem apenas perto do defeito do anel (não mostrado aqui, mas consulte a figura 3.11). A pequena inserção no canto inferior direito mostra o corte em z da região central onde o defeito do anel está localizado. Quando $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, mostrados na figura superior direita, qualquer *bend* é muito mais caro do que *splay*. Assim, a distribuição de *splay* através da gota é semelhante ao caso anterior, porém, o *bend* é muito caro para ocorrer em torno do defeito tipo anel. Como resultado, apenas um defeito pontual ocorre nesta gota, como mostra a área ampliada no canto inferior direito. O caso oposto, em que $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, é mostrado no quadrado inferior esquerdo da figura 3.15. Agora, *splay* é muito caro, então o arranjo muda para que o defeito do anel seja

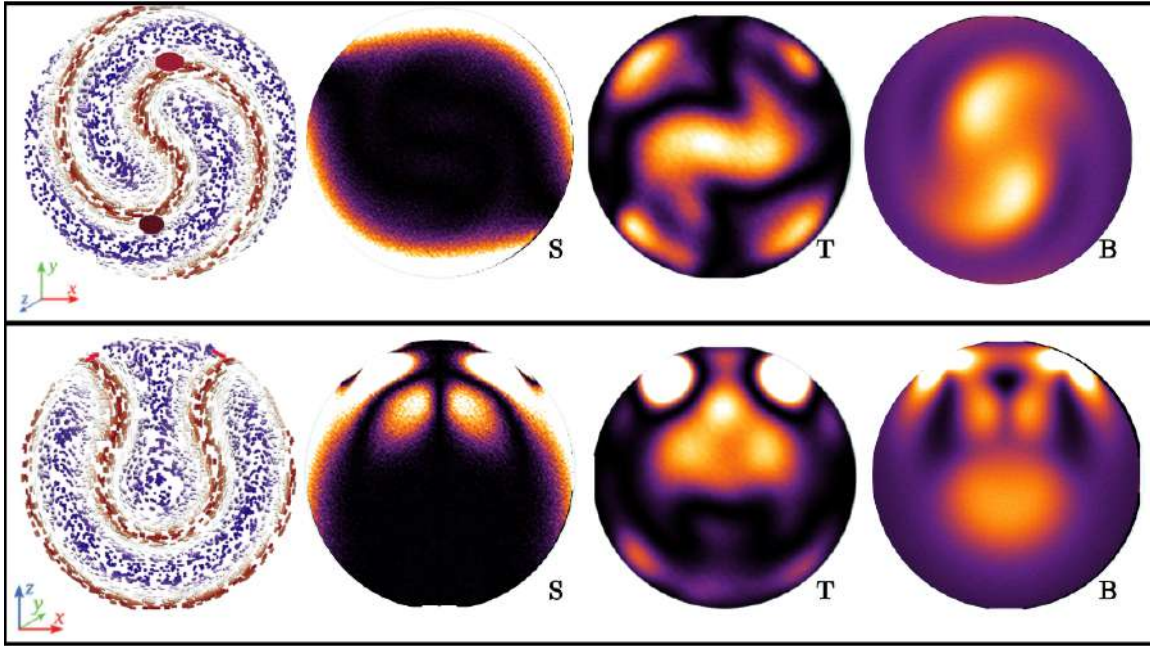


Figura 3.14: Gota P com $N = 4$ simulada com o formalismo LdG partindo de um *ansatz* [22, 27]. Os números da linha superior mostram o corte z dos diretores, bem como as três densidades de energia, enquanto a linha inferior mostra o corte y .

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

expandido em direção às superfícies. Esta configuração é de fato esperada quando *bend* é favorecido em relação à *splay*, chamada de gota axial, e descrita anteriormente [32]. Isso reduz a quantidade de distorção de *splay*, conforme mostrado pela densidade de energia. Como as deformações de *bend* ocorrem perto do defeito tipo anel, a compensação de reduzir a quantidade de deformação de *splay* é aumentar a quantidade de deformações de *bend* (e *twist*), conforme mostrado pelas inserções de densidade de energia. Por fim, aumentar a proporção das constantes elásticas de *bend* a *twist* para $K_{33}/K_{22} = 4,00$ impede que o defeito do anel se expanda, então ele retorna ao centro da gota, conforme mostrado no canto inferior direito quadrado da figura 3.15. No entanto, observe como o anel é maior quando comparado ao caso normal (figura 3.11) e como ambas as deformações *splay* e *bend* se concentram perto do centro da amostra (densidades de energia).

Para entender melhor o efeito da alteração das constantes elásticas, comparamos diretamente a quantidade total de *splay*, *twist* e *bend* de cada gota com a abordagem de uma constante ($K_{11}/K_{22} = K_{33}/K_{22} = 1,00$), chamada de OCA (*One Constant Approach*). Apresentamos os dados como um mapa de densidade com os eixos K_{33}/K_{22} vs. K_{11}/K_{22} . A figura 3.16 mostra os três mapas para a gota H com $N = 0$. Em todos os mapas, o quadrado preto corresponde ao caso em que $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 1,00$, o que resulta no parâmetro Λ indefinido e, portanto, é proibido dentro do modelo. Pela figura 3.16, fica bastante claro que a quantidade de *splay*, quando comparada com a gota OCA, é uma função linear de K_{11}/K_{22} , que é uma consequência da tendência natural

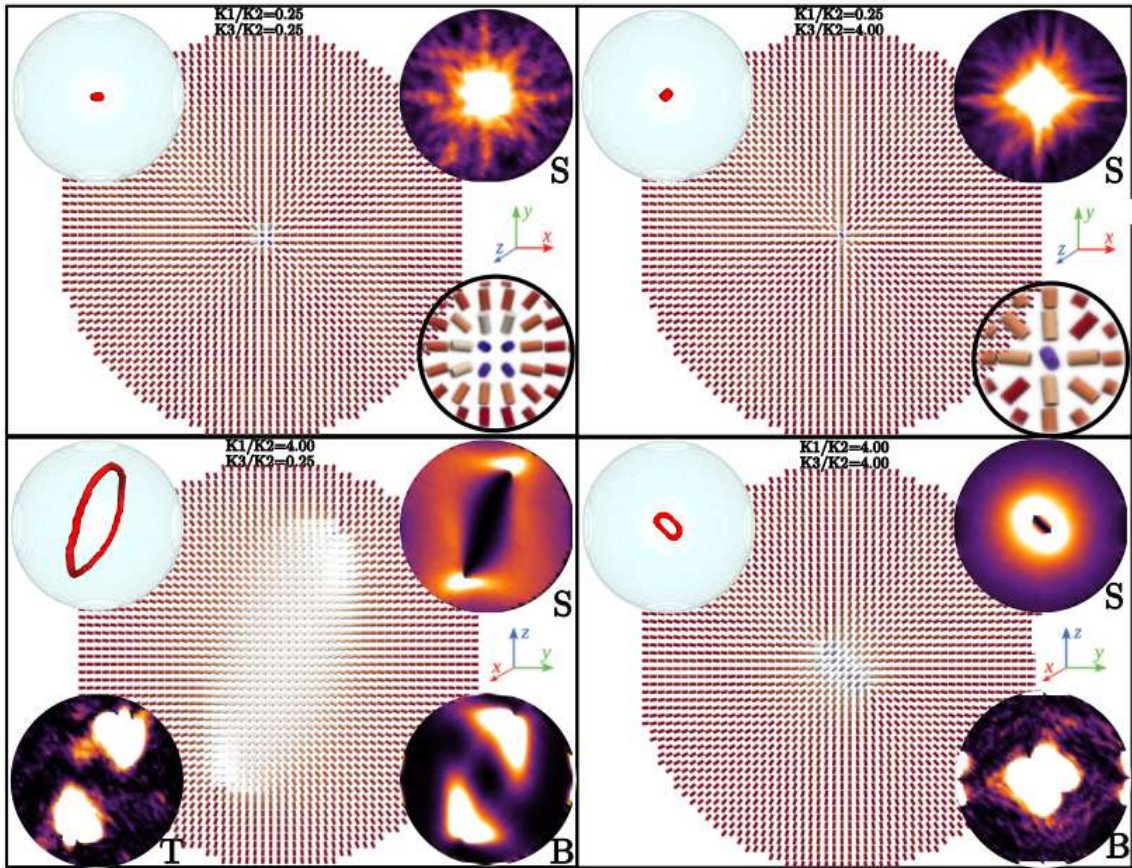


Figura 3.15: Gotas $N = 0$ simuladas para ancoramento H. A figura superior esquerda mostra $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, a figura superior direita mostra o caso em que $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, a figura inferior esquerda a figura representa $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, e a imagem inferior direita mostra o caso $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$. S significa “*Splay*”, T significa “*Twist*” enquanto B significa “*Bend*”. As inserções inferiores das duas figuras superiores representam uma área ampliada do centro da gota, indicando como o aumento da proporção K_{33}/K_{22} altera o defeito central.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

de deformações *splay* em uma gota H. Por outro lado, a quantidade de *twist* é quase a mesma para todas as gotas, exceto nos casos de K_{11}/K_{22} grandes e K_{33}/K_{22} baixos. Para esses casos, conforme discutido anteriormente, o sistema apresenta grandes quantidades de *bend* e *twist* como forma de evitar deformações de *splay*. Em relação à energia de *bend*, os maiores valores ocorrem quando $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 1,50$, o que representa um caso em que o defeito do anel ainda está próximo da superfície para evitar *splay*, mas com o maior K_{33}/K_{22} possível. À medida que K_{33}/K_{22} aumenta, o defeito do anel diminui rapidamente para o centro da gota, conforme mostrado nas imagens inferiores da figura 3.15.

Em relação à gota P nemática, conforme discutido anteriormente, essa combinação normalmente forma a estrutura bipolar, que possui deformações de *bend* espalhadas perto

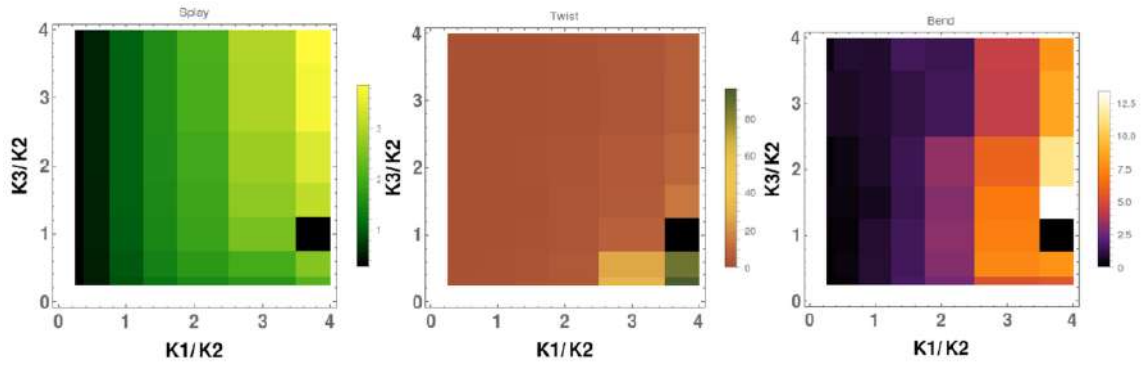


Figura 3.16: Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação de uma constante para o caso H com $N = 0$. O mapa mostra K_{33}/K_{22} no eixo y versus K_{11}/K_{22} no eixo x . A figura da esquerda mostra o *splay* total, a figura central mostra o *twist* total, enquanto a figura da direita mostra o *bend* total.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

das superfícies e uma grande quantidade de deformações de *splay* localizadas perto dos dois polos (*boojums*). Para pequenas constantes de *splay* e *bend*, a estrutura bipolar ainda é preferida, ou seja, para $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, uma quantidade considerável de deformações de *splay* e *bend* ocorrem perto dos polos, como mostrado na figura 3.17 no canto superior esquerdo. Para $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$ (canto superior direito), a constante de *splay* pequena resulta em deformações de *splay* maiores perto dos polos. Neste caso, as deformações de *bend* ainda existem, mas são distribuídas de maneira mais uniforme ao redor da gota, conforme exigido pela energia de ancoramento. Por outro lado, ao considerar $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, figura 3.17 no canto inferior esquerdo, o *bend* necessário ao redor da gota é facilmente realizado, mas a distribuição em torno dos polos, onde os *boojums* estão localizados, são muito custosos energeticamente. Argumenta-se que, quando $K_{33}/K_{11} < 1,0$, a configuração bipolar torcida (TBS) deve ser preferida à estrutura bipolar [33], portanto, algum *twist* deve ser observado para compensar o alto *splay* dentro da gota. No entanto, em nossas simulações, em vez de dois *boojums*, foram observados dois defeitos de arco quase diametralmente opostos nos polos, reduzindo assim a quantidade de deformação de *splay*, mas aumentando o *bend* e algumas deformações de *twist*, mas não o suficiente para que a estrutura TBS se forme. Desta forma, a gota ainda assume a configuração bipolar, mas observe como ocorre muito menos *splay* (densidade de energia) quando comparada às outras duas gotas. De fato, observamos a estrutura TBS apenas para os casos em que K_{11}/K_{22} é alto, mas K_{33}/K_{22} é comparável (mas menor) a K_{11}/K_{22} . Acreditamos que a estrutura do defeito de arco poderia representar outro arranjo não considerado antes e, portanto, poderia ser uma estrutura entre os casos BS e TBS. Por fim, se $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, figura 3.17 no canto inferior direito, os dois arcos ainda se formam, já que *splay* é alto, mas

agora, como *bend* também é grande, uma quantidade considerável de *twist* é observada. Neste caso, a estrutura do tipo TBS é alcançada, mas com dois defeitos de arco em vez de dois *boojums*. Na verdade, os dois arcos estão a 90 graus um do outro e, portanto, o sistema compensa o *splay* e *bend* induzidos pela geometria por *twist* ao longo do diâmetro da gota. Observe que nesta figura o mapa de densidade do *splay* não é mostrado, pois o *splay* ocorre apenas próximo aos defeitos do arco, que estão fora do plano representado por este corte *x*. Em vez disso, a inserção no canto superior direito mostra os diretores de corte *z*, exibindo a estrutura torcida da gota TBS, enquanto o mapa de densidade de *twist* mostra a grande quantidade de *twist* na gota causada pela estrutura TBS.

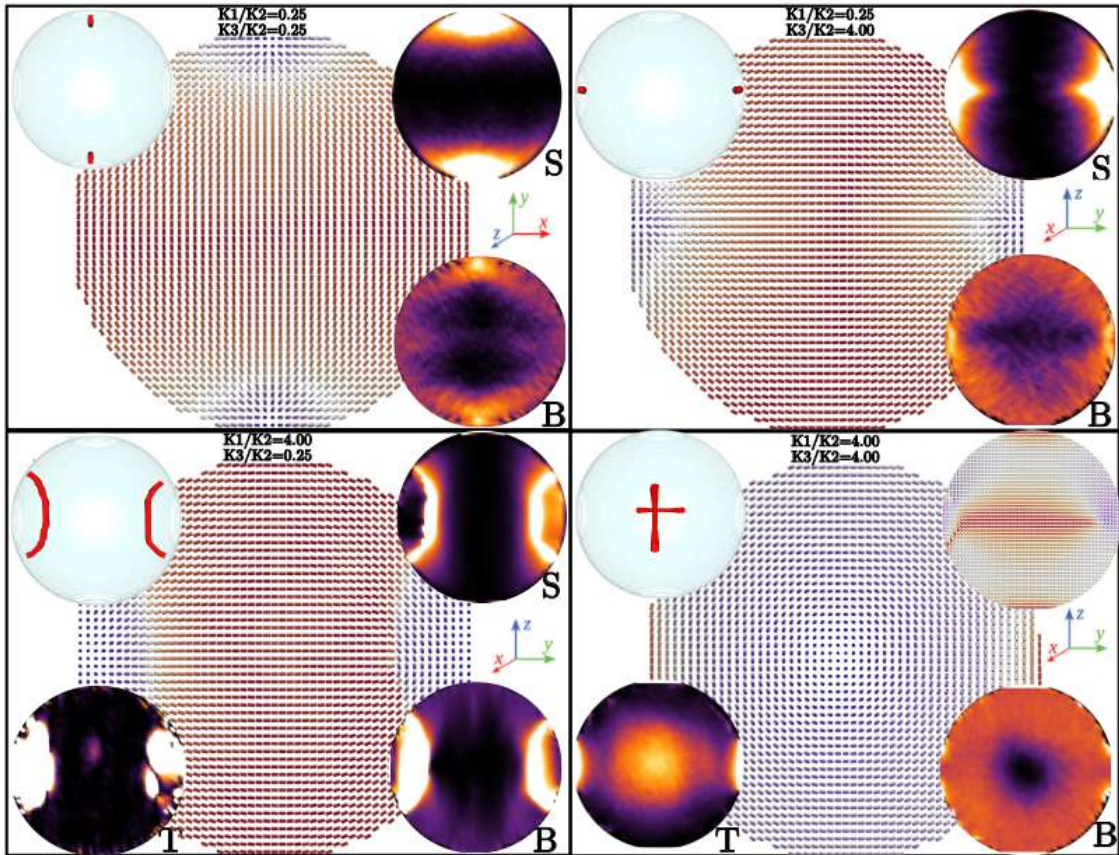


Figura 3.17: Gotas $N = 0$ simuladas para ancoramento P. A figura superior esquerda mostra $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, a figura superior direita mostra o caso em que $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, a figura inferior esquerda a figura representa o caso $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, e a imagem inferior direita mostra $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$. *S* significa “*Splay*”, *T* significa “*Twist*” enquanto *B* significa “*Bend*”.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A energia total normalizada, figura 3.18, indica que a maior quantidade de *splay* ocorre para $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 2,00$, que corresponde ao menor K_{33}/K_{22} acima do qual os dois arcos se formam, mas não torcem 90 graus um do outro. Consequentemente, *splay* é alto, mas a quantidade de *twist* não é o maior possível. À medida que K_{33}/K_{22}

crece, mais e mais *twist* começa a aparecer, conforme fica claro no mapa de *twist*. Com relação ao *bend* total, o comportamento é quase linear, ou seja, ao aumentar K_{33}/K_{22} , a quantidade de distorção do *bend* aumenta na mesma proporção, o que é consequência da inerente distorção do *bend* presente neste tipo de gota.

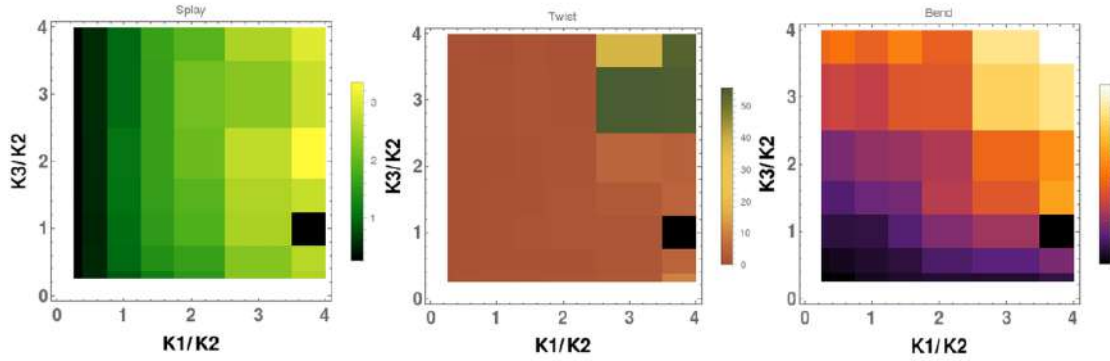


Figura 3.18: Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação constante para a gota P com $N = 0$. O mapa mostra K_{33}/K_{22} no eixo y versus K_{11}/K_{22} no eixo x . A figura da esquerda mostra o *splay* total, a figura central mostra o *twist* total, enquanto a figura da direita mostra o *bend* total.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Também investigamos como a variação das razões entre as constantes elásticas afetam a configuração de gotas com a presença de quiralidade. Para evitar que o sistema fique preso em estados metaestáveis complicados, mantivemos a análise no regime de baixa quiralidade, isto é, usamos $N = 1$. Com a adição de quiralidade, outro ingrediente para deformações começa a desempenhar um papel. A partir da gota H, espera-se que, para $N = 1$, a hélice CLC seja desenrolada pela estrutura induzida pelo ancoramento H, deixando o sistema frustrado e com uma configuração essencialmente como uma gota nemática. No entanto, a anisotropia elástica parece ter grande influência na organização da gota, como já foi observado anteriormente [30]. Para $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, figura 3.19 no canto superior esquerdo, ambas as deformações de *bend* e *splay* não são dispendiosas, então a quiralidade assume o controle, torcendo o sistema às custas de deformações do tipo *splay* e *bend*. Neste caso, um defeito anelar que se expande perto das superfícies é formado e a estrutura se assemelha a uma gota $N = 2$ [30], conforme mostrado na figura 3.12. Devido às baixas constantes de *splay* e *bend*, o defeito anelar torce ao longo do diâmetro da gota. A partir das densidades de energia é possível observar que, *bend* ocorre principalmente em torno da linha de defeito. Em contraste, *splay* ocorre em todos os lugares perto das superfícies e as deformações de *twist* estão principalmente perto do defeito e no centro, onde o passo deve ser comprimido e esticado para satisfazer as condições de contorno. Quando $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, figura 3.19 no canto superior direito, toda a liberdade para *bend*, quando comparado ao

caso anterior, é perdida. Como nas gotas H a curvatura ocorre próxima às linhas de defeito, o alto custo da *bend* obriga o defeito a se tornar um ponto no centro da gota, assim, o sistema fica frustrado e o passo é infinito. Portanto, as deformações *splay* estão localizadas principalmente no centro da gota, enquanto *twist* ocorre em todos os lugares (uma vez que a hélice CLC é impedida de aparecer) e nenhum *bend* significativo pode ser observado. O caso inverso, ou seja, $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, demonstra claramente como as constantes de *splay* e *bend* afetam a posição e a forma de linhas de defeito estáveis. Como a realização de deformações *splay* é muito custosa, o sistema tenta evitar a formação de pequenos defeitos de anel próximo ao centro, pois, como discutido anteriormente, requer uma quantidade considerável de deformações de *splay*. Além disso, como o *bend* nas gotas H ocorre principalmente ao redor da linha do defeito, um grande anel na região equatorial é observado. Assim, o sistema evita um grande *splay* no centro e grandes deformações de *twist* que ocorrem se a hélice for desenrolada. A partir das densidades de energia, nota-se que deformações do tipo *splay* são distribuídas uniformemente, exceto nas áreas centrais, enquanto as deformações de *bend* seguem o defeito do anel equatorial. As deformações de *twist* são encontradas predominantemente perto das superfícies e perto da linha de defeito, que são as regiões onde o passo mais se desvia do passo natural. Caso $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, o anel não se forma no centro para evitar um grande *splay*, mas não pode se expandir totalmente para as superfícies para evitar muito *bend*. Assim, a estrutura resultante forma um defeito em anel que expande quase até a metade da gota. Dessa forma, uma zona livre de *splay* ocorre no centro, enquanto *bend* ocorre perto do anel. Essa configuração também evita a completa frustração da hélice, pois algumas zonas livres de deformações de *twist* podem ser observadas no gráfico de densidade de energia.

As energias totais normalizadas, figure 3.20, indicam que, como no caso $N = 0$, a quantidade de deformação de *splay* é quase uma função linear de K_{11}/K_{22} . *Twist* e *bend*, por outro lado, apresentam seus maiores valores para valores altos de K_{11}/K_{22} , indicando que a gota H troca deformações *splay* com os outros dois modos. Além disso, é interessante notar como *twist* e *bend* se correlacionam, indicando que as duas deformações tendem a ocorrer juntas.

Por fim, estudamos a gota P com $N = 1$. Este é o caso mais difícil de analisar, tendo em vista que a maioria das gotas terminam com o dois *boojums* que não se apresentam simultaneamente em nenhum dos planos cartesianos. No entanto, todas as gotas formaram algum tipo de estrutura bipolar com *boojums* antipodais, mas a forma como as deformações ocorrem muda drasticamente de um extremo de constantes elásticas para o outro, como pode ser observado na figura 3.21. Partindo do caso $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, figura 3.21 superior esquerdo, assim como a gota H com $N = 1$, a quiralidade assume o controle, de modo que as deformações de *splay* e *bend* são abundantes, mas nenhum *twist* significativo é observado, sendo

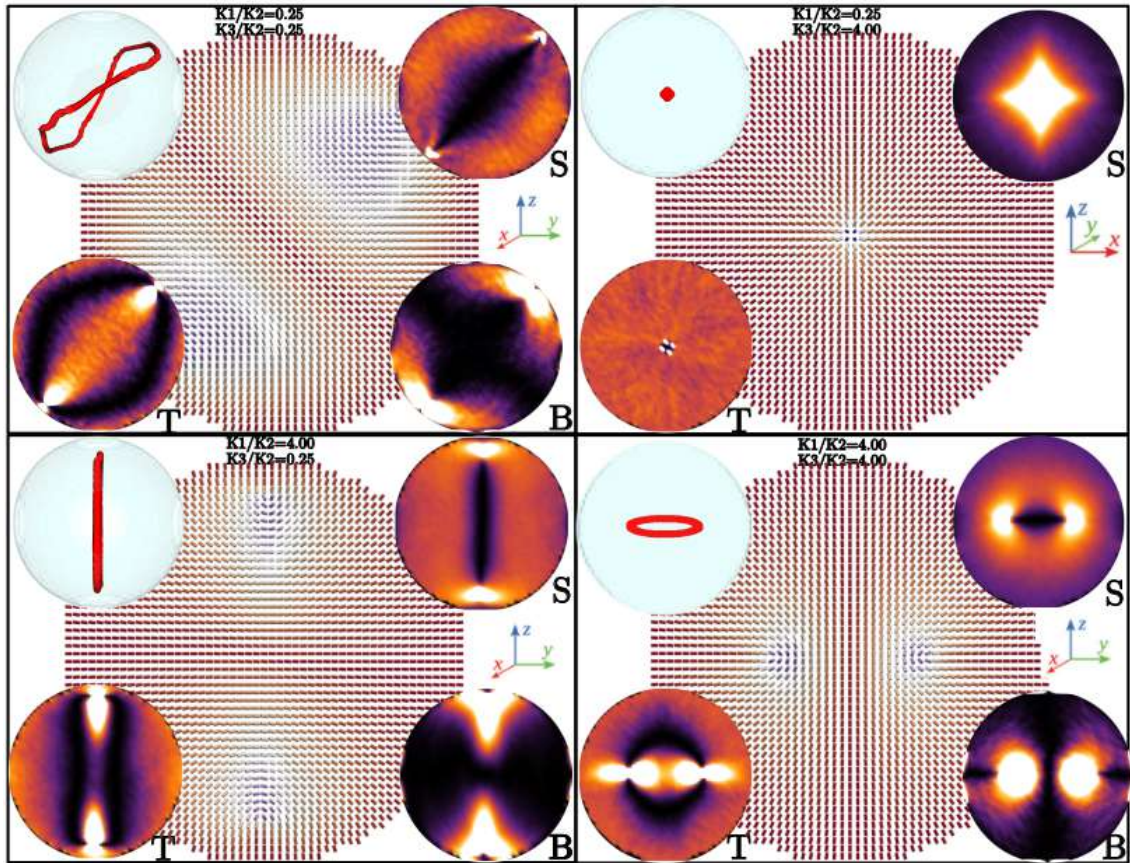


Figura 3.19: Gotas $N = 1$ simuladas para ancoramento H. A figura superior esquerda mostra $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, a figura superior direita mostra o caso em que $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, a figura inferior esquerda representa o caso $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, e a imagem inferior direita mostra $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$. S significa “Splay”, T significa “Twist” enquanto B significa “Bend”.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

ambas predominantes perto das superfícies. A camada colestérica (diretores vermelhos, representando a orientação no plano) é dobrada, portanto, nenhuma deformação por *twist* (e, portanto, nenhum desvio do passo natural) pode ocorrer. Quando $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, mostrados no canto superior direito (figura 3.21), a estrutura TBS é formada. Uma vez que *splay* não é custosa, observa-se a distorção necessária perto dos dois *boojums*, mas, uma vez que *bend* não é favorecido, ocorre *twist* extra. Observe como as regiões de alto *bend* são limitadas às regiões próximas à superfície, enquanto *twist* ocorre próximo aos polos e no interior da gota. O caso em que $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 0,25$, no canto inferior esquerdo da figura 3.21, é o mais próximo do bipolar típico frequentemente observado para cristais líquidos quirais e observados em simulações [30]. No entanto, a grande constante de *splay* evita deformações desse tipo próximas aos *boojums*, forçando a gota a assumir uma estrutura bipolar dobrada, ou seja, os *boojums* não ficam diametralmente opostos um ao outro. Isso também faz com que o

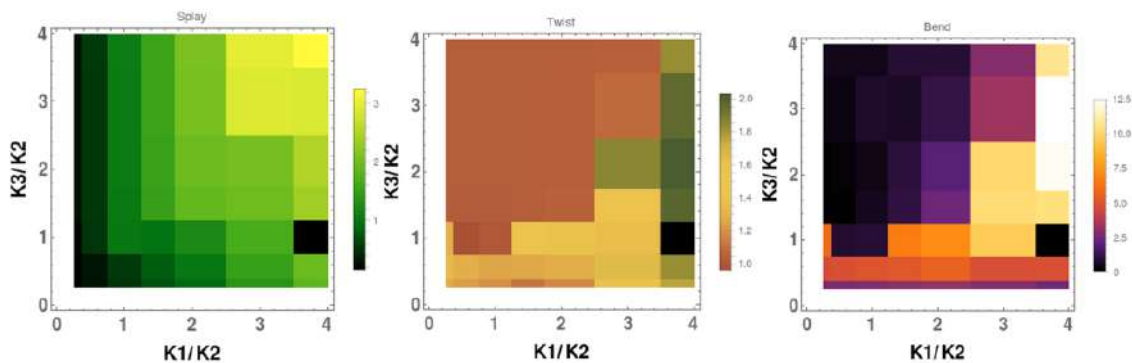


Figura 3.20: Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação de uma constante para a gota de H com $N = 1$. O mapa mostra K_{33}/K_{22} no eixo y versus K_{11}/K_{22} no eixo x . A figura da esquerda mostra o *splay* total, a figura central mostra o *twist* total, enquanto a figura da direita mostra o *bend* total.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

passo efetivo da hélice se altere, resultando em deformações de *bend* e *twist*. Finalmente, se $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_{33}/K_{22} = 4,00$, ambas as deformações de *splay* e *bend* são muito custosas e, então, deformações de *twist* que desviam do passo natural (intrínseco da amostra) ocorre principalmente perto dos defeitos, e se formam dois arcos de defeito, torcidos um em relação ao outro. A estrutura geral é semelhante ao TBS, exceto que dois defeitos de arco surgem em vez de dois *boojums*. Além disso, um grande desvio do passo natural ocorre também na região central da gota.

Finalmente, figura 3.22 mostra as energias totais normalizadas para as gotas planares com $N = 1$. É interessante notar que os maiores valores de *splay* e *bend* ocorrem quando ambos K_{11}/K_{22} e K_{33}/K_{22} são altos, como esperado. Ainda assim, há uma clara separação no mapa de *twist*, ou seja, baixo K_{11}/K_{22} e alto K_{33}/K_{22} resultam em menos *twist* que o caso OCA, enquanto alto K_{11}/K_{22} e baixo K_{33}/K_{22} resulta em *twist* mais elevada do que o caso OCA. Como o K_{11}/K_{22} alto e o K_{33}/K_{22} baixo representam situações em que o bTBS é formado, podemos esperar que o *twist* extra para evitar algumas deformações de *splay* sejam responsável pela mudança de TBS para bTBS.

3.4 Conclusões parciais

O *software* Marlics foi desenvolvido com diversas funcionalidades pré-embutidas que podem ser ajustadas de acordo com as necessidades do usuário. Esse código, que foi desenvolvido em C++, tem como finalidade explorar a dinâmica dos cristais líquidos, na ausência de fluidez, assim como os estados de equilíbrio dos sistema. Para isso, esse *software* foi desenvolvido a partir do formalismo de Landau-de Gennes, escrito em termos do tensor Q , permitindo o ajuste de diversos parâmetros, sejam eles térmicos, elásticos,

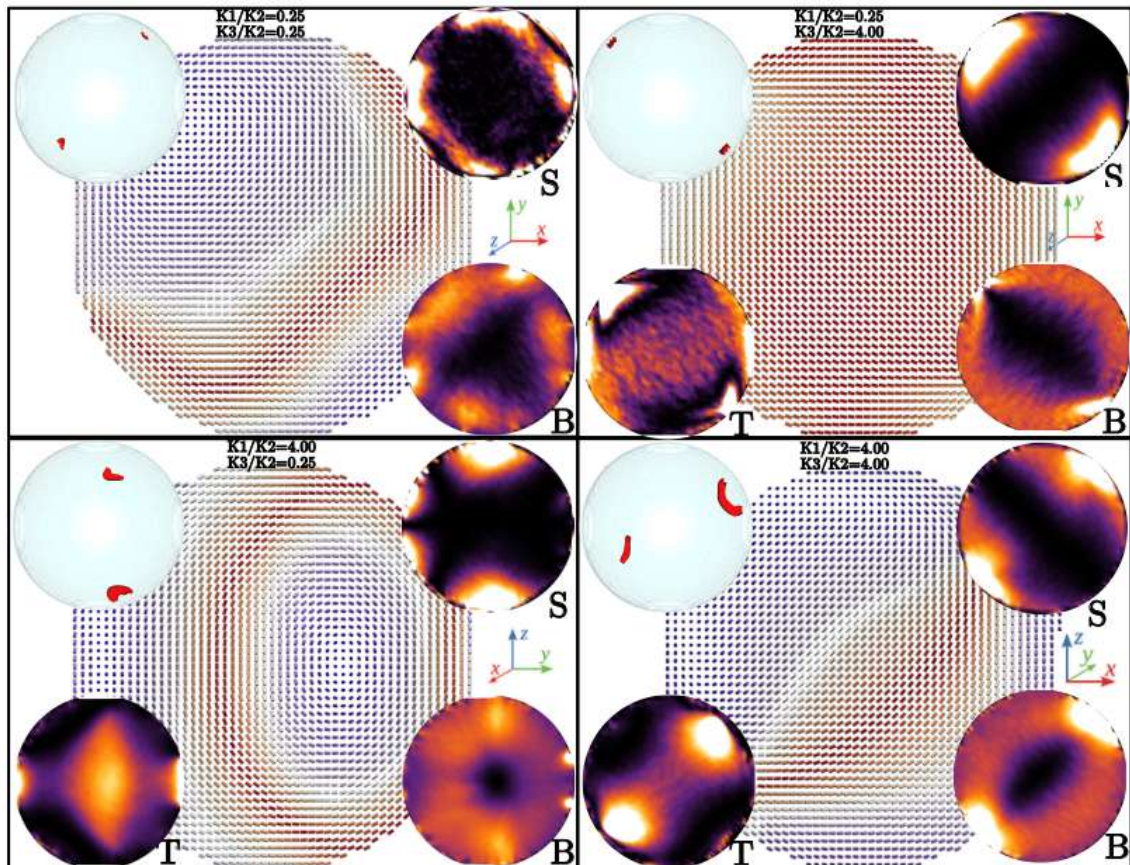


Figura 3.21: Gotas $N = 1$ simuladas para ancoramento P. A figura superior esquerda mostra $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_3/K_2 = 0,25$, a figura superior direita mostra o caso em que $K_{11}/K_{22} = 0,25$ e $K_3/K_2 = 4,00$, a figura inferior esquerda representa $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_3/K_2 = 0,25$, e a imagem inferior direita mostra o caso $K_{11}/K_{22} = 4,00$ e $K_3/K_2 = 4,00$. S significa “*Splay*”, T significa “*Twist*” enquanto B significa “*Bend*”.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

geométricos ou até parâmetros externos. Além do **Marlics** contar com as geometrias do tipo *bulk*, *slab* e esfera pré-programadas, também é possível a simulação de superfícies customizadas, sendo essa repassada por um arquivo contendo as informações devidas. O **Marlics** conta com diversos integradores, baseados no método de Runge-Kutta, para o estudo da dinâmica de defeitos, evolução de texturas e tempo de relaxamento. Por outro lado, caso o usuário esteja mais interessado nos estados de equilíbrio, o **Marlics** também conta com o método FIRE, que minimiza a energia mais rapidamente. Para exemplificar o seu uso, foram apresentados os resultados de alguns exemplos, que podem ser reproduzidas a partir do repositório, que podem servir como base em outras aplicações.

Apesar do **Marlics** não ser um *software* inédito no que diz respeito à simulações de cristais líquidos, ele se destaca pela diversidade de integradores, geometrias e *ansatz*, além de oferecer uma maneira simples de introduzir novas geometrias. Além disso, tendo em vista que o **Marlics** é um código aberto, isso permite que o usuário possa editar o

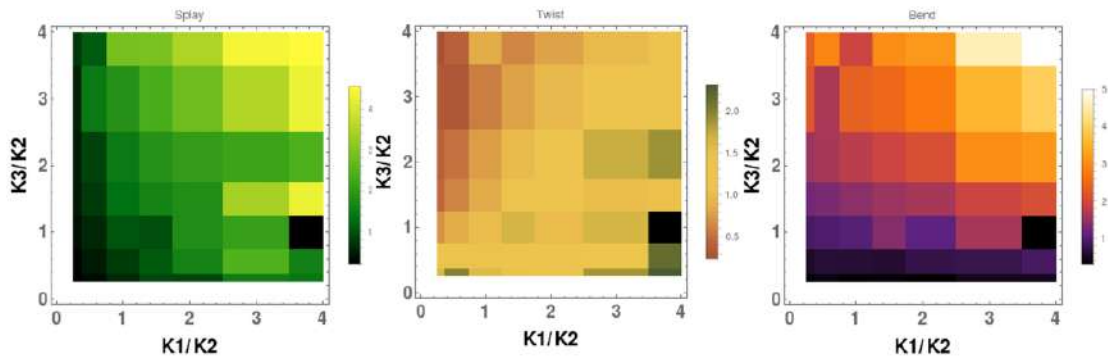


Figura 3.22: Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação de uma constante para a gota P com $N = 1$. O mapa mostra K_{33}/K_{22} no eixo y versus K_{11}/K_{22} no eixo x . A figura da esquerda mostra o *splay* total, a figura central mostra o *twist* total, enquanto a figura da direita mostra o *bend* total.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

código caso seja necessário. Quanto à execução, o **Marlics** foi escrito para ser executado a partir de uma paralelização com memória dividida, utilizando a biblioteca **OpenMP**, de forma que a sua execução é bem intuitiva. Os arquivos gerados pelo **Marlics** podem ser produzidos tanto de forma linear quanto em uma progressão logarítmica, dando mais foco nos momentos iniciais da simulação, permitindo uma análise do sistema como também o uso de armazenamento que melhor se enquadre com as necessidades do usuário. A referência [34] apresenta outro *software* baseado no formalismo de Landau-de Gennes, porém desenvolvido apenas para nemáticos achirais e geometrias mais simples. Além disso, na referência [24] é possível encontrar um *software* com funcionalidades semelhantes, porém com menos integradores e *ansatz* pré-programados, além de não incluir a impressão dos estados intermediários do sistema durante a sua execução.

Desta forma, espera-se que o **Marlics** seja útil em estudos relacionados aos cristais líquidos, seja em suas propriedades básicas ou até quanto a dinâmica e estados de equilíbrio em diversas condições, para a aplicação em dispositivos ópticos.

Com relação ao programa **Mclics**, ressaltamos que o código ainda está em fase de preparação e poderá ser publicado no futuro. Ao contrário do **Marlics**, o **Mclics** tem como principal vantagem que a temperatura é um parâmetro do sistema, tornando o código ideal para se realizar resfriamentos térmicos e assim encontrar o estado de equilíbrio. Apesar de não ser possível estudar dinâmica com o **Mclics**, o fato de ter a temperatura como parâmetro e, conseqüentemente, flutuações térmicas, permite que estados estáveis e metaestáveis sejam encontrados com muito mais facilidade do que no **Marlics**. Além disso, o **Mclics** permite o controle das constantes elásticas de forma muito mais intuitiva que do **Marlics**, além de ser computacionalmente mais simples, precisando, em geral, de redes menores e menor tempo de execução. Desta forma, destacamos que o

Mclics e o **Marlics** são complementares e podem ser, inclusive, utilizados em conjunto para a verificação de resultados obtidos com qualquer um dos códigos.

Ancoramento periódico-planar

Nos últimos anos, a fabricação de superfícies estruturadas para o confinamento de fluidos complexos tem recebido uma atenção considerável [35–37]. Como os cristais líquidos são altamente sensíveis aos efeitos de confinamento, o refinamento das técnicas em nanoescala permitiu uma diversidade de maneiras pelas quais a superfície pode influenciar a orientação do volume que, por sua vez, pode ser usada como ponto de partida para o desenvolvimento de novas aplicações, desde eletro-dispositivos ópticos para fotônicos [38, 39]. Uma característica marcante bem estabelecida das superfícies confinantes está na capacidade de aumentar ou diminuir a ordem do cristal líquido em suas proximidades, podendo afetar a temperatura crítica nessas regiões [40–44]. O tratamento especial nas superfícies pode alterar a ordenação molecular e afetar diversas características da amostra, como propriedades ópticas e elétricas e sua resposta a outros estímulos externos [45]. Existem várias técnicas experimentais disponíveis na literatura para produzir amostras com distribuição espacial não homogênea do eixo de fácil ancoramento, capaz de causar deformações estáveis. Como exemplo, pode-se citar uma grade de difração de baixo custo que é formada por um alinhamento uniforme alternado, conforme descrito no artigo de Chen et al. [46]. Um microscópio de força atômica pode ser empregado na confecção de sulcos bidirecionais nas superfícies, produzindo uma mesofase quiral em um cristal líquido aquiral [37]. Outra técnica importante e versátil é a exposição à luz em materiais de alinhamento fotossensíveis, que pode ser usada para gerar uma variedade de padrões nas superfícies, variando de distribuição planar aleatória a domínios geométricos regulares, como padrões repetidos periodicamente [47–50]. Nesse espectro, padrões periódicos planares, nos quais o diretor gira continuamente com periodicidade controlável, podem ser produzidos com dois feixes de laser de polarização circular oposta [48]. Além da possibilidade de criar estruturas topológicas complexas, a impressão de padrões em substratos, utilizados para o confinamento de materiais líquido cristalinos, pode ser utilizada em diversas aplicações, tais como grades de difração e papéis eletrônicos

opticamente regraváveis [51]. Retornando ao caso da célula planar-periódica, em que um dos substratos é tratado para induzir ancoragem planar homogênea, enquanto o substrato oposto é tratado para reforçar a orientação planar, mas com eixo fácil no plano periodicamente orientado, foi estudado experimentalmente por Lysenko et al. [52]. Nesse trabalho, foi observado a formação de linhas estáveis com dois padrões distintos. Em determinadas condições, as distâncias entre as linhas observadas coincidiam com a periodicidade imposta pelo substrato utilizado, porém, em outros casos, essas linhas se apresentavam com um intervalo duas vezes maior. Recentemente, essas linhas estáveis têm se mostrado eficientes no controle de estruturas de nanopartículas sob um campo elétrico aplicado [53].

Neste capítulo serão apresentados alguns resultados obtidos via simulações de Monte Carlo, para o estudo de cristais líquidos nemáticos confinados em células periódicas planares. Simulações de Monte Carlo, mesmo utilizando potenciais mais simples como a interação entre pares de Lebwohl-Lasher [54], têm se mostrado uma ótima ferramenta para obter a organização molecular em diferentes tipos de células. Utilizando esse método, é possível observar regiões com gradiente do parâmetro de ordem S [44, 55–57], sendo esse um recurso crucial quando há presença de defeitos topológicos. Uma vez que a informação sobre cada molécula, ou um agrupamento delas, é acessível, é possível reconstruir muitos dados observáveis experimentalmente, incluindo texturas ópticas, onde estruturas complexas podem ser visualizadas, examinadas e comparadas com resultados experimentais. Assim, inspirados nos resultados obtidos em [52] e em estudos mais recentes sobre superfícies padronizadas, foi analisado, por meio de Simulações de Monte Carlo, a organização molecular de uma célula nemática em contato com um substrato tratado para induzir orientação periódico-planar. Neste contexto, foram investigados os efeitos da distância entre os substratos, a periodicidade na organização molecular e os padrões ópticos. Além disso, com a implementação de um pequeno *pretilt* em ambas as superfícies, é alcançada uma concordância qualitativa mais próxima com experimentos reais. Desta forma, na seção 4.1 serão apresentados alguns detalhes mais técnicos utilizados nas simulações, sendo sucedidos pelos resultados obtidos, expostos na seção 4.2, e, para finalizar, algumas conclusões sobre esta etapa serão apresentados na seção 4.3.

4.1 Modelo numérico

As simulações foram realizadas utilizando N spins apolares, representando a direção preferencial de um grupo de moléculas descrita por u_i , em que, $i = 1, 2, \dots, N$. Esses spins foram distribuídos em uma rede cúbica e, além disso, foram classificados entre os spins de volume B , sendo esses livres para rotacionar, e os spins de superfície S , que foram mantidos fixos a fim de representar o eixo fácil da superfície. Para a interação

entre dois pontos de volumes, foi utilizado o potencial de Gruhn-Hess-Romano-Luckhurst (GHRL) [58, 59] que é capaz de descrever uma interação elasticamente anisotrópica entre dois sítios vizinhos, descrito anteriormente na subseção 2.2.2.

Quanto à interação dos spins dispostos no volume com a superfície, foi utilizada a interação de Lebwhol-Lasher [54], por se tratar de um potencial elasticamente isotrópico, escrito por:

$$\Phi_{i,j} = \epsilon_{i,j}^s J P_2(u_i \cdot u_j), \quad (4.1)$$

em que $\epsilon_{i,j}^s$ filtra as interações, sendo 1 caso i e j sejam primeiros vizinhos e 0 no caso contrário, e J descreve a intensidade de ancoramento. Esse tipo de interação é utilizada para emular o potencial de Rapini-Papoular [60], utilizada na teoria elástica, de forma discretizada [61].

Além disso, no decorrer destas simulações, foi investigado o efeito que a aplicação do campo elétrico tem sobre esse tipo de célula. Para isso, assumindo que $\vec{E} = |E|\hat{e}$, com $\hat{e}$ representando a direção do campo elétrico, a interação entre os spins de volume com o campo aplicado foi escrito por [62, 63]:

$$\Phi_i^E = -\epsilon_a |E|^2 P_2(e \cdot \vec{u}_i), \quad (4.2)$$

no qual $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ representa a anisotropia dielétrica do material, calculada pela diferença entre as permissividades dielétrica paralela e perpendicular ao spin u_i . Dessa forma, uma anisotropia dielétrica positiva indica uma tendência das moléculas se alinharem paralelamente ao campo aplicado e, em contrapartida, uma anisotropia negativa leva a uma orientação perpendicular ao campo. No contexto das simulações, a intensidade do campo aplicado foi reescalado de forma adimensional, como $E_{ap} = \sqrt{|e_a|/\nu}|E|$. Considerando todas as contribuições mencionadas acima, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = - \sum_{i \in B} \left[\sum_{j \in B} \Phi_{i,j}^B + \sum_{j \in S} \Phi_{i,j}^s + \Phi_i^E \right]. \quad (4.3)$$

Nessas simulações, foram utilizados L pontos laterais nas direções x e y e uma espessura, dada pela direção z , de d elementos contando com duas camadas adicionais, representando as superfícies do sistema, totalizando uma rede de $L \times L \times (d + 2)$ sítios cúbicos. Para a superfície inferior, foi definido um ancoramento homogêneo com o eixo fácil paralelo a direção x , i.e., $n_b = (1, 0, 0)$. Por outro lado, o ancoramento periódico, de periodicidade Λ^1 , foi aplicado na superfície superior, sendo esse descrito por:

$$n_t = (\cos(x\pi/\Lambda), \sin(x\pi/\Lambda), 0), \quad (4.4)$$

¹Aqui, Λ se refere à um valor de comprimento macroscópico da periodicidade das deformações. Esse valor difere do Λ escrito no potencial GHRL, para a dimensão microscópica da célula unitária, que é usada somente naquela definição.

Nessas simulações foram utilizadas as condições periódicas de contorno nos limites de x e y e foi mantido uma largura $L = 8\Lambda$. Uma representação gráfica da célula contendo os eixos fáceis utilizados pode ser observado na figura 4.1

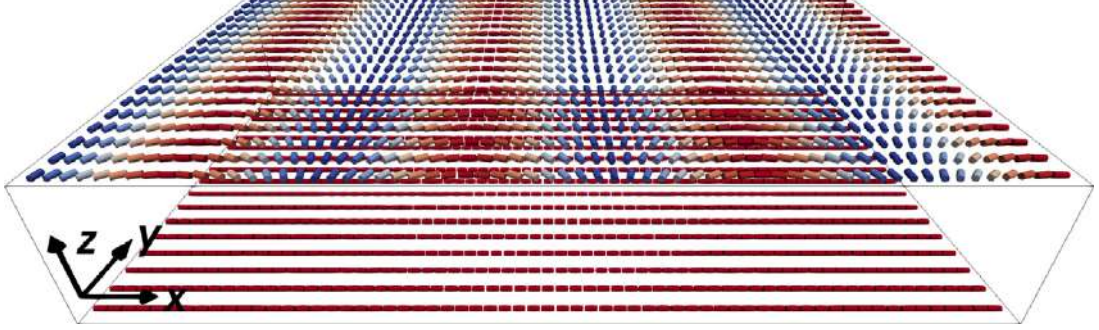


Figura 4.1: Representação gráfica do eixo fácil no ancoramento periódico planar. As cores correspondem a spins paralelos (vermelho) e perpendiculares (azul) à coordenada x .

Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

Estas simulações foram realizadas em baixa temperatura, $T_{ef} = k_B T / \nu = 0,1$, favorecendo uma maior ordem nemática. Como mencionado na seção 2.2, em uma aproximação de única constante (OCA) o modelo GHRL se resume ao modelo de Lebwohl-Lasher, com a intensidade de interação $J = \nu$, e, neste caso, a temperatura de transição é dada por $T^* = 1,1213$ [65]. No início de cada simulação, os spins foram dispostos homogeneamente na direção z , perpendicular às placas. A atualização do sistema foi realizada a partir do método de Metropolis [66]. Um passo de Monte Carlo (MCS) foi computado pela quantidade de vezes que, em média, todos os spins foram candidatos a sofrerem alguma alteração. Nessa notação, na maioria das simulações foram realizados 50 mil MCS porém, em alguns casos, foram realizados passos adicionais na tentativa de averiguar a estabilidade do resultado obtido.

A confecção das texturas foi realizada a partir das matrizes de Mueller, apresentado na subseção 2.4.1, em que, a fim de se obter texturas mais suaves, cada textura foi produzida utilizando uma média de 500 MCS. Para estas texturas, foi simulado um feixe luminoso, com um comprimento de onda de 545nm, aplicado no material possuindo os índices de refração ordinário e extraordinário dados por 1.5 e 1.7 respectivamente, com as dimensões dos sítios medindo $0,56\mu\text{m}$. Foi emulado um par de polarizadores com polarização linear na direção x e y para descrever o polarizador e analisador de sistema respectivamente.

Aqui também foi empregada a técnica de análise das isosuperfícies da ordem local dos spins. Além disso, o alinhamento médio do sistema em relação a uma dada direção h pode ser descrita por:

$$P_{2h} = \langle P_2(\vec{u} \cdot \vec{h}) \rangle, \quad (4.5)$$

em que neste sistema, o valor de P_{2h} foi calculado de camada em camada. Dessa forma, é possível analisar o quão próximo cada camada do sistema está alinhada em relação às

superfícies impostas. Perceba que, os valores de P_{2x} se aproximam a 1 quando os diretores tendem a se alinhar paralelamente ao ancoramento homogêneo e, em contrapartida, seu valor vai a 1/4 caso alinhamento periódico planar seja alcançado.

4.2 Resultados

Começamos analisando os efeitos da espessura d e do comprimento (periodicidade) dos domínios Λ na orientação geral do cristal líquido. As simulações foram realizadas utilizando diversos valores de periodicidade Λ e espessura d , assim como, diferentes conjuntos de constantes elásticas, a fim de verificar se esses efeitos geométricos podem causar mudanças estruturais nos padrões ópticos observáveis. Tendo em vista que, em nossas análises, a alteração dos parâmetros elásticos não produziu uma variação significativa no sistema, apresentamos inicialmente o estudo completo realizado no aproximação elástica de uma constante e, em seguida, apresentamos algumas variações que podem surgir simulando cristais líquidos com diferentes constantes elásticas.

As texturas ópticas simuladas para uma primeira amostra analisada com $d = 10$ e $\Lambda = 18$ podem ser vistas na figura 4.2, em conjunto com as isosuperfícies, que destacam as regiões com maiores deformações. Nessas imagens podem ser observadas tanto a evolução do sistema quanto a configuração estável obtida. No início das simulações, a partir das texturas ópticas, é possível observar a formação de dois tipos de linhas, sendo uma mais espessa que a outra, em que, como mostrado na figura 4.2-a, ambas se apresentam desestruturadas. Com o avanço dos passos de Monte Carlo, é possível observar uma reorganização dessas linhas, de forma que surge um padrão listrado contendo as linhas finas intercaladas com as mais grossas. Na marca dos 20 mil passos essas linhas chegam em sua configuração final, permanecendo estáveis com a execução de diversos passos adicionais. Apesar das texturas ópticas apresentarem esses dois tipos de linhas, apenas as linhas mais finas são observadas nas isosuperfícies (figuras 4.2-f a j), demonstrando que essas duas regiões apresentam estruturas diferentes.

A Figura 4.3 mostra a configuração dos spins após 50 mil passos de Monte Carlo em duas perspectivas diferentes, representando a região demarcada pelo quadrado vermelho na figura 4.2. Com auxílio da vista lateral dos diretores, é possível observar que os diretores estão, em sua maioria, alinhados na direção x . Fora isso, apenas uma pequena parcela da amostra, mais próxima do superfície superior, parece exibir componentes y respeitando o ancoramento periódico planar. Com uso da vista superior, é possível observar que as linhas finas apresentadas nas texturas representam essas deformações na direção y . Na porção do substrato superior onde o eixo fácil está no eixo y , o diretor rotaciona de 0 a um ângulo próximo a $\pi/2$, até um ponto onde as orientações impostas por ambas as superfícies começam a competir. Assim, uma deformação do tipo *twist* surge com a competição entre essas duas superfícies. Por outro lado, as linhas mais grossas correspondem às regiões

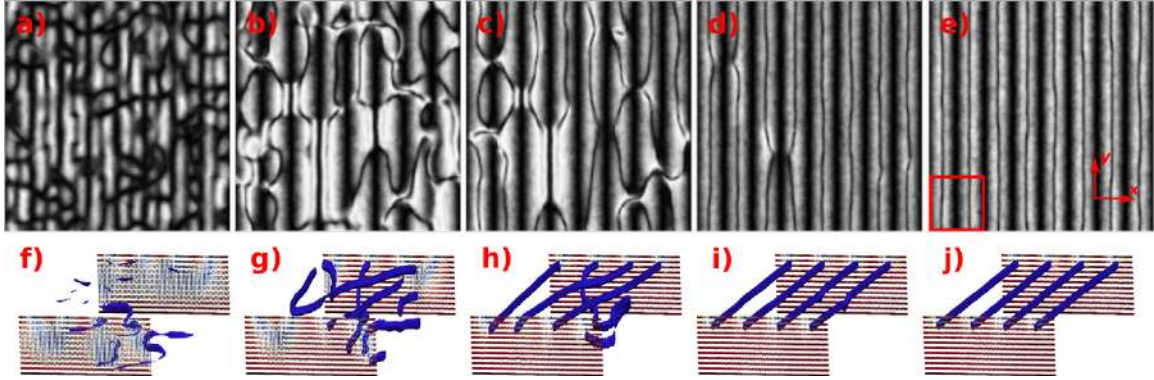


Figura 4.2: Representação das texturas (linha superior) e isosuperfícies do parâmetro de ordem S (linha inferior) para uma amostra com espessura $d = 10$ e periodicidade $\Lambda = 18$ para 500 (a)-(f), 2500 (b)-(g), 4500 (c)-(h), 9500(d)-(i) e 50000(e)-(f) passos de MC. As isosurperfícies foram construídas a partir de um quarto do volume total e separam regiões com valores de S maior e menor que 0,8.

Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

onde o eixo fácil de ambas as superfícies são paralelas à direção x . Desta forma, com o polarizador alinhado nesta mesma direção, não há alterações no feixe luminoso, que será totalmente aniquilado pelo analisador.

Além disso, a superfície periódica induz uma rotação em sentido horário e outra em sentido anti-horário. As regiões marcadas por essas rotações são separadas por apenas uma linha de spins, sendo eles paralelos à direção y . Como a região ampliada da figura 4.3-a indica, essa degenerescência é quebrada nas camadas logo abaixo da superfície, em que uma pequena rotação desses spins pode ser observada. Os efeitos dessa degenerescência podem ser percebidos no início das simulações, onde se tem defeitos desorganizados, mas, na configuração estável, o sistema escolhe aleatoriamente entre um dos estados formando uma linha de declinação reta e estável.

O comportamento é bem diferente quando analisamos outras periodicidades Λ . Na figura 4.4 estão representadas as texturas, isosuperfícies e os diretores para o caso em que $\Lambda < d$, em que, $\Lambda = 8$ e $d = 20$. Neste caso, é possível ver algumas linhas de defeito no início das simulações, porém, elas se aniquilam com a evolução do sistema. Na configuração de equilíbrio, não é possível observar nenhuma região com valores significativamente baixos de S , indicando que a amostra apresenta uma configuração bem ordenada, ou seja, não possui defeitos estáveis. Pela representação dos spins, é possível observar que o sistema não apresenta nenhum alinhamento relevante em y . A textura final apresenta um padrão regular com faixas escuras, correspondendo com as regiões onde o ancoramento periódico se alinha paralelamente e perpendicularmente ao ancoramento homogêneo. Diferente do caso com maior Λ , o linha de spins paralelo a y não é capaz de orientar spins na camada logo abaixo da superfície. Na realidade, seu primeiro vizinho na camada abaixo da superfície apresenta um alinhamento quase paralelo a x , como pode

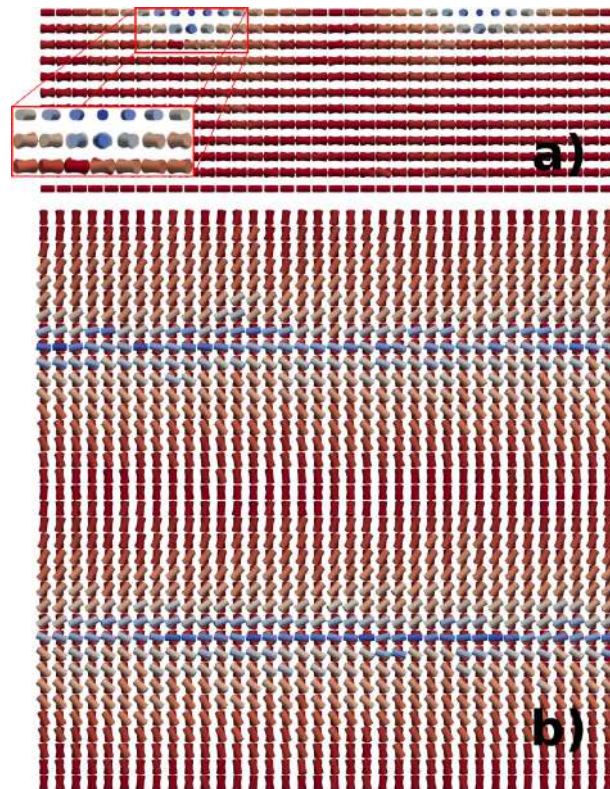


Figura 4.3: Vista lateral (a) e superior (b) da representação dos spins de um sistema com espessura $d = 10$ e periodicidade $\Lambda = 18$ em seu estado final, construídos utilizando a região interna do quadrado vermelho da figura 4.2. Spins em vermelho representam diretores paralelos a x , enquanto em azul estão os spins perpendiculares a x . Para uma melhor visualização, estão inclusos os spins de superfície na vista lateral.

Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

ser visto na região ampliada da figura 4.4(f). Assim, nesse caso, temos que essa amostra apresenta um alinhamento praticamente uniforme na direção x .

Nas simulações realizadas em uma amostra mais espessa, $d = 20$, as texturas obtidas apresentam um comportamento semelhante ao observado na amostra com $d = 10$. A realização de simulações indicam que a espessura da amostra não afeta as organizações moleculares e a presença das linhas de defeito. Para melhor ilustrar essa independência, na figura 4.5 estão representados os comportamentos do parâmetro P_{2x} em relação à profundidade da amostra para diversos valores de d . Como pode ser visto, na metade inferior da amostra o alinhamento dos spins é praticamente paralelo à superfície homogênea, de forma que P_{2x} se aproxima de um. Por outro lado, próximo à camada superior da célula, dois comportamentos distintos podem ser observados, de acordo com a figura 4.5. Nas simulações realizadas com $\Lambda = 18$, valor de P_{2x} se aproxima a 0,25 nas camadas superiores, sendo esse o esperado caso o alinhamento reflita exatamente a orientação imposta pela superfície periódica. Enquanto isso, valor de P_{2x} é próximo de 0,8 nas camadas superiores das células com $\Lambda = 8$. Com isso, pode-se especular que,

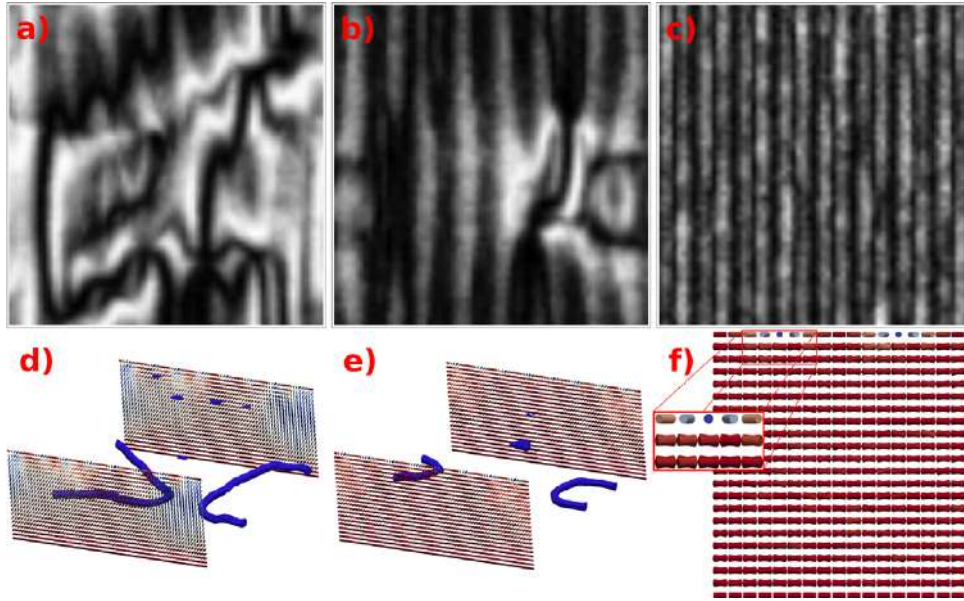


Figura 4.4: Representação das texturas (linha superior) e isosuperfícies do parâmetro de ordem S (d, e) para uma amostra com espessura $d = 20$ e periodicidade $\Lambda = 8$ para 4500(a)-(d), 9500(b)-(e) and 50000(c) passos de Monte Carlo. As isosuperfícies foram construídas utilizando $S=0,8$ como valor limite e desaparecem em 15 mil passos. Em (f) está representada a vista lateral dos spins após 50 mil passos, em conjunto com os spins de superfície.
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

o alinhamento próximo às superfícies deve se aproximar de uma orientação senoidal à medida que a frequência Λ aumenta. Em contrapartida, não foi possível observar nenhuma alteração no comportamento da amostra causado pela espessura da célula.

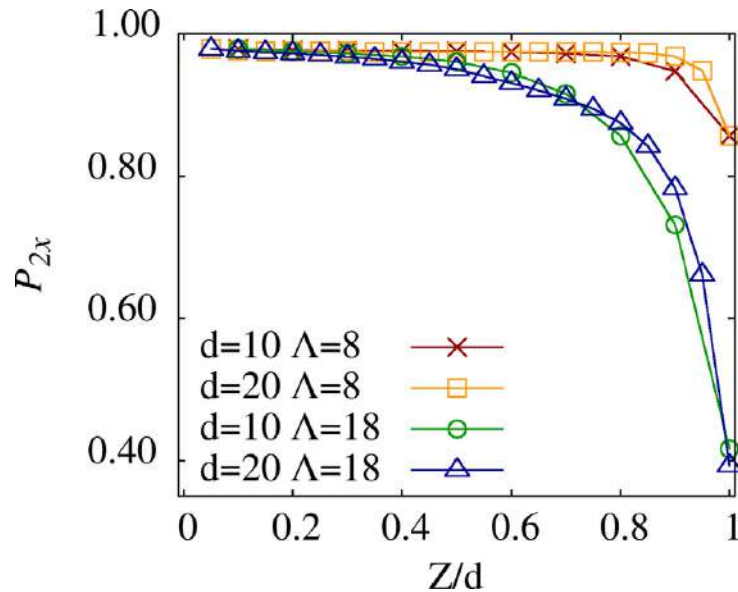


Figura 4.5: Gráfico do parâmetro P_{2x} por z/d para as combinações de $d = 10$ e 20 com $\Lambda = 8$ e 18 .
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

Com base nos resultados anteriores, é interessante notar que o alinhamento próximo à superfície superior difere em amostras construídas com periodicidade $\Lambda = 8$ em relação às com $\Lambda = 18$. Para investigar em detalhes esse comportamento, foram realizadas simulações com maior número de valores de periodicidade e espessura, sendo esses dados exibidos na 4.6(a). Nesses perfis, é possível ver uma mudança abrupta nas configurações dos spins para a periodicidade $\Lambda = 12$. Tal alteração para valores de Λ superiores a 12 é atribuída à presença de linhas de defeitos estáveis, que não ocorrem para valores mais baixos de Λ , isto é, observa-se uma amostra bem alinhada. A partir de $\Lambda = 14$, incrementos na periodicidade não aparentam afetar a estrutura principal do perfil do diretor.

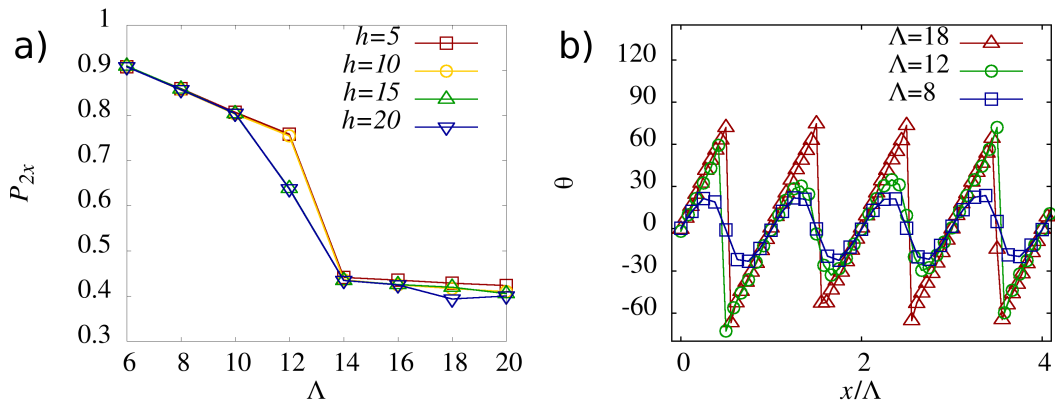


Figura 4.6: Gráficos de a) P_{2x} por Λ para diversas espessuras e b) θ , para um y fixo qualquer na primeira camada, por x/Λ para diversas periodicidades Λ .
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

Para uma melhor análise desse comportamento, um gráfico do ângulo que os spins, imediatos à superfície periódica, fazem em relação à direção x está representada em termos da coordenada x , para uma posição em y arbitrária, na figura 4.6(b). Nesse gráfico, é possível ver que as deformações máximas dos spins, que estão próximos à superfície superior, não excedem 30 graus para $\Lambda = 8$. Para $\Lambda = 12$, tanto linhas finas quanto grossas são observadas, sendo representadas por regiões com grandes distorções da figura 4.6(b) e na figura 4.7, onde são apresentadas a textura e a isosuperfícies deste caso. As maiores distorções dos diretores são caracterizadas pelas listras mais claras nas texturas, envolvendo o defeito o tipo linha.

Os resultados expostos até aqui, para a aproximação de uma constante, foram úteis para explorar as principais características da organização dos spins e, consequentemente, seus efeitos nas imagens ópticas. Em simulações com anisotropia elástica, ou seja, com constantes elásticas distintas, pequenas diferenças podem ser observadas. O valor crítico, $\Lambda = 12$, obtido para o caso isotrópico pode apresentar diferentes valores, a depender das constantes utilizadas. Na figura 4.8, mostramos uma coleção de imagens contendo os padrões estabilizados, para amostras com intervalo celular $d = 12$ e $\Lambda = 18$, utilizando

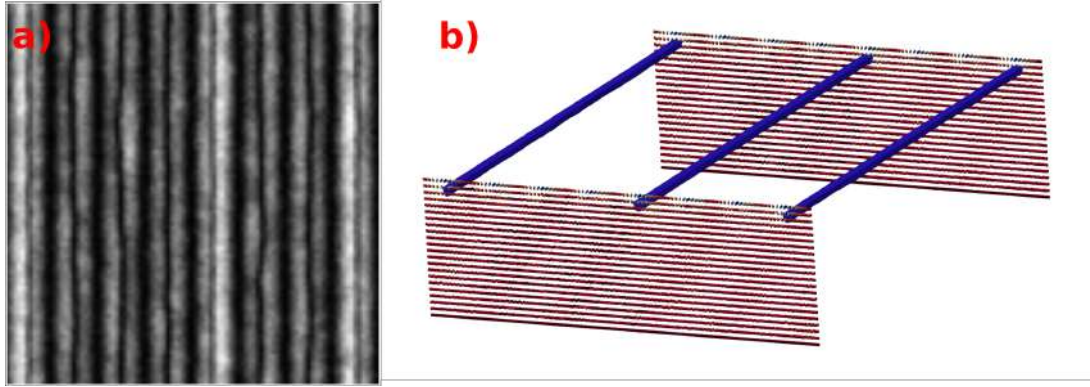


Figura 4.7: Textura e isosuperfície do estado final para uma amostra com $d = 20$ e $\Lambda = 12$.

Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

várias combinações de constantes elásticas. Os valores das constantes elásticas foram deliberadamente exagerados na figura 4.8 (e 4.14 abaixo), em comparação com os valores observados experimentalmente, a fim de obter diferenças mais pronunciadas. Nessas imagens, fica claro que o grau de deformação muda de acordo com constantes elásticas, afetando a interação com o feixe luminoso e, portanto, tornando algumas imagens mais claras que outras. No conjunto, apenas quando $K_{11}/K_{22} = 3$, representado nas figuras 4.8(g - j), o sistema não apresentou a deformação completa com $\Lambda = 18$. Nessas condições, foi necessário pelo menos $\Lambda = 22$ para que o sistema alcançasse uma configuração semelhante à figura 4.3. Isso é esperado, pois que essas deformações envolvem zonas com alta inclinação (splay) e curvatura (bend). Nas figuras 4.8-m) e n) é apresentado uma comparação com a textura obtida experimentalmente, adaptado da referência [52], com o resultado simulado, realizado a partir das constantes elásticas do cristal líquido E7 ($K_{11}/K_{22} = 1,59$ e $K_{11}/K_{11} = 2,1$), mostrando uma semelhança muito boa entre eles.

Embora as simulações até aqui tenham reproduzido de maneira satisfatória a estrutura da linha de defeito obtida em experimentos reais, outras estruturas, que também foram observadas experimentalmente, não foram vistas nessas simulações. Desse modo, foi realizada uma pequena alteração nas superfícies de ancoramento. Experimentalmente, o alinhamento planar muitas vezes tem uma pequeno *pretilt* no eixo fácil, ou seja, dificilmente a componente z é realmente nula [67], como assumido nos resultados apresentados até agora. Com essas alterações nas amostras investigadas, surgem alguns resultados interessantes, permitindo uma comparação mais próxima com os resultados experimentais.

Primeiramente, foi considerado uma configuração semelhante ao da amostra apresentada na figura 4.2, com $d = 12$ e $\Lambda = 18$, mas com um pequeno *pretilt* ajustado em 3° na direção z em ambas as superfícies. Com base nas suas propriedades elétricas, foram realizados simulações utilizando as constantes elásticas do ZLI4330 ($K_{11}/K_{22} = 2$; $K_{33}/K_{22} = 2,92$) [18], para um melhor entendimento das estruturas de equilíbrio, tanto na presença quanto na ausência de um campo elétrico aplicado. Além disso, a

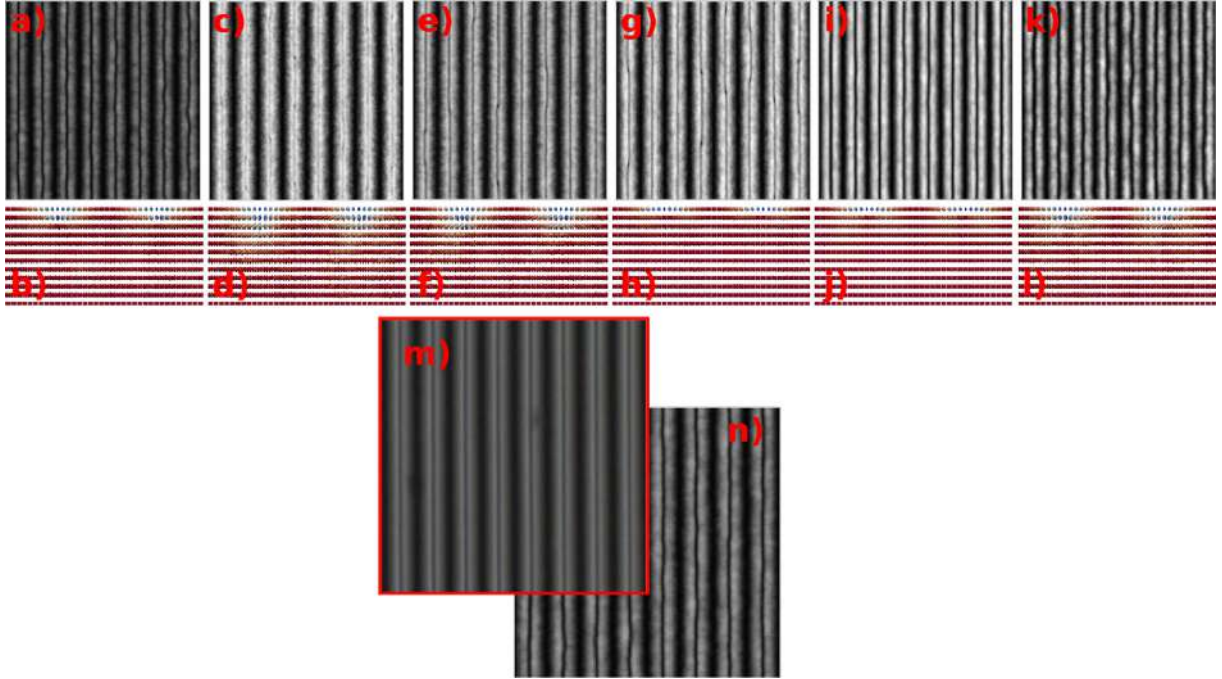


Figura 4.8: Texturas e representação lateral dos spins de amostras com $d = 12$ e $\Lambda = 18$ para os conjuntos de constantes elásticas ($K_{11}/K_{22}:K_{11}/K_{22}$): a) e b) (1:3), c) e d) (1/3:1/3), e) e f) (1:1/3), g) e h) (3:3), i) e j) (3:1), k) e l) (3:1/3). Em m) e n) estão as texturas para o E7 obtidas de forma experimental, retirado da ref [52], e numérica respectivamente.
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

fim de realizar comparações entre as simulações com os resultados experimentais, foram estudados alguns casos utilizando as constantes elásticas do E7. Lembrando que os comprimentos laterais da célula foram mantidos em 8Λ .

A figura 4.9 mostra as imagens ópticas e isosuperfícies para ZLI4330, em que a adição do *pretilt* produz um cenário completamente diferente do apresentado na figura 4.2. Em termos da evolução do sistema, após apenas mil passos de Monte Carlo (MCs), já é possível observar uma padronização nas listras, nas quais um espaçamento de 2Λ pode ser observado entre as linhas mais curtas. Essa configuração permanece por mais de 50 mil MCs (sendo realizados até 100 mil passos para verificar essa estabilidade). As isosuperfícies, apresentadas apenas para uma parte da amostra, indicam que nenhum defeito é formado no início das simulações e uma região com valores de ordem mais baixos é formada quando os padrões relaxam para um estado mais estável. Além disso, nota-se que ambas as linhas estão centradas nas regiões onde o ancoramento periódico é paralelo ao ancoramento homogêneo. A vista lateral dos spins da amostra, mostrada na figura 4.10, revela que embora a maior parte da amostra permaneça com alto valor de componente x (spins com tons vermelhos), uma combinação das distorções, splay, twist e bend, produz uma estrutura semelhante a um arco, com ambas as extremidades coincidindo com os spins paralelos a y na superfície periódica, enquanto o centro do arco está na região com spins

paralelos a x . É notável a presença de uma parede de deformação, que corresponde à linha grossa observada na textura. As moléculas sofrem uma deformação do tipo splay-bend, partindo de uma direção paralela a x , próxima à superfície periódica e induzida por ela, até quase perpendicular às placas em algumas camadas no volume.

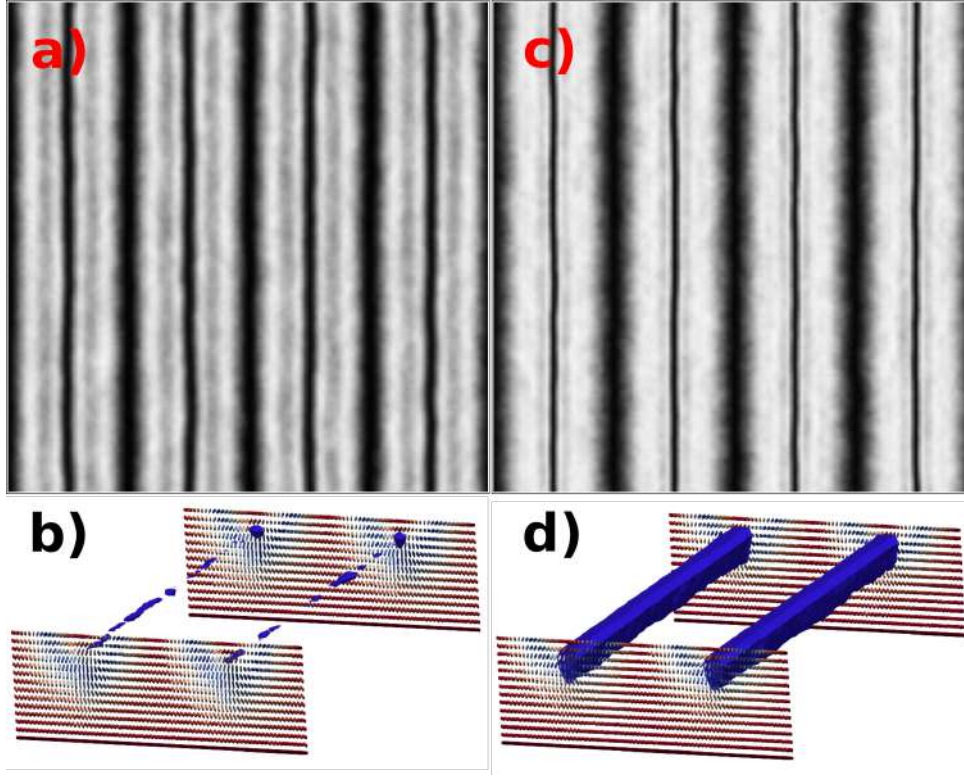


Figura 4.9: Texturas óticas de uma amostra com $d = 12$ e $\Lambda = 18$ utilizando as constantes elásticas do ZLI4330 para mil (a) e 50 mil (c) passos, tendo (b) e (d) ilustrando as suas respectivas isosuperfícies.

Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

Com a redução da espessura para $d = 6$, tais estruturas em forma de arco tornam-se instáveis. Apesar desses arcos surgirem no início das simulações, como mostra a figura 4.11, após alguns passos de MC eles começam a desaparecer. Essa mudança pode ser observada por uma divisão das linhas de defeito, representadas pelas isosuperfícies, dando origem a uma configuração mais estável, bastante semelhante ao caso sem *pretilt*. Apesar disso, alguns resquícios da estrutura em forma de arco ainda permanecem, uma vez que, em cada par de linhas finas, um conjunto com mais spins ainda sustenta sua componente y , induzida pela superfície, mais profundamente na amostra, como pode ser visto na figura 4.12 e nas imagens ópticas com uma linha fina mais clara. Embora haja a quebra das estruturas em forma de arco, a presença dos defeitos ainda pode ser observada, sendo essas regiões representadas por linhas finas nas texturas.

Tendo em vista que o ZLI4330 apresenta uma anisotropia dielétrica negativa, um campo elétrico externo estático, paralelo ao eixo z em nosso referencial, deve dismantlar a estrutura formada na amostra com *pretilt* e $d = 12$, conduzindo os spins para o plano



Figura 4.10: Vista lateral dos spins de meia amostra de ZLI4330, em uma célula de espessura $d = 12$ e periodicidade $\Lambda = 18$. Em vermelho estão representados os spins paralelos à coordenada x e em y os spins perpendiculares.
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

xy . A fim de averiguar esse tipo de transição, em que, o espaçamento entre linhas reduz de 2Λ para Λ , devido ao campo aplicado, foram realizadas simulações adicionais utilizando a estrutura de arcos como condição inicial. As simulações com o campo aplicado foram realizadas com a intensidade deste iniciada em $E_{ap} = 0$ e, a partir de incrementos de $\delta E_{ap} = 0,01$, finalizada em $E_{ap} = 0,5$. Para $E_{ap} = 0,24 \pm 0,01$, observa-se uma transição, na qual abaixo deste valor e após a estabilização da amostra não se observa alteração significativa. As imagens ópticas e a representação dos spins, a partir desse ponto, são mostrados na figura 4.13.

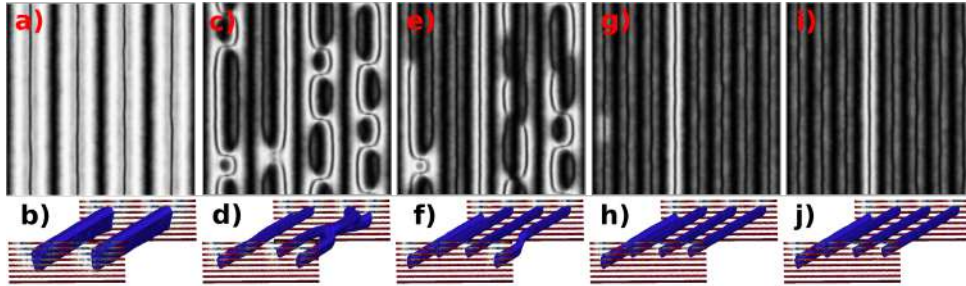


Figura 4.11: Texturas e isosuperfícies de uma amostra de ZLI4330, confinada em uma célula com $d = 6$ e $\Lambda = 18$ para mil (a,b), 5 mil (c,d), 7,5 mil (e,f), 12,5 mil (g,h) e 50 mil (i,j) passos de Monte Carlo.
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

Como esperado, após a aplicação de um campo elétrico moderado na direção z , a configuração do arco se quebra, de forma que o sistema retoma a configuração com o espaçamento Λ entre as linhas. No entanto, após desligar o campo elétrico, o sistema não recupera o espaçamento de 2Λ , permanecendo na mesma configuração, mesmo após alguns milhares de passos de MC. Uma nota de cautela é necessária aqui. Em nosso trabalho, o campo elétrico foi aplicado para verificar se (e como) a estrutura de linhas espaçadas de 2Λ poderia ser conduzida para uma estrutura de linhas espaçadas simples de Λ por um agente externo como um campo elétrico. Em outras palavras, o foco destes estudos estavam voltados principalmente para resultados qualitativos e não quantitativos. Portanto, a aproximação uniforme para o campo elétrico aplicado (equação (2.19)), que é muito utilizada em outros trabalhos envolvendo simulações de MC [62, 63, 68], parece ser

bastante adequada, tendo em vista a concordância com muitas características observadas experimentalmente.



Figura 4.12: Metade da vista lateral dos spins para uma amostra de ZLI4330, confinada em uma célula com $d = 6$ e $\Lambda = 18$, em seu estado relaxado.
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

Ao considerar diferentes conjuntos de constantes elásticas, o comportamento é um pouco diferente. No painel da figura 4.14, mostramos os padrões ópticos com algum conjunto de constantes elásticas e uma comparação mais próxima entre a textura experimental adaptada da Ref. [52] e as constantes elásticas E7. A semelhança entre os resultados experimentais e os obtidos em simulações é notável. Com auxílio das texturas e dos diretores é possível observar que, apenas o caso mostrado na figura 4.14-g não foi capaz de estabilizar a estrutura tipo arco na amostra com $d = 12$ e $\Lambda = 18$. Nesse caso, foi necessário elevar a periodicidade até $\Lambda = 28$ para que a estrutura em arcos fosse estabilizada. Isso pode ser explicado analisando os diretores da estrutura em forma de arco. Embora possamos ver uma torção nos spins, também estão presentes distorções de *splay* e *bend*, principalmente onde os spins estão em uma orientação normal às superfícies. Como as distorções de *splay* e *bend* custam muito mais energia do que as do tipo *twist*, devido ao seu valor constante elástica, a estrutura em forma de arco não pôde ser estabilizada tão facilmente. Dessa forma, com a redução de tais deformações, devido ao incremento de Λ , o estado mais deformado pode ser alcançado e se torna estável.

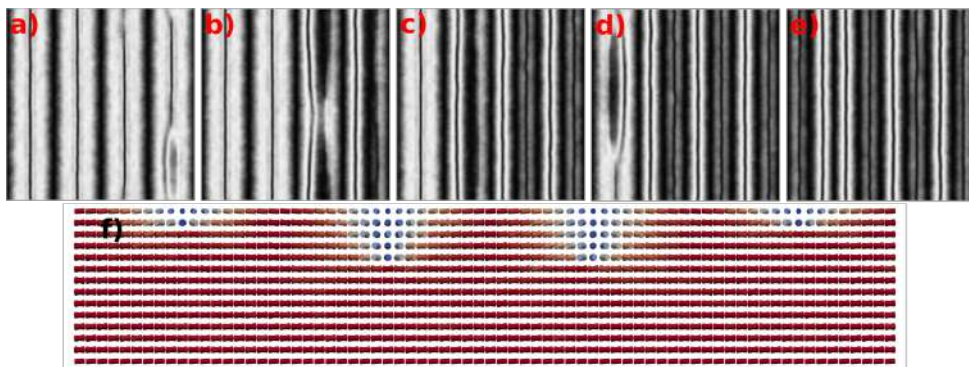


Figura 4.13: Texturas de uma amostra de ZLI4330, confinado em uma célula com $d = 12$ e $\Lambda = 18$ com 3° de *pretilt*, sob efeito de um campo elétrico externo, $\vec{E} = E_{ap}\hat{k}$, com as intensidades $E_{ap} = 0, 23$ aos a) 5 mil e b) 7mil passos, E_{ap} aos c) mil e d) 12 mil passos e d) $E_{ap} = 0, 24$ aos 20mil passos. Em f) se tem a vista lateral de uma porção dos spins obtidos na condição e).
Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

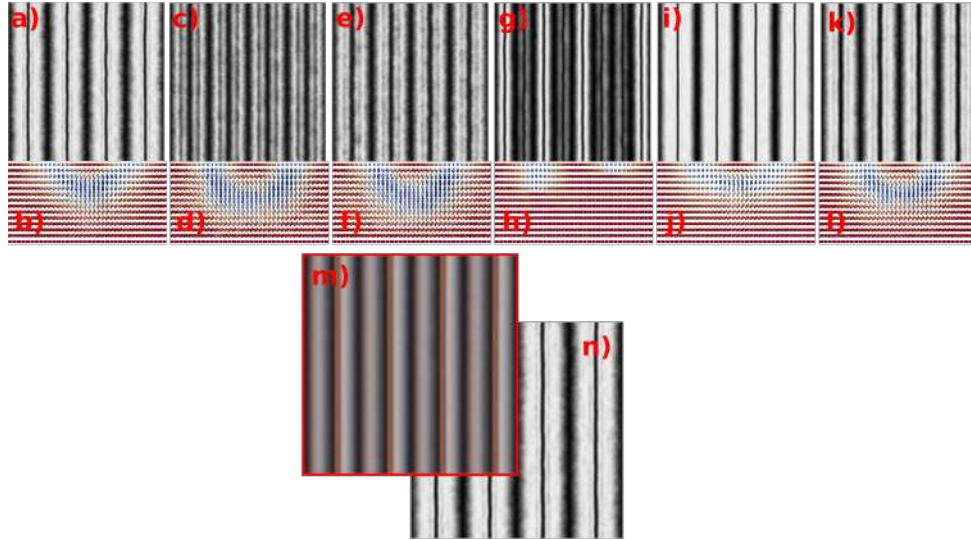


Figura 4.14: Texturas óticas e vista lateral parcial dos spins para diversos conjuntos de constantes elásticas, em todas as amostras foram utilizados $d = 12$ e $\Lambda = 18$ com 3° de *pretilt*. Foram utilizadas as razões $(K_{11}/K_{22} : K_{33}/K_{22})$ a) e b) (1:3), c) e d) (1/3:1/3), e) e f) (1/3:1), g) e h) (3:3), i) e j) (3:1), k) e l) (1:1/3). Em m) e n) é apresentado uma comparação entre a textura adaptada de [52] com uma simulação, realizada utilizando as constantes elásticas do E7, respectivamente.

Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

4.3 Conclusões parciais

No trabalho reproduzido neste capítulo foram verificados os efeitos da espessura, periodicidade e de um campo elétrico estático externo em uma amostra periódica planar, na qual uma superfície oferece um alinhamento homogêneo e a outra superfície oferece uma ancoragem planar periódica. Os padrões observados são muito semelhantes aos observados experimentalmente por Lysenko *et al.* [52], em que tais linhas são associadas a defeitos topológicos. Ao manter um alinhamento planar estrito, as simulações exibiram um comportamento robusto em relação à espessura. Foi observada a formação de dois tipos de linhas periódicas, uma mais grossa, que coincide com o alinhamento x da superfície periódica, e uma linha mais fina, que coincide com o alinhamento y dessa superfície. Além disso, mudanças nas estruturas emergiram com a alteração da periodicidade. Ao implementar um *pretilt* em ambas as superfícies, foi possível reproduzir outros aspectos dos experimentos conduzidos por Lysenko *et al.* De fato, foram observados padrões com espaçamento de Λ e 2Λ , dependendo da espessura da amostra. A estrutura de 2Λ parece corresponder a um defeito do tipo parede. Os spins, não paralelos à x , formam uma estrutura semelhante a um arco com ambas as extremidades situadas nas superfícies periódicas, onde os spins são paralelos à direção y , que então corresponde às linhas grossas. Aplicando um campo elétrico normal às placas, no caso de um cristal líquido com anisotropia dielétrica negativa, como ZLI4330, em valores moderados de intensidade,

podemos observar a transição das linhas finas espaçadas de 2Λ para Λ , o que é esperado visto que o campo rompe a estrutura do arco, de modo que apenas as linhas de parede finas próximas ao substrato superior permanecem uma vez que o campo elétrico é aplicado. No entanto, o modelo não conseguiu recuperar o perfil de 2Λ após desligar o campo elétrico. Neste caso, é possível que o potencial LL usado aqui para modelar a interação com a superfície, e dessa forma uma aproximação do tipo Rapini-Papoular, não seja capaz de descrever alguns efeitos de superfície que possam estabilizar linhas de defeito, duplicar a distância entre elas quando o LC é confinado em amostras mais espessas e recuperar após ser desmontado por um campo elétrico. No entanto, vale ressaltar que, dentro das ferramentas já conhecidas, foi possível reproduzir com sucesso a maioria dos aspectos observados em experimentos reais. Também é importante notar que as estruturas dos diretores encontradas neste trabalho são um pouco diferentes do que foi proposto no artigo de Lysenko *et al.* [52]. Por outro lado, é importante salientar que no trabalho experimental os autores propuseram apenas uma estrutura “provável”, enquanto nossos achados correspondem a resultados de simulação que resultaram nas mesmas texturas ópticas relatadas nos experimentos. Desta forma, espera-se que esse trabalho possa esclarecer alguns resultados com superfícies planares periódicas, bem como a estabilização de linhas de defeitos em amostras de cristal líquido.

Fase transiente planar

5.1 Introdução

Compreender a relação entre estruturas tensionadas e ocorrência da auto moldagem é de grande importância em vários campos de pesquisa e aplicações [69]. Deformações espontâneas, como encurvamento, torção e enrugamento, são muitas vezes creditadas à necessidade de liberar energia potencial armazenada, que pode ser consequência de forças externas e confinamento, por exemplo. Recentemente, essas deformações atraíram uma atenção significativa devido às suas potenciais aplicações, como em sensores, atuadores, matéria ativa, distribuição de fármacos e muitas outras [69, 70]. Um tipo de material que frequentemente se mostra como candidato para tais aplicações é o Cristal Líquido (CL). Devido ao acoplamento entre a ordem de longo alcance e a capacidade de resposta a estímulos externos, os CLs podem ser combinados com outros materiais e, assim, servir como um laboratório para criar e compreender diversos fenômenos físicos e aplicações intrigantes [71–76]. As deformações elásticas podem apresentar modos acoplados em CLs, por exemplo, *splay* e *bend*, ou *twist* e *bend*, dependendo da estrutura molecular [77], que representa o uso potencial para objetos que mudam de forma (indo além da aplicação em mostradores). Além disso, as deformações do espaço e a formação de padrões geralmente ocorrem pela interação nas quebras de simetria, como quiralidade e confinamento [57]. No entanto, entender a dinâmica de como essas deformações surgem, ao invés de seus aspectos estáticos, é muito importante porque ajuda a projetar misturas de CL e saber como elas evoluem. Este trabalho se concentra na transição dinâmica de cristais líquidos colestéricos confinados (CLCs), saindo de um estado desenrolado para um torcido. CLCs são localmente nemáticos, mas se repetem dentro de um comprimento chamado passo (P), formando assim uma forma helicoidal no espaço. Essa transição, muitas vezes referida como transição Homeotrópica (H) para Planar (P) [1], ocorre durante o processo

de relaxamento do estado desenrolado para o estado enrolado e tem sido estudada, tanto teórica quanto experimentalmente [78–86]. Essa transição textural é muitas vezes iniciada pela aplicação de um campo externo forte o suficiente para desenrolar a hélice CLC em uma amostra confinada e, em seguida, remover repentinamente o campo, para que a hélice volte a se formar. Durante essa dinâmica complexa, onde uma estrutura de pseudo-camadas emerge, ocorrem torções do diretor e curvatura das camadas. Yang *et al.* primeiro derivaram as equações elásticas para este processo [87], mostrando que, nos momentos iniciais, o passo é consideravelmente maior que o valor natural, mais especificamente, K_{33}/K_{22} vezes maior, onde K_{33} e K_{22} são as constantes elásticas *bend* e *twist*, respectivamente. Uma vez que para materiais calamíticos comuns $K_{33} \approx 2K_{22}$, este chamado passo transiente possui aproximadamente o dobro do valor do passo natural. Posteriormente, vários estudos foram dedicados a entender o mecanismo subjacente desde o estado desenrolado, passando pelo estado transiente planar até o estado final torcido, tanto experimentalmente quanto empregando simulações computacionais [79–86, 88]. Assim, uma vez atingido o passo transiente, a evolução do sistema ocorre pela flexão das camadas (processo do tipo Helfrich), seguida pela flambagem das camadas. Em seguida, a maioria dos estudos apenas propuseram possíveis rotas para alcançar o estado estável, tendo em vista que, as simulações computacionais geralmente acabam presas em estados metaestáveis. Ainda assim, observa-se um lento processo de relaxamento em direção à homogeneidade [88]. Vista sob microscopia ótica de luz polarizada, é possível observar o processo como na figura 5.1. Inicialmente, é observado uma textura uniforme que rapidamente começa a apresentar algumas deformações localizadas, como se vê pela figura superior esquerda. Em seguida, algumas linhas aparecem no campo de visão (figura superior direita), e tornam-se cada vez mais grossas, até que a textura *fingerprint* apareça, como mostra a figura inferior esquerda de 5.1. Em seguida, um processo lento ocorre, até que a textura planar apareça, deixando vários defeitos do tipo *oily streaks* para trás (figura inferior direita). Note que as 3 primeiras figuras ocorrem em alguns milissegundos, enquanto o estado em que se encontra a última figura leva cerca de 1 segundo para ocorrer.

Alguns trabalhos discutem se defeitos são formados nesse processo [80] ou chamam de estado focal-cônico [83]. Recentemente, Yu *et al.* [89], misturaram moléculas calamíticas com dímeros dobrados para alterar a proporção K_{33}/K_{22} de quase 2 para menos de 1. O processo de restauração foi profundamente afetado, sendo muito mais rápido para os casos em que a proporção foi próxima de 1, e o número de defeitos observados foi consideravelmente reduzido à medida que a proporção diminuiu. No entanto, muitos dos detalhes sobre a transição ainda estão faltando. Uma visão geral de como ocorre a transição, de acordo com trabalhos publicados até o presente momento pode ser visto na figura 5.2. Da esquerda para a direita, vemos a configuração homeotrópica inicial, em seguida uma fase cônica (quando o ângulo polar ainda está próximo ao da formação homeotrópica) e depois a configuração transiente planar. Note que existe uma

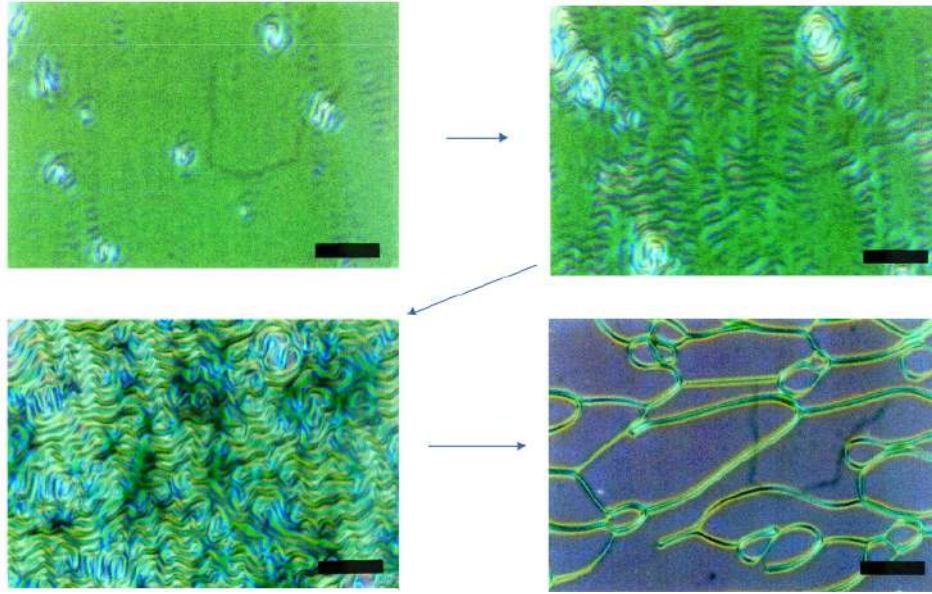


Figura 5.1: Fotografias tiradas na transição homeotrópica-planar em um microscópio ótico de luz polarizada. A foto superior esquerda foi tirada em $t = 200$ ms, a superior direita em $t = 275$ ms, a inferior esquerda em $t = 400$ ms e a foto inferior direita em $t = 1$ s.

Fonte: Imagem adaptada da referência [80]

interrogação para o processo intermediário que liga a transiente planar até a representação planar (última imagem). Este ponto de interrogação demonstra nosso objetivo neste capítulo, que é justamente desvendar este caminho, até hoje desconhecido, apesar dos vários trabalhos investigando o problema.

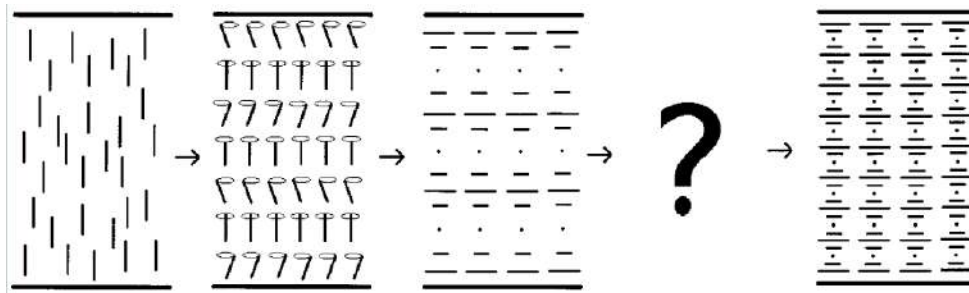


Figura 5.2: Ilustração indicando as várias texturas que a amostra passa durante a transição homeotrópico-planar. Da esquerda para a direita, temos a textura homeotrópica, cônica, transiente planar, uma textura desconhecida (ponto de interrogação) e textura planar.

Fonte: Imagem adaptada da referência [90]

Nesta seção, será revisado o problema da transição H para P utilizando simulações computacionais modernas, tendo o auxílio de ferramentas de análise para desvendar a dinâmica desta transição. Para isto, as equações dinâmicas que governam a amostra CLC sob confinamento foram resolvidas utilizando a notação de Landau-de Gennes em conjunto com o método de elementos finitos. Foram estudados diversos tipos de ancoramento, tanto

no caso forte quanto fraco, combinados com materiais utilizando razões K_{33}/K_{22} variadas. O objeto principal de estudo foi uma amostra utilizando a razão $K_{33}/K_{22} \approx 2$, como a maioria dos materiais líquido cristalinos estudados, confinado por duas paredes induzindo um ancoramento planar forte. Além disso, a energia elástica, bem como os parâmetros que indicam as deformações locais (S_{SB} e S_{TW}) [91] são computados e observados durante todo o processo.

5.2 A fase transiente planar

Antes de apresentar os detalhes da metodologia e os resultados obtidos, será introduzido uma breve explicação de como a fase transiente planar ocorre, assim como algumas das deformações em cristais líquidos observados na fase CLC. Um melhor entendimento da fase transiente planar pode ser compreendida a partir da minimização da energia elástica de Frank. Neste caso, será utilizado a notação $\vec{n} = \sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}$. Além disso, pode-se considerar um caso hipotético em que o ângulo polar θ é homogêneo por todo o sistema e ϕ é homogêneo nas coordenadas x e y , ou seja, $\phi = \phi(z)$ e θ é dado por uma constante. Com isso, pode ser observado que:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{n} &= 0; \\ \nabla \times \vec{n} &= [-\phi' \sin\theta \cos\phi] \hat{i} - [\phi' \sin\theta \sin\phi] \hat{j},\end{aligned}\tag{5.1}$$

em que $\phi' = \frac{d\phi}{dz}$. Desta forma, a energia elástica de Frank pode ser descrita por:

$$f_{ela} = \frac{K_{22}}{2} [\phi' \sin^2\theta - q_0]^2 + \frac{K_{33}}{2} \phi'^2 \cos^2\theta \sin^2\theta.\tag{5.2}$$

A partir desta equação, é possível obter o valor de ϕ' que minimiza essa energia a partir de $\frac{df_{ela}}{d\phi'} = 0$, resultando em $\phi' = K_{22}q_0/(K_{22}\sin^2\theta + K_{33}\cos^2\theta)$. Considerando que o passo do sistema é dado por $p = 2\pi/\phi'$, lembrando que o passo de equilíbrio é dado por $p_0 = 2\pi/q_0$, é possível obter a relação entre p e p_0 :

$$p = \frac{K_{22}\sin^2\theta + K_{33}\cos^2\theta}{K_{22}} p_0.\tag{5.3}$$

Perceba que isso indica que o CLC na fase planar ($\theta = 90^\circ$) se encontra em equilíbrio quando $p = p_0$. Porém, quando material é induzido à fase homeotrópica ($\theta = 0^\circ$), devido à aplicação de um campo elétrico por exemplo, o passo de equilíbrio fica dado por $p = (K_{33}/K_{22})p_0$. Após a remoção deste campo, experimentalmente é observado que o ângulo polar modifica rapidamente, enquanto não há grande variação em sua componente azimutal, ou seja, o sistema passa de estado homeotrópico para o planar, porém, com o passo $p = (K_{33}/K_{22})p_0$, dando assim origem à fase transiente planar.

5.3 Metodologia

Neste trabalho, foi utilizado um modelo que resolve a equação nematodinâmica sem fluxo para uma amostra CLC. A evolução dinâmica para o tensor Q é dada no formalismo de Landau-de Gennes (LdG), veja a subseção 2.1.2. A amostra é preenchida em um filme de dimensão $4,5\mu\text{m} \times 4,5\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$, sendo que a interação do CLC com os substratos limitantes nas posições $z = 0$ e $1,5\mu\text{m}$ é dado pelo formalismo Rapini-Papoular, para os alinhamentos planar uniaxial e homeotrópico, dado por:

$$F_{RP} = \frac{W}{2}(Q_{ij} - Q_{ij0})^2, \quad (5.4)$$

em que $Q_{ij0} = S_{eq}(3 * n_{i0}n_{j0} - \delta_{ij})/2$ com $\vec{n}_0$ representando o eixo fácil proposto pela superfície. Além disso, foram simuladas células com um ancoramento planar degenerado, nas quais foi utilizado o formalismo de Fournier-Galatola, descrito por [7]:

$$F_{FG} = \frac{W}{2}(Q_{ij} - Q_{ij}^\perp)^2, \quad (5.5)$$

em que $Q_{ij}^\perp$ representa a componente de Q_{ij} paralela à superfície. Nas direções x e y foram assumidas condições de contorno periódicas. Para esta célula, a amostra CLC tem $N = 12$ (número de π -voltas), sendo ela iniciada em um estado Grandjean perfeito [1]. Em seguida, foi aplicado um forte campo elétrico por $0,1$ S na direção z , desenrolando a hélice CLC e, em seguida, o campo é rapidamente removido para que o material possa se torcer. As equações foram discretizadas no formalismo de elementos finitos e implementadas no *software* **Comsol Multiphysics**. A evolução no tempo é controlada por uma fórmula de diferença de ordem regressiva variável (BDF), que permite o controle tanto da ordem do integrador quanto do tamanho do passo de tempo. Definimos o valor da constante elástica no formalismo LdG em termos das constantes elásticas de Frank seguindo a parametrização na equação (2.16) [92]. Quanto às constantes elásticas, foram utilizados os valores: $K_{11} = 16,7$ pN, $K_{22} = 9,05$ pN e $K_{33} = 18,1$ pN, a não ser que dito diferente, o que proporciona a razão $K_{33}/K_{22} = 2$. Além disso, foram simuladas sob ancoramento forte, fraco e até mesmo na ausência de um ancoramento. A distribuição do tensor Q foi impressa em uma escala temporal logarítmica e, em seguida, foram extraídos os diretores da célula, permitindo o cálculo das intensidades de deformações do tipo *splay*, *twist* e *bend* e a energia elástica total em termos da energia livre de Frank. Nesse caso, a energia de Frank foi apresentada, em vez da energia de LdG, por ser mais intuitiva na compreensão das deformações predominantes durante o processo dinâmico. Além disso, foram usados vários parâmetros para monitorar a evolução do estado torcido, incluindo o parâmetro S_{SB} [91] (que mede as deformações locais de *splay* e *bend*), o parâmetro S_{TW} [91] (que mede a quantidade local de deformações de *twist*) e o parâmetro Π (relacionado a desvios

locais do passo) [93]. Por fim, calculamos as texturas transitórias com o método das matrizes de Mueller [1] e a aproximação RGB, como apresentado na seção 2.4.1.

5.4 Resultados

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir das simulações. Primeiramente serão analisadas as amostras utilizando a relação $K_{33} = 2K_{22}$. Nesse contexto, inicialmente será analisado uma amostra sujeita ao ancoramento planar uniaxial, que apresenta tanto uma componente polar quanto azimutal. Após isso, a influência desse ancoramento será comparada com uma amostra sem a aplicação de ancoramentos, isto é, livre de superfície. Além disso, serão estudados dois casos contendo apenas a presença do ancoramento polar, isto é, o ancoramento planar degenerado e o ancoramento homeotrópico.

5.4.1 Ancoramento planar forte

Primeiramente, abordamos o caso mais comumente relatado, onde os dois substratos promovem um ancoramento planar forte, na direção x , com pré-inclinação de 1 grau. Logo após o desenrolamento da hélice, o campo é desligado ($t = 0$), sendo observada a formação de camadas colestéricas surgindo de ambas as superfícies e crescendo em direção ao centro da célula, figura 5.3-a, o que indica que a quebra de simetria é necessária. Quando o sistema chega a $t = 1,37$ ms, figura 5.3-b, tem-se a formação quase completa da fase transiente planar [1, 88], partindo dos substratos e indo até o centro da célula, com o passo $p_{tp} = 2p_0$. Nesse ponto, tendo em vista que os diretores são fixados nos substratos, o sistema está em um estado de alta energia de torção. Desta forma, para reduzir a tensão elástica, o sistema se enrugua localmente, “dobrando” as camadas colestéricas [88], de forma que se formem mais voltas no sistema, mesmo que em direções perpendiculares às impostas pelos substratos, como mostrado na figura 5.3-c para $t = 23,1$ ms. Essa deformação lembra as chamadas ondulações de Helfrich [1], porém não apresentando homogeneidade no campo de visão, ou seja, não formam uma rede quadrada, mas sim deformações não simétricas. Elas são representadas como texturas mostradas na figura 5.3-d, enquanto a figura 5.3-e mostra a evolução do ângulo azimutal ao longo da célula.

À medida que o processo de enrugamento continua, defeitos não singulares [5] (linhas λ) se formam nas regiões de deformações de alta curvatura [95], como pode ser visto na figura 5.4-a. Essas linhas λ são formadas em pares $\lambda^{+1/2}$ e $\lambda^{-1/2}$ e sua dinâmica dita como o material relaxa para o estado Grandjean. O processo de relaxamento completo é complexo para ser descrito em termos dos deslocamentos, uma vez que elas dão muitas voltas e dobras à medida que novas camadas são adicionadas ao sistema, dessa forma, o foco será no processo de relaxamento das linhas de defeitos não singulares. No ápice das

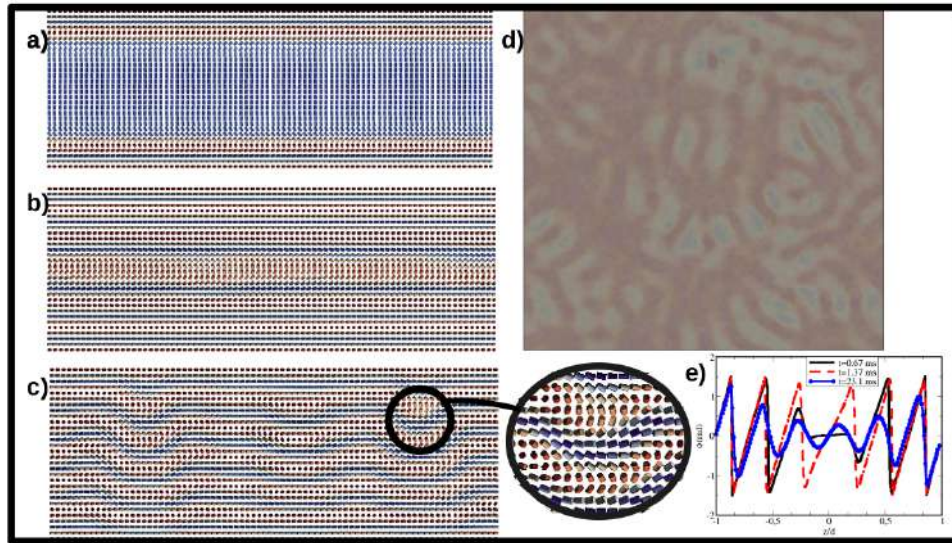


Figura 5.3: Relaxamento inicial da amostra de CLC alinhada homeotropicamente. A simulação mostra que a amostra começa a rotacionar a partir das superfícies (a), passando pela estrutura transiente planar (b) até que surjam ondulações (c) de forma a reduzir o passo, almejando o passo natural. A figura (d) mostra a textura óptica simulada e a figura (e) apresenta o ângulo azimutal através da amostra nos três momentos mencionados.
Fonte: Imagem adaptada da referência [94].

deformações, a estrutura mais comum é um par de linhas que nucleiam nas zonas de alta deformação, rapidamente deslocando as camadas mais próximas. Este par inicial forma uma estrutura com um vetor de Burger total b igual ao passo ($b = p$) [96]. Observe que as camadas inclinadas formam uma configuração semelhante à observada no desenvolvimento de paredes parabólicas [97], exceto que elas ocorrem perto do centro da célula para equilibrar a quiralidade, elasticidade e a energia de superfície. O par de linhas ocorre em todo o campo de vista e próximo ao centro da célula (em termos da profundidade z), com uma linha no topo e a outra completando o par, alguns planos abaixo. Vamos nomear os pares onde a linha $+1/2$ está no topo do “par positivo”, ou p -pair, e aqueles onde a linha $-1/2$ está no topo do “par negativo”, ou n -pair. A partir da deformação do tipo Helfrich inicial, pares p e n se formam quase simultaneamente e próximos uns dos outros, embora em planos de deslizamento diferentes em relação aos substratos. As linhas recém-formadas têm cerca de 700 nm de comprimento e cerca de 100 nm de largura. Depois que pares n e p aparecem, a textura em forma de impressão digital (*fingerprint* - FP) está totalmente formada, contendo pares de linhas λ correspondendo aos centros das estruturas em espiral dupla, frequentemente vista na textura FP. Pode-se notar que o par de linhas corresponde à região central de um grande domínio de camadas deslocadas que envolvem o par de linhas. Isso é visto claramente na figura 5.4-b, onde a textura FP é mostrada combinada com os pares de linhas, e na figura 5.4-c, que mostra uma linha $\lambda^{1/2}$ (amarelo) em desenvolvimento e o componente n_x (vermelho) do diretor, que mostra

como as camadas estão deformadas ao redor da linha do defeito. A figura 5.4-d mostra uma perspectiva 3D de um par p e três distribuições de diretor diferentes perpendiculares às linhas.

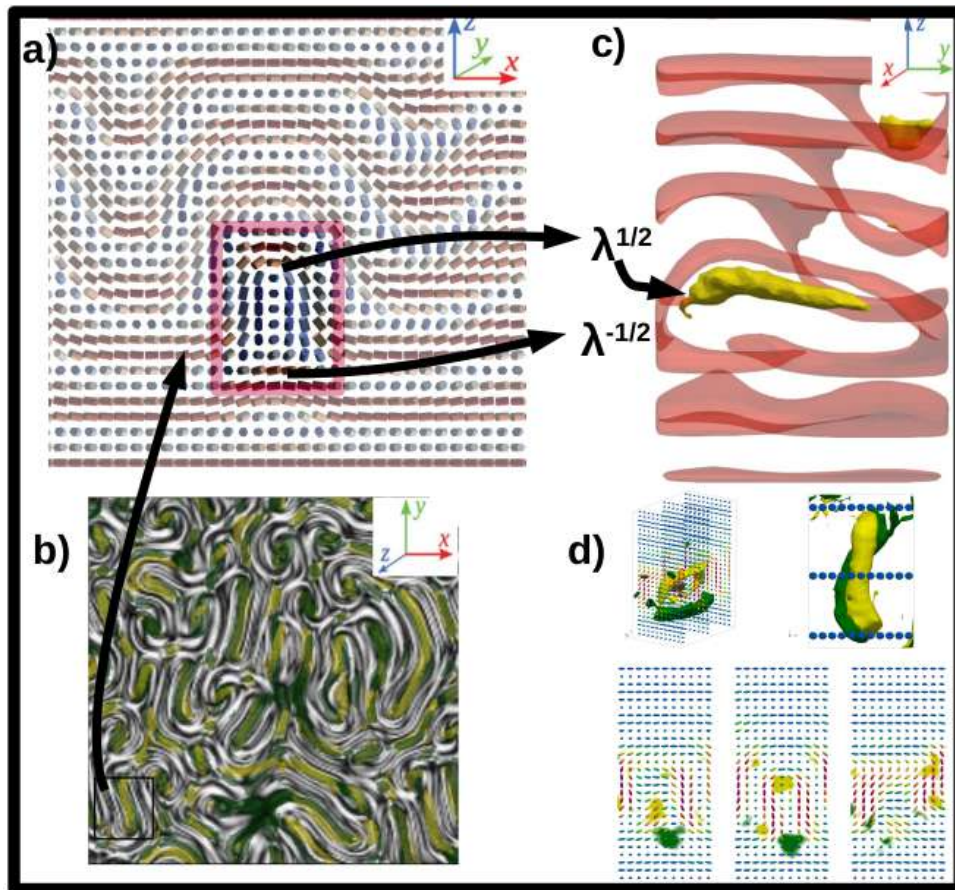


Figura 5.4: Nucleação de um par de linhas λ em regiões de grande deformação (a). As linhas deslocam as camadas próximas, gerando uma textura *fingerprint* (b e c). O par de linha, e a deformação dos diretores na região estão detalhadas na figura (d).

Fonte: Imagem adaptada da referência [94]

Ao combinar a componente n_z^2 e as linhas $\lambda^{1/2}$ exibidas na figura 5.5-a, vemos que as linhas conectam os dedos individuais em uma grande malha, onde cada extremidade de uma linha $\lambda^{1/2}$ conecta os extremos de um determinado dedo (área ampliada da figura 5.5-a). Assim, cada linha agrupa um par de listras, conforme descrito na referência [80]. Dessa forma, as linhas iniciais conectando os dedos geralmente formam uma estrutura em forma de “U”, como visto na figura 5.4-d. No entanto, tendo em vista que esse par de linhas não singulares (figura 5.4-d) não é compatível com as condições de contorno, essa estrutura não é estável. Nesse caso, observamos uma troca de linhas entre pares p e n em diferentes planos. Conforme mostrado na figura 5.5-b, dois pares de configurações opostas se recombina formando dois novos pares, sendo essa dinâmica apresentada na figura 5.5-c. Perceba que esses pares e os novos pares parecem se repelir, promovendo assim a inclusão de novas camadas colestéricas na direção z . A estrutura

mostrada na figura 5.5-c se assemelha a um dedo do tipo CF1 [98], adicionando uma zona de torção em 2π que, uma vez que os domínios homeotrópicos não os ligam como no dedo típico CF1, se expande, formando a textura de Grandjean. Este processo parece ocorrer apenas em regiões onde os dois pares quase se sobrepõem, na qual duas linhas $+1/2$, em diferentes alturas, se conectam, iniciando a nucleação da zona Grandjean, como mostradas na figura 5.5-d.

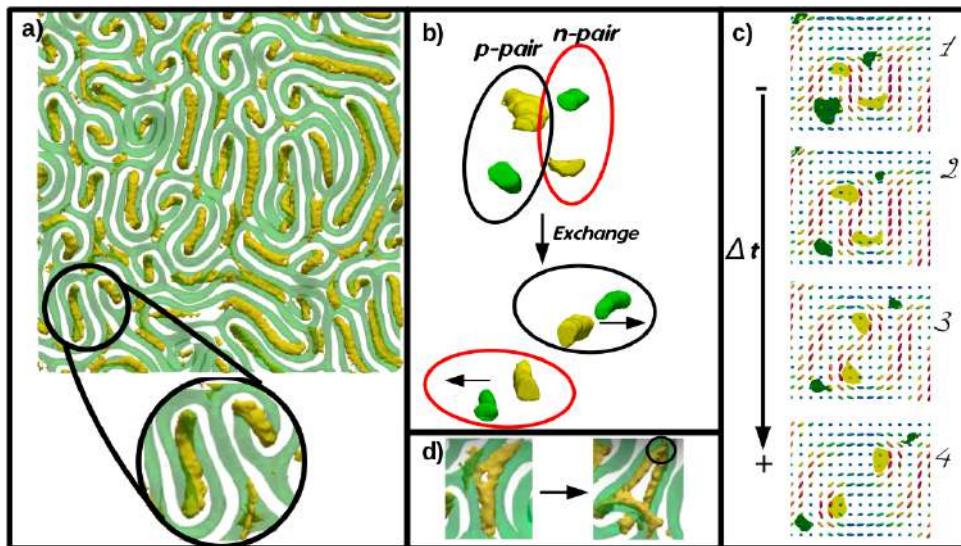


Figura 5.5: Papel das linhas λ (a) na estrutura *fingerprint* (apenas a $\lambda^{1/2}$ é representada), na qual essas linhas sem núcleo conectam diferentes faixas. As figuras (b e c) apresentam dois pares de interação entre linhas: as linhas trocam os seus pares (b), incrementando 2 camadas na amostra. A figura (c) apresenta a evolução temporal desse processo, enquanto a figura (d) mostra a vista superior do mesmo.

Fonte: Imagem adaptada da referência [94].

Uma vez que essas estruturas recém-formadas começam a se mover, o comportamento geral dos pares de linhas é combinar e formar *clusters* de ordem quadrupolar, com $b = 0$, chamados domínios de Lehmann, muitas vezes referidos como *oily streaks*. Tais *clusters* são muito mais estáveis do que pares de defeitos simples, uma vez que todos os pares eventualmente se combinam para formar domínios de Lehmann.

Foram observadas duas dinâmicas distintas que levam à formação dos domínios de Lehmann. Em uma delas, duas zonas onde a textura Grandjean está se desenvolvendo podem envolver uma região onde existe uma deformação (par n ou p). Um exemplo dessa dinâmica pode ser observado na figura 5.6, na qual, tem-se um par p que cercado por duas zonas Grandjean em desenvolvimento. Nesse caso, as duas linhas $-1/2$ dos pares que separam as zonas Grandjean se combinam, enquanto o defeito $+1/2$ (par p), em forma de U, é aniquilado. A linha $-1/2$ restante do par p toma uma posição antagonista à linha $-1/2$ recém recombinada, completando o *cluster* Lehmann. Este processo dinâmico é mostrado na figura 5.6-a (vista 3D e figura 5.6-b (de cima) e figure 5.6-c (lado Visão). A segunda

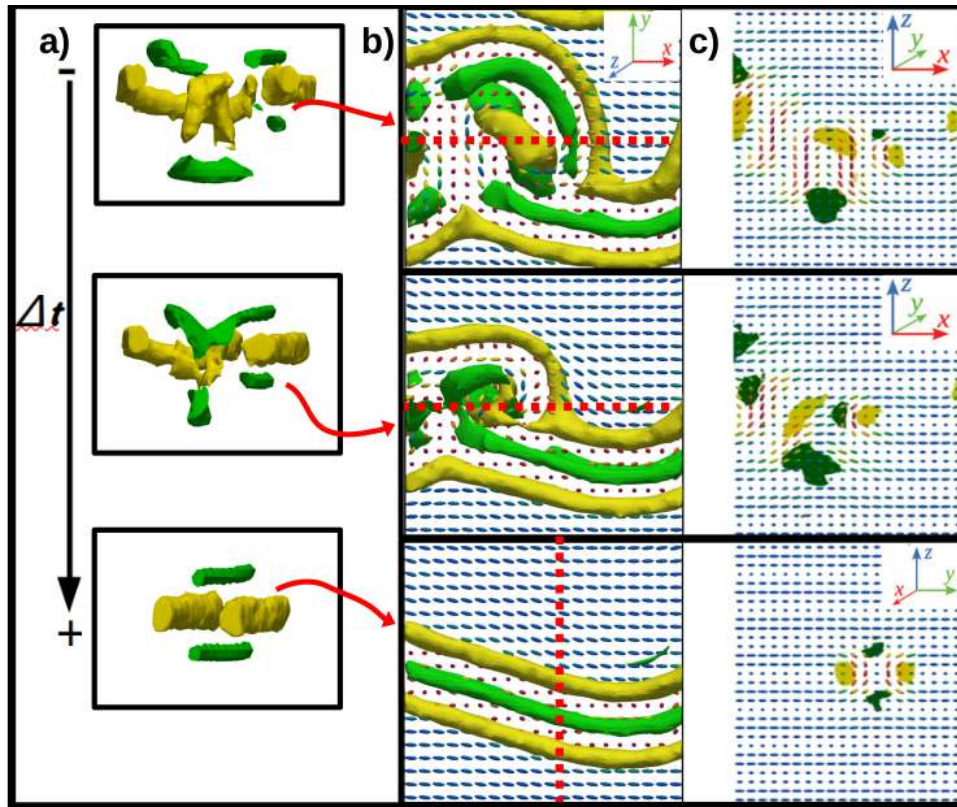


Figura 5.6: Representação a partir de uma isosuperfície de uma linha $\lambda^{-1/2}$, em verde, e uma $\lambda^{1/2}$, em amarelo, na formação de um *clusters* de Lehmann. A figura (a) apresenta três pares de linhas interagindo, resultando em um *clusters* de Lehmann. A figura (b) mostra uma vista superior, enquanto a (c) apresenta sua vista lateral combinado com os diretores. Em todas as figuras, a evolução temporal ocorre de cima para baixo.

Fonte: Imagem adaptada da referência [94]

dinâmica, comumente observada, diz respeito aos casos em que duas zonas Grandjean em desenvolvimento se encontram. Nesses casos, observamos a fusão de linhas do mesmo tipo e a formação de *clusters* diretamente. Uma vez que os *clusters* são formados, eles separam as zonas de Grandjean. Uma estrutura típica de *oily streaks* é mostrada na linha inferior da figura 5.6. No entanto, nota-se que durante a dinâmica de relaxamento não é incomum a formação de defeitos com diferentes estruturas de núcleo (maior largura). Em geral, essas estruturas exigem maior energia elástica e desaparecem rapidamente, tornando-se uma distorção semelhante à observada na figura 5.6 ou, em outros casos, formam ciclos que encolhem como uma linha de declinação do tipo *twist* [99].

Portanto, estudamos o engrossamento dos *clusters* de Lehmann e comparamos essa dinâmica com o engrossamento de deformações em nemáticos uniaxiais. De fato, durante o processo de relaxamento, vários anéis de estruturas de dedos (textura) formados por *clusters* de Lehmann, surgem e eventualmente encolhem, deixando para trás a textura Grandjean. A Figura 5.7-(a até e) mostra a dinâmica de engrossamento das linhas não-singulares que formam o *clusters*. Todo o processo ocorre em cerca de 80 ms. Primeiro

notamos pela textura na figura 5.7-f (região tracejada) que o ciclo está em contato com outro *clusters* reto. De fato, o mesmo defeito $-1/2$ envolve uma linha $+1/2$ no centro do ciclo e atua como a linha $-1/2$ superior do *clusters* linear. À medida que o ciclo diminui, a linha $-1/2$ é gradualmente substituída por linhas $-1/2$ já existentes no *clusters* reto (mostrado na área ampliada da figura 5.7-d na cor azul). Na figura 5.7-g mostramos como a área do ciclo muda com $t_0 - t$, onde t_0 é o tempo em que o ciclo desaparece. Observe dois comportamentos distintos: inicialmente o ciclo encolhe na proporção $(t_0 - t)^{0,79}$ e depois muda em $(t_0 - t)^{1,2}$. O expoente é uma função do raio do ciclo, pois apresenta dois valores diferentes. O comportamento inicial, mais lento, pode estar relacionado à substituição inicial da linha $-1/2$ entre o ciclo e o *clusters* reto. Após essa linha $-1/2$ ser substituída no *clusters* linear, a redução da área do anel se torna mais rápida, com expoente 1,2. É essencial notar que ambos os expoentes diferem daqueles relatados para a redução da área do anel de defeitos de núcleo [100, 101] mas apresentam um valor semelhante aos expoentes medidos em defeitos de malha torcida de materiais de núcleo dobrado [99]. Uma comparação direta dessas simulações com medidas experimentais de engrossamento de *oily streaks*, que surpreendentemente não é explorada na literatura [102], seria um próximo passo claro. A Figura 5.7-h mostra um plano perpendicular à figura 5.7-a (linha vermelha tracejada), indicando que dois *clusters* formam o ciclos em diferentes alturas que se fundem um ao outro e formam um *clusters* de estrutura modificada.

Uma outra perspectiva deste problema pode ser realizada pela análise da evolução do ângulo polar e do passo, calculado como $p = H\pi/(d\phi/dz)$, com $\phi(z)$ representando o ângulo azimutal e $H = 1,5\mu\text{m}$ a altura da amostra. Na figura 5.8 a média desses valores, calculada para cada plano, pode ser vista em termos da profundidade z em 3 estados, transiente planar, focal cônico e no estado final, sendo acompanhadas de suas texturas. Nessa perspectiva, é notável que nos primeiros momentos da fase transiente planar, tendo $\theta \approx 90^\circ$ por toda a amostra, as camadas estão mais espaçadas no centro da amostra, sendo mais estreitas nas bordas, com essa distância sendo redistribuída nos momentos seguintes. Com a evolução do sistema, tem-se uma curvatura das camadas colestéricas, que são caracterizadas por uma distorção do ângulo θ e do passo. Nesse momento, é possível observar que o passo do sistema reduzindo nas bordas, chegando mais próximo ao seu valor de equilíbrio, ao mesmo tempo que o ele cresce no centro da amostra.

5.4.2 Superfície livre

Aqui será apresentada a transição entre a fase homeotrópica e a fase planar utilizando uma intensidade de ancoramento nula, ou seja, sem os efeitos de superfície. Novamente foram aplicadas condições periódicas de contorno em x e y , tendo as placas de ancoramento nulo dispostas nos limites em z , com um campo aplicado inicialmente na direção z , formando o estado homeotrópico e depois sendo removido.

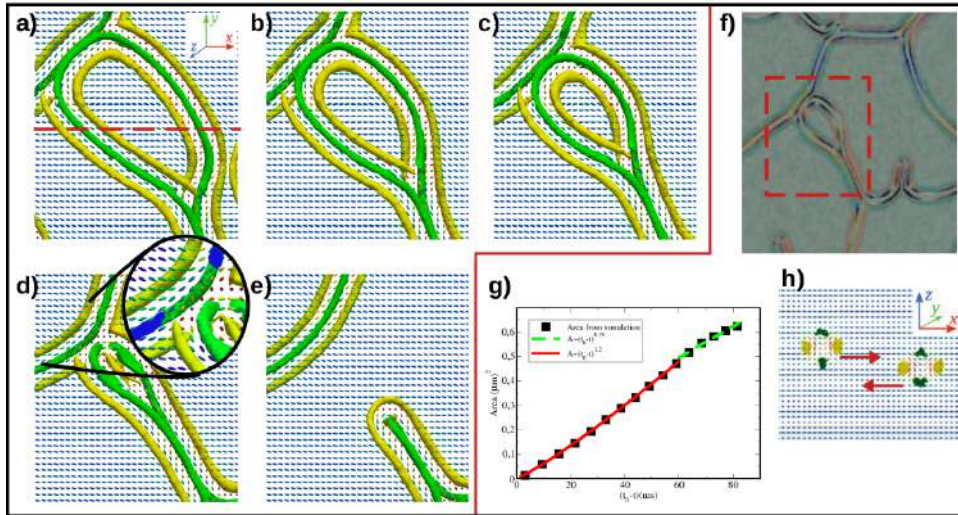


Figura 5.7: Dinâmica da recombinação dos *clusters* de Lehmann. Figuras (a-e) apresenta o encolhimento do laço formado pelos *clusters* de Lehmann e como diferentes pares de linhas λ se aniquilam durante o processo. A figura (f) mostra a textura simulada, apresentando características de padrões típicos de *oily streaks* em cristais líquidos. A figura (g) apresenta uma lei de potência do processo de encolhimento, formado por um lento processo inicial, com expoente 0,79, seguido por um processo de rápida aniquilação, com expoente 1,2. Na figura (h) pode ser observado uma representação de dois *clusters*, em alturas diferentes, se aproximando a fim de formar um único *clusters*.

Fonte: Imagem adaptada da referência [94]

Diferente do que foi observado no caso de ancoramento forte, a torção não surge das superfícies após a remoção do campo, porém, como esperado, ela ocorre homogeneamente pela amostra, como exibido na figura 5.9-a. Apesar da fase transiente planar ainda ser observada nesse tipo de amostra, o relaxamento até a estrutura Grandjean ocorre de outro modo. Tendo em vista que a formação da fase transiente planar ocorre a partir de diversos pontos, é observada a formação de diferentes domínios pela amostra, separados por diretores alinhados homeotropicamente, como pode ser observado na região elíptica da figura 5.9-b. Observando as texturas, ilustradas pela figura 5.9-c, é possível observar que, a textura escura, típica da estrutura homeotrópica, passa a apresentar pequenas regiões iluminadas, separadas em domínios por algumas linhas. Com o passar do tempo, essas regiões se combinam formando uma estrutura mais uniforme com a alteração do passo sendo percebida pela mudança de cor.

Assim como no caso com ancoramento forte, nota-se algumas regiões em que ocorrem deslocamentos. Porém, aqui elas ocorrem devido à discordância entre regiões com diferentes números de voltas, havendo um incremento de 2π -voltas pela combinação de linhas sem núcleo. Isso é demonstrado na figura 5.10-a (i à iii). Outra diferença observada aqui, é a presença de deslizamento desses deslocamentos. Tendo em vista que neste caso

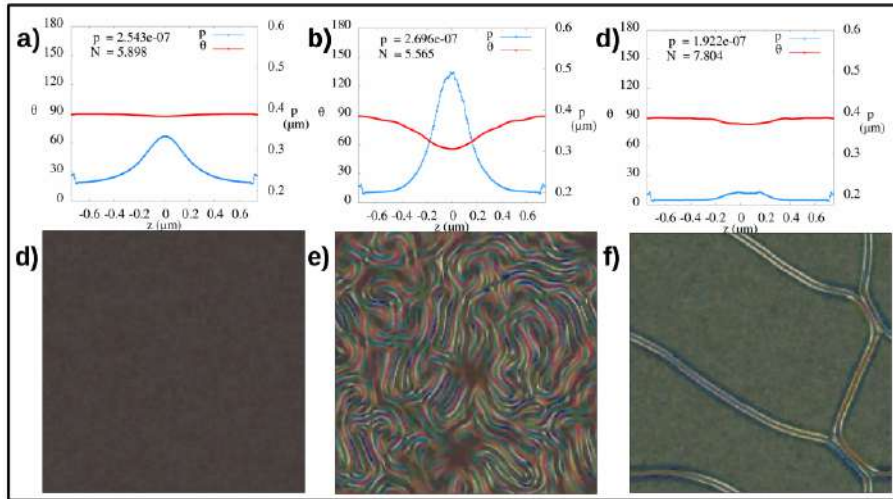


Figura 5.8: O ângulo polar e comprimento do passo em relação a z (a-c) e as texturas correspondentes (d-f) de uma célula sobre ancoramento planar forte em três estados: a fase transitente planar (a e d), a fase *fingerprint* (b e e) e o estado final (c e f).

Fonte: Imagem adaptada da referência [94]

não há substratos impedindo o deslizamento dos deslocamentos, é possível observar os pares de linhas se deslocando para cima, ou para baixo, em direção ao contorno livre, reduzindo a energia elástica do sistema durante o processo, como mostrado na figura 5.10-b (i à iii).

Outra estrutura interessante nessa amostra é a formação de defeitos na borda entre dois domínios diferentes, em que, duas estruturas distintas são observadas. Primeiramente, devido ao desencontro entre camadas, é esperada a formação de linhas χ [5]. Porém, é observada a formação de uma estrutura desassociada, formada por anéis de linha $\lambda^{1/2}$ e $\tau^{-1/2}$, como exposto na figura 5.10-c, em que, as regiões das isosuperfícies foram calculadas de acordo com os valores de S_{SB} , tendo em amarelo as regiões com os menores valores (*bend* elevado) e em azul as de maiores valores (*splay* elevado). Em contraste, linhas vermelhas representam as regiões de defeito características das linhas $\tau^{-1/2}$. As figuras 5.10-d-e apresentam cortes transversais dos anéis τ e λ , respectivamente. A outra estrutura observada nessa amostra é composta por uma hélice dupla, formada por duas linhas do tipo $\lambda^{1/2}$, apresentada na 5.10-f, sem a presença de defeitos com núcleos. A figura 5.10-g apresenta o corte transversal dessa estrutura, em que, novamente as regiões azuis e amarelas foram construídas a partir dos valores de S_{SB} . É possível observar que os diretores rotacionam ao redor dessas estruturas, isto é, nas figuras 5.10-d-e a componente azimutal do diretor recebe um incremento de 2π quando vista em sentido horário e na figura 5.10-g ocorrendo em sentido anti-horário. Essa característica, em combinação com as condições periódicas utilizadas, fazem com que essas estruturas surjam em pares.

Em alguns casos, essas estruturas se conectam a partir de um par de linhas λ , como apresenta nas figuras 5.11-a-b. Nestes casos, ao invés destas estruturas percorrerem a

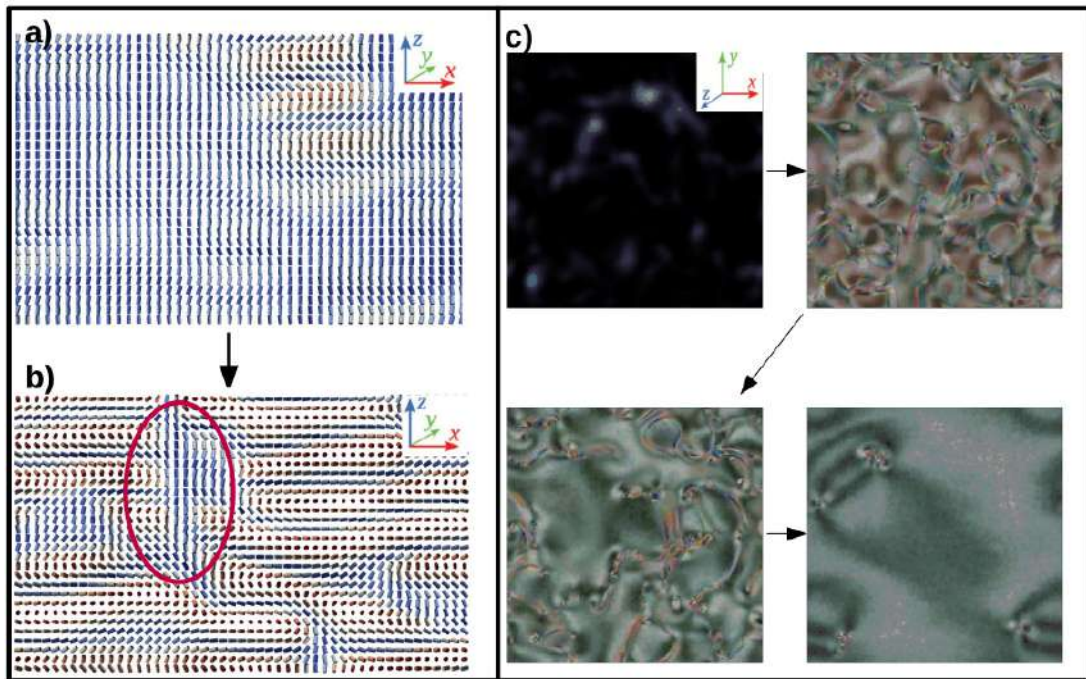


Figura 5.9: Representação do campo diretorial, para o caso sem ancoramento, nos tempos (a) $t = 1,44$ ms, (b) $t = 1,97$ ms e (c) texturas simuladas para os tempos : 1,37 ms, 2,13 ms, 13,54 ms e 0,69 s.

Fonte: Imagem adaptada da referência [94]

célula, indo de uma superfície até a outra, elas alcançam apenas uma certa altura e, acima disso, as camadas de CLC se encontram em fase. A figura 5.11-a apresenta uma união mais simples, ocorrendo entre os dois tipos de estruturas, enquanto a figura 5.11-b mostra uma combinação mais complexa, contendo um par de cada estrutura. Pela figura 5.11-c, é possível observar que as camadas de CLC apresentam uma diferença de fase entre a região interna à união e a externa. Com a evolução do sistema o par de linha λ se encolhe resultando na união das duas estruturas, resultando em camadas de CLC alinhadas.

5.4.3 Ancoramentos polares

Se por um lado o ancoramento planar uniaxial considera, de forma equivalente, tanto a componente polar quanto a azimutal, ao se considerar apenas a componente polar é possível obter dois casos extremos de acordo com o eixo fácil: o ancoramento homeotrópico ($\theta_s = 0^\circ$) e o planar degenerado ($\theta_s = 90^\circ$). Estes dois casos foram simulados utilizando os mesmos parâmetros do caso planar uniaxial, isto é, as proporções entre as constantes elásticas foram mantidas, tendo o tamanho da rede e intensidade de ancoramento também preservados.

Partindo do caso planar degenerado, assim como no planar uniaxial é possível observar as camadas colestéricas sendo inicialmente formadas das superfícies em direção ao

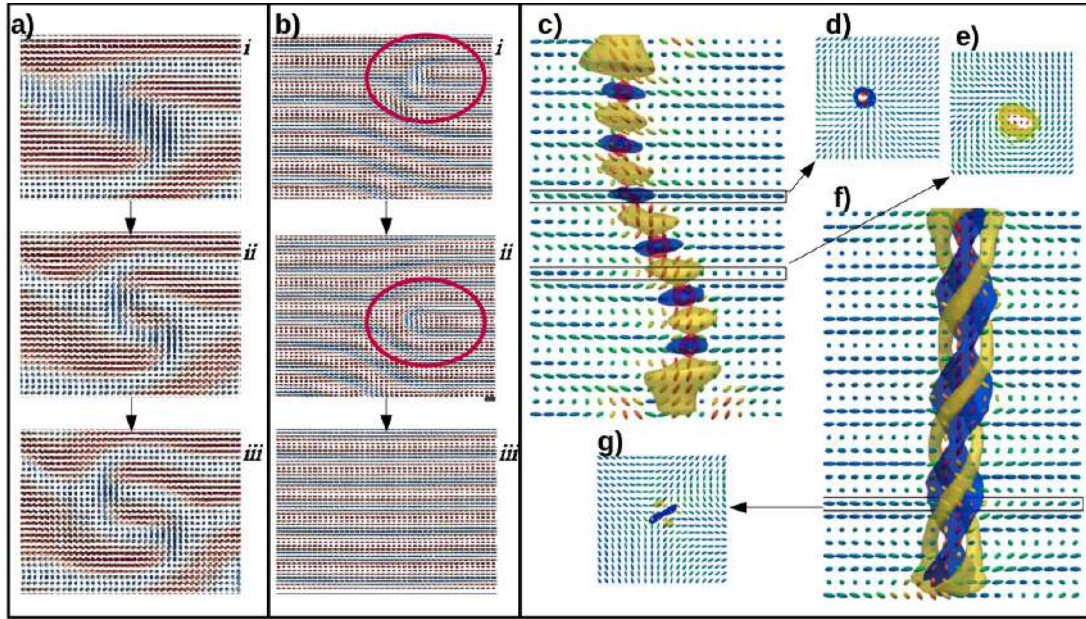


Figura 5.10: Representação do campo de diretores para (a) encontro de domínios diferentes formando dois pares de linhas $\lambda^{+1/2}\lambda^{-1/2}$, para os tempos i) 2,13 ms, ii) 2,95 ms e iii) 3,82 ms, e (b) deslizamento de um par $\lambda^{+1/2}\lambda^{-1/2}$ em direção à superfície inferior para os tempos i) 33,44 ms, ii) 0,11 s iii) 3,49 s. Combinação das isosuperfícies de S_{SB} e dos diretores para (c) uma linha χ desassociada, com cortes transversais das regiões de (d) splay (e) bend, e (f) a deformação do tipo espiral e (g) seu corte transversal.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

centro da amostra, como evidenciado pela figura 5.12-a. Novamente quando as camadas colestéricas se encontram no meio da amostra, é possível observar o passo transiente $p = 2p_0$. Porém, a partir desse ponto os dois casos passam a se diferenciarem. Nesse caso, como as superfícies permitem a rotação do diretor, é possível observar um ganho gradual no número de voltas, como apresentado na figura 5.12(a-d). Essa alteração no número de voltas pode ser observada por uma alteração nas cores obtidas nas texturas, apresentado nas figuras 5.12(e-h). Além disso, mesmo com o incremento da quiralidade ocorrendo de forma natural, o sistema apresenta um pequeno enrugamento das camadas, como visto na figura 5.12-c, porém, sem uma grande alteração na imagem ótica produzida, como apresentado na 5.12-g.

Quanto ao ancoramento homeotrópico, a formação das camadas colestéricas também ocorre a partir das superfícies, como observado na figura 5.13-a, porém, neste caso elas ocorrem de forma menos homogênea pela amostra, como visto na figura 5.13-e. Isto ocorre porque no ancoramento homeotrópico não existe um *pretilt* dizendo para qual direção as moléculas no volume devem seguir quando vão da orientação homeotrópica para planar, de forma que alguns domínios se orientam em uma direção particular enquanto outros acabam por assumir outras direções. Eventualmente a formação dessas camadas alcança o centro da amostra, formando a fase transiente planar, como representado na figura 5.13-b, com o

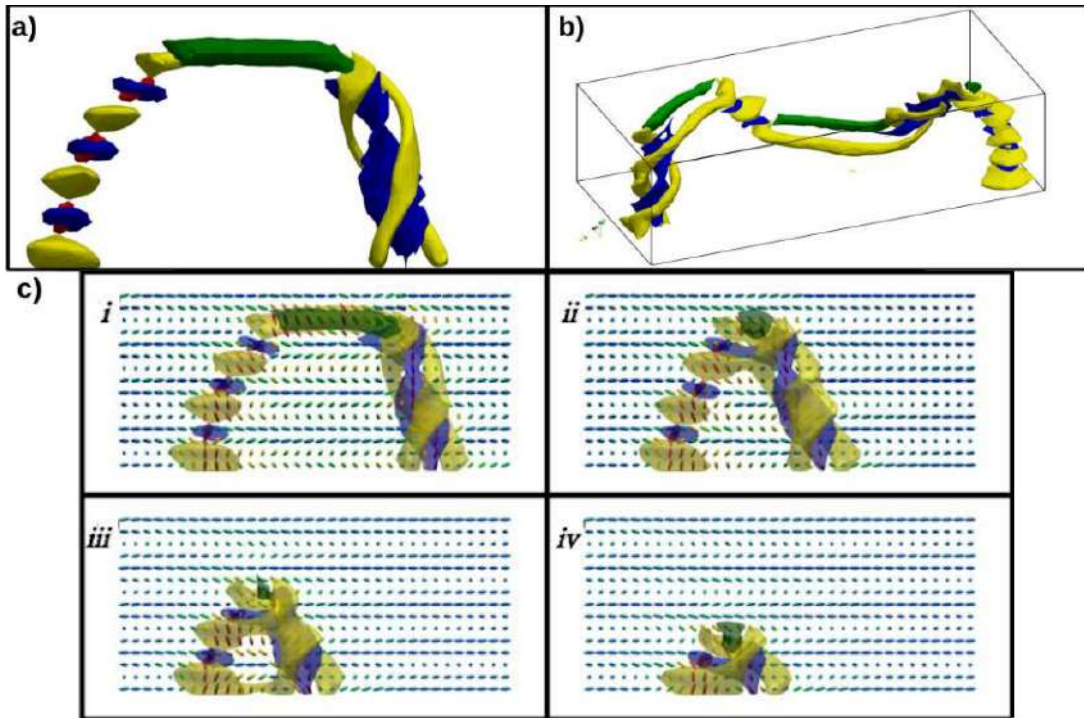


Figura 5.11: Dinâmica da amostra livre: (a) linhas χ desassociadas conectadas com uma deformação espiral por um par de linhas λ . (b) Outra região apresentando uma combinação mais complexa contendo duas estruturas de cada combinadas por linhas λ . (c) Dinâmica da combinação e aniquilação das estruturas de defeito, levando a um alinhamento das camadas colestéricas.

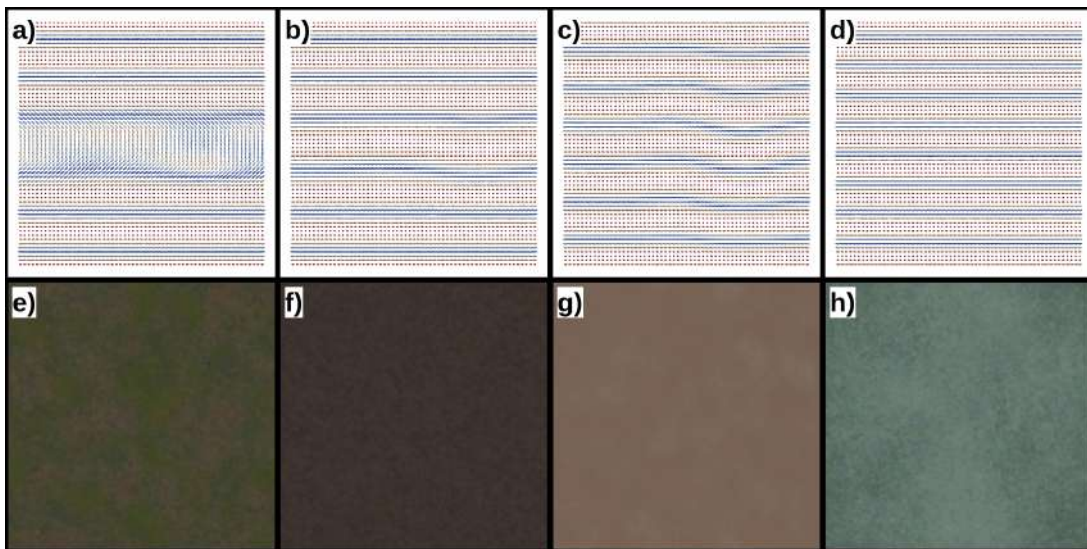


Figura 5.12: Diretores (a-d) e texturas (e-h) para o caso planar degenerado para os tempos: (a e e) 0,66ms, (b e f) 1,37 ms, (c e g) 16,9 ms e (d e h) 1,99 s. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

passo $p = 2p_0$ apresentando pequenos defeitos (devido ao ancoramento homeotrópico como explicado acima), representados por pontos claros na figura 5.13-f, que são rapidamente eliminados. Neste caso, o material apresenta uma estrutura homeotrópica nas superfícies

e uma planar no meio da amostra, com um pequena região cônica na interface entre elas. Assim como na célula planar degenerada, a ausência do ancoramento azimuthal permite a rotação dos diretores que, neste caso, ocorre na região cônica do sistema reduzindo o passo gradualmente.

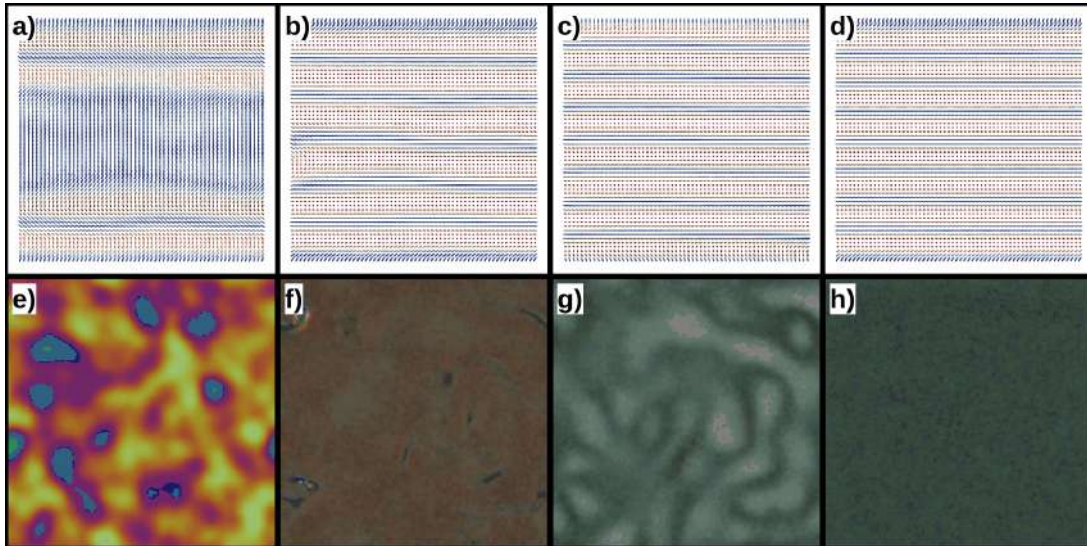


Figura 5.13: Diretores (a-d) e texturas (e-h) para o caso homeotrópico para os tempos: (a e e) 1,37ms, (b e f) 2,13ms, (c e g) 16,9ms e (d e h) 450ms.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Para se compreender melhor as diferenças causadas pelos ancoramentos, a figura 5.14 apresenta a evolução das energias elásticas para as quatro amostras mencionadas acima. Nessa figura, todos os gráficos foram normalizados de acordo com o estado da amostra planar forte no instante que o campo elétrico é desligado ($t = 0s$), contendo as distorções do tipo (a) *splay*, (b) *twist* e (c) *bend*, e a soma das 3 que é apresentada em (d). Nos instantes iniciais, apenas a amostra planar uniaxial apresenta uma pequena inclinação nos diretores próximos à superfície, que se apresenta como uma maior intensidade de *splay* e *bend*. Após isso, essa célula relaxa até chegar na fase transiente planar e, a partir deste ponto, nota-se que as energias se mantêm estáveis por um momento. Em sequência, a componente de *twist* é reduzida em troca de um incremento nas distorções de *splay* e *bend*. Realizando uma comparação entre essas energias e os fenômenos observados, pode-se notar que, após a fase transiente planar, a fim de reduzir a energia de *twist*, o sistema passa a gerar camadas colestéricas verticais. Porém, a interface entre essas novas camadas e as camadas originais, que estão na horizontal, são marcadas por declinações do tipo lambda, havendo assim um incremento na energia de *splay* e *bend*. Após isso, como descrito anteriormente, essas linhas se recombinaem na forma de *clusters* de Lehmann e se eliminam a fim de formarem a estrutura Grandjean.

Em todos os outros casos, é possível observar um incremento inicial nas distorções do tipo *splay* e *bend*, que se dão pelas interfaces entre as regiões planares e as home-

otrópicas. No caso homeotrópico, em que, além na região central, o sistema apresenta uma configuração homeotrópica nas superfícies, é possível observar um maior incremento nas distorções do tipo *splay* e *bend*. Além disso, é possível observar que a presença dessas distorções se mantém até o final da simulação. Isso ocorre devido à formação de uma zona elástica de formato cônico próxima à interface. O caso livre, por sua vez, por ter a formação das camadas colestéricas ocorrendo a partir do volume, apresenta um pequeno atraso no incremento das distorções do tipo *splay*. Vale salientar que a maior contribuição na energia elástica se dá pelas componente de *twist*, o que se evidencia a partir de uma comparação direta entra as figuras 5.14 b) e d).

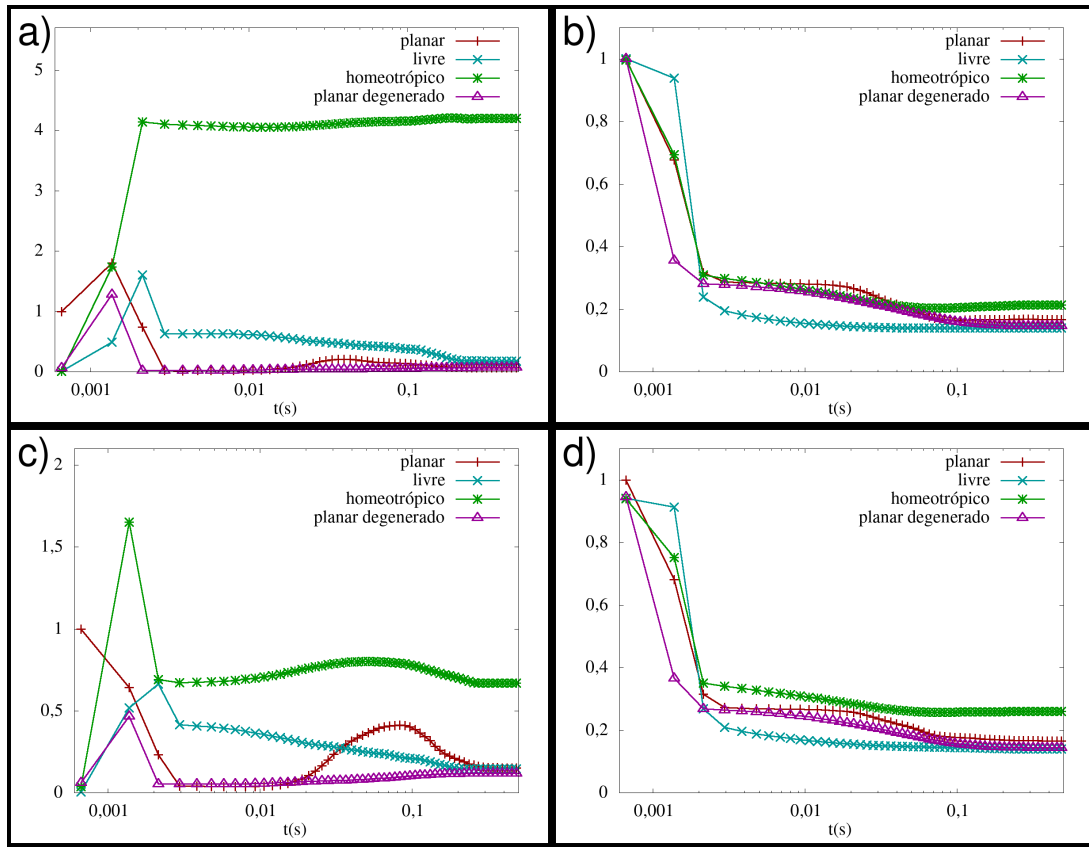


Figura 5.14: Gráficos representando a energia elástica das células com $K_{22} = 2K_{33}$, para as distorções do tipo a) *splay*, b) *twist*, c) *bend* e d) a soma das três anteriores, para as amostras planar, livre, homeotrópica e planar degenerada. Todos os gráficos foram normalizados em relação ao valor obtido para a amostra com ancoramento planar no instante após o desligamento do campo.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

5.4.4 Simulações com $K_{33} = K_{22}$

Após observar a importância do ancoramento utilizado para a formação da fase transiente planar, é interessante observar a influência da razão K_{33}/K_{22} na formação da fase

transiente planar. Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos em uma célula, sujeita a um ancoramento planar forte, preenchida com um material cujas constantes elásticas de *bend* e *twist* mantém a proporção $K_{33} = K_{22}$. Os tamanhos da célula foram mantidas as mesmas de simulações anteriores, isto é, foi simulada uma rede de tamanho $4,5\mu\text{m} \times 4,5\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$, e utilizando os mesmos parâmetros térmicos. Quanto as constantes elásticas, foram utilizados as proporções $K_{11} = 16,7$ pN, $K_{22} = 18,1$ pN e $K_{33} = 18,1$ pN, de forma que $K_{33} = K_{22}$.

Nesse caso, assim como a célula planar forte com $K_{33} = 2K_{22}$, com a desativação do campo externo se tem a formação de camadas a partir das superfícies, como pode ser observado na Fig. 5.15 (a) e (e). Porém, como previsto, o sistema forma essas camadas recuperando o seu passo de equilíbrio, respeitando assim a relação $p_{tp}/p_0 = K_{33}/K_{22}$. Além disso, antes que a formação de camadas alcance todo o sistema, é possível observar a nucleação de camadas em diversos pontos do centro da amostra. A combinação das camadas provenientes das bordas e das nucleadas no centro da célula geram pequenas distorções, como demonstrando nas Fig. 5.15 (b, c, f e g). Por fim, esses defeitos são eliminados formando assim uma estrutura homogênea, como apresentada nas Fig. 5.15 (d) e (h).

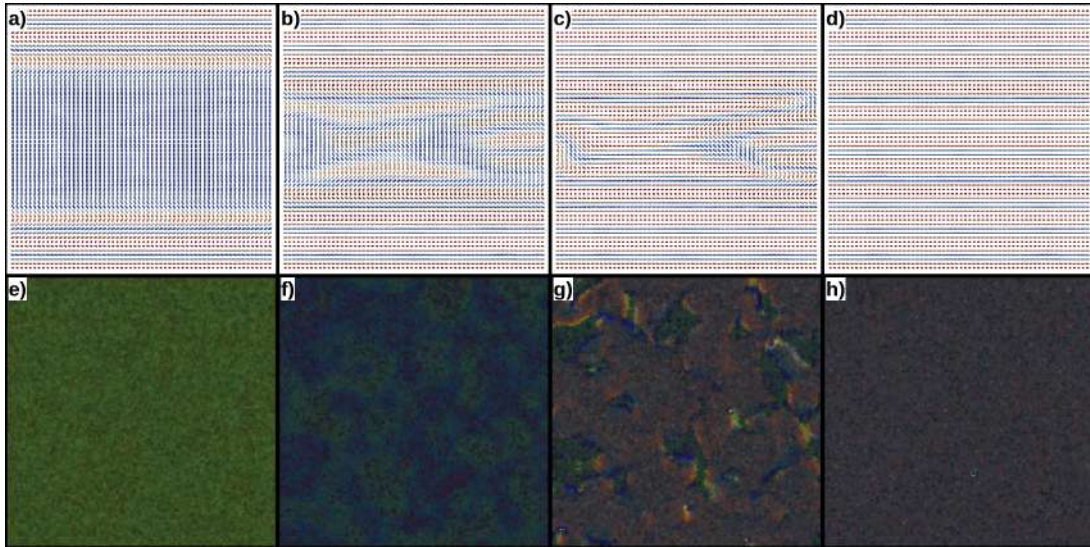


Figura 5.15: Diretores (a-d) e texturas (e-h) para o caso $K_{33} = K_{22}$ para os tempos: (a e e) 1,37ms, (b e f) 2,13ms, (c e g) 16,9ms e (d e h) 450ms.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

5.5 Conclusões parciais

Em conclusão, foi utilizado um método numérico, em conjunto com algumas ferramentas de análise, a fim de investigar a dinâmica de torção de um CLC sob diversas condições de ancoramento. Os resultados para o caso $K_{33} = 2K_{22}$ com o ancoramento planar forte

indicam que a torção se inicia das superfícies indo em direção ao meio da célula, formando a fase transiente planar. No caso do ancoramento planar forte uniaxial, o sistema forma um estado enrugado, gerando distorção caracterizados por pares de linhas λ . Neste caso, linhas de defeito com núcleo não foram observados. Esses pares de linha λ iniciais podem ser reconhecidas nas texturas pelas pontas do estado *fingerprint*. Com a evolução desse sistema, uma gama de interações e troca de pares ocorrem, formando assim estruturas quadruplares, os *clusters* de Lehmann. Apesar de metaestáveis, ocorre uma permanência de parte desses *clusters*, sendo observado a sua aniquilação em alguns casos.

Por outro lado, simulações com outros ancoramentos, utilizando o mesmo conjunto de parâmetros, evidenciam o papel realizado pelo ancoramento durante o relaxamento desse sistema. Nas simulações realizadas a partir de ancoramentos puramente polares, tanto no caso planar degenerado quanto no homeotrópico, se tem a formação da fase transiente planar. Porém, nesses casos o relaxamento ocorre de forma mais suave, devido a uma maior mobilidade nas moléculas próximas à superfície. Além disso, foram realizadas simulações utilizando a razão $K_{33}/K_{22} = 1$, novamente com o ancoramento planar forte. Neste caso, é possível observar a importância das constantes elásticas na formação da fase transiente planar, tendo em vista que o sistema relaxa diretamente para a estrutura Grandjean.

Considerações Finais

De modo geral, este trabalho teve por princípio o estudo das deformações em cristais líquidos quirais e não quirais por meio de ferramentas computacionais. No que tange às características físicas, as amostras estudadas são de grande apelo científico pois se tratam de situações de interesse tanto do ponto de vista da pesquisa básica, como em aplicações em sensores e *displays*. Contudo, há ainda o fator computacional desenvolvido ao longo deste trabalho. Fizemos uso de técnicas simulacionais diferentes, tanto estocástica, como o método de Monte Carlo, quanto determinística, como o desenvolvido pelo *software Marlics*. É importante mencionar que mesmo nesse aspecto, o uso da técnica de elementos finitos desenvolvido dentro do *software COMSOL* foi fundamental para que se desenvolvesse o estudo da fase transiente planar. Assim, pudemos estabelecer diversas ferramentas diferentes que se mostraram eficazes em diferentes contextos físicos.

De forma específica, o *software Marlics* vem com vários recursos de simulação prontos para uso que podem ser adaptados às necessidades do usuário. *Marlics* é escrito em C++ e desenvolvido para explorar estados estáveis e dinâmicas de evolução de cristais líquidos nemáticos quirais e aquirais. O código é baseado na representação do tensor- Q com o formalismo Landau-de Gennes e permite ao usuário escolher os parâmetros físicos das amostras, incluindo as constantes elásticas no formalismo de Frank. Pode ser utilizado em diferentes geometrias: *slab*, *bulk* e esfera. Além disso, permite ao usuário usar arquivos de *ansatz* para geometrias personalizadas, atendendo assim às necessidades dos usuários. *Marlics* vem com vários integradores para explorar a dinâmica da evolução, que é ideal para explorar a dinâmica de defeitos, evolução textural e exibir o tempo de relaxamento, por exemplo. Além disso, *Marlics* pode também ser usado para encontrar estados de energia mínima por meio do método FIRE, que procura rapidamente por estados estáveis da amostra. Para ajudar o usuário, incluímos várias condições iniciais, para que ele possa escolher a condição inicial (ou *ansatz*) que melhor satisfaça suas necessidades.

Finalmente, as condições de contorno mais comumente usadas (energia de ancoramento) vem programadas no **Marlics**.

A fim de esclarecer o uso de **Marlics**, mostramos vários exemplos para que o usuário possa encontrar facilmente exemplo que melhor aborde seu uso e construa seu modelo a partir dele. É importante ressaltar que existem outros *software* de cristais líquidos publicados na literatura, mas para o melhor do nosso conhecimento, **Marlics** é o único que oferece diversos integradores, incluindo o FIRE, oferece a capacidade de imprimir diferentes estados durante a evolução temporal, tem pré-programadas várias geometrias e *ansatz*, e oferece a possibilidade de introduzir qualquer nova geometria de uma maneira bastante amigável. Além disso, uma vez que está disponível publicamente, qualquer usuário pode modificá-lo à vontade e comparar seus resultados com outros pesquisadores que usam o mesmo código. O **Marlics** também possui um processo de paralelização bastante intuitivo (para uso em CPU), dividindo dinamicamente entre os *threads*. Então, o tamanho da malha é sempre aquele definido pelo usuário. **Marlics** também está programado para o uso em GPUs, sendo facilmente escolhido pelo usuário se pretende rodar a simulação em CPU ou GPU. O **Marlics** também exporta dados de forma bastante intuitiva, seja exportando a uma taxa fixa ou logarítmica, ou seja, fornecendo mais saídas nos momentos iniciais e menos à medida que a simulação evolui, o que é muito prático para estudos dinâmicos.

Além do **Marlics**, também apresentamos neste trabalho o *software* **Mclics**. Este, por sua vez, utiliza a técnica de Monte Carlo com potenciais entre vizinhos para estudar estados estáveis, efeitos térmicos, entre outros. O **Mclics** possui basicamente a mesma interface de uso que o **Marlics**, além de também estar paralelizado para CPU e programado para uso também em GPUs. Como exemplo, usamos o **Mclics** para estudar estruturas estáveis de gotas nemáticas quirais e aquirais. Em uma primeira parte do trabalho, demonstramos como o esfriamento térmico das gotas pode ser usado para atingir estados estáveis. Estudamos a distribuição de energia dos três modos elásticos de materiais nemáticos. Na segunda parte do trabalho, examinamos as diferentes estruturas formadas quando um grande número de constantes elásticas é usado em nemáticos quirais ($N = 1$) e aquirais ($N = 0$) sob condições de ancoramento forte planar degenerado ou homeotrópica. Mostramos como as deformações se espalham pela gota em cada caso e fornecemos uma comparação com a gota com isotropia elástica.

Em uma segunda vertente do trabalho, investigamos os efeitos da espessura, periodicidade e campo elétrico externo em uma amostra planar periódica, na qual uma superfície oferece um alinhamento homogêneo e a outra superfície oferece uma ancoragem planar periódica. Os padrões observados são muito semelhantes aos observados experimentalmente, em que associam tais linhas a defeitos topológicos. Ao manter um alinhamento planar puro, nossas simulações exibiram um comportamento robusto ao aumentar a espessura. Observamos a formação de dois tipos de linhas periódicas, uma,

a mais grossa, que coincide com o alinhamento x da superfície periódica, e uma linha mais fina, que coincide com o alinhamento y dessa superfície. Observamos mudanças nas estruturas, alterando a periodicidade. Ao implementar um pequeno *pretilt* em ambas as superfícies, conseguimos reproduzir outros aspectos dos experimentos. Na verdade, fomos capazes de observar as linhas Λ e 2Λ alterando a espessura da amostra. A estrutura 2Λ parece corresponder a uma linha de defeito tipo parede. As componentes y e z dos spins executam uma estrutura semelhante a um arco com ambas as extremidades nas superfícies periódicas onde os spins são paralelos à direção y , que então corresponde às linhas grossas. Aplicando um campo elétrico normal às placas, quando se considera um cristal líquido com anisotropia dielétrica negativa, como ZLI4330, em moderados valores de intensidade do campo, podemos observar a transição de 2Λ para linhas Λ , o que é esperado já que o campo quebra a estrutura de arco, de modo que apenas as linhas finas da parede perto da parede superior permanecem quando o campo elétrico é aplicado. Também é importante notar que a estrutura encontrada neste trabalho não é a mesma proposta no trabalho experimental original. Apesar disso, é importante ressaltar que no trabalho experimental os autores apenas propuseram uma estrutura provável, enquanto nossos achados correspondem aos resultados da simulação que resultaram nas mesmas texturas ópticas relatada nos experimentos. Esperamos, portanto, que nosso trabalho possa colocar alguma luz em superfícies planas periódicas, bem como sobre a estabilidade de linhas de defeito em amostras de cristais líquidos.

Por fim, investigamos a dinâmica de enrolamento de um colestérico partindo de um estado desenrolado em uma célula *slab*. Este procedimento de simulação é capaz de descrever toda a relaxação, desde o estado desenrolado até à textura Grandjean. Nossos resultados indicam que a torção começa a partir dos substratos, primeiro formando a textura planar transitória e, então, passando lentamente por estados deformados. Entre eles, o sistema forma estados enrugados, que por sua vez levam a *dislocations* em regiões de alto *bend*, caracterizadas em termos de pares de linhas não-singulares. Defeitos singulares não são observados durante toda a dinâmica. Os pares de linhas não-singulares deslocam as camadas ao seu redor e são os pontos finais da textura da *fingerprint* que se forma. Com o passar do tempo, um rico cenário de interação e troca de pares cria estruturas quadripolares (*cluster* de Lehmann). Os *cluster* são estruturas metaestáveis, mas são observados em amostras experimentais. Estudamos também as deformações nos casos de ancoramentos polares, planar degenerado e homeotrópico, além de uma amostra livre de ancoramento. Estudamos ainda o papel crucial das constantes elásticas na formação da fase transiente planar, ao estudar o caso em que as constantes de *bend* e *twist* são iguais. Nossas simulações forneceram algumas indicações de como os *cluster* de Lehmann interagem e se aniquilam. A simulação proposta neste trabalho elucidada como esta transição ocorre, o que foi um problema em aberto na área de cristais líquidos por

cerca de 50 anos. Esperamos que nossos resultados possam ser agora utilizados para que a fase transiente planar finalmente possa ser empregada em *displays*.

Apêndices

Linhas umbilicais em cristais líquidos

As distorções dos diretores presentes na fase líquido cristalina podem ser altas ao ponto em que o diretor $\vec{n}$ apresente uma descontinuidade. Essas regiões são conhecidas como defeitos na fase líquido cristalina, podendo se apresentar na forma de pontos, linhas ou paredes. Neste apêndice, serão apresentados os defeitos do tipo linha, também conhecidos como linhas umbilicais. Dessa forma, inicialmente será apresentado um breve contexto das linhas umbilicais em cristais líquidos nemáticos e, em seguida, as linhas umbilicais na fase nemática quiral.

A.1 Defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos

No caso da fase nemática uniaxial, as linhas umbilicais apresentam uma descontinuidade no diretor $\vec{n}$. Além disso, esses defeitos podem ser classificados de acordo com a sua carga topológica, sendo essa definida pelos diretores no entorno do defeito. Dessa forma, é possível observar que ao se imaginar um círculo centralizado na linha umbilical e acompanhar o diretor em sentido horário, o mesmo deve realizar uma rotação $n/2$ voltas, com n sendo um inteiro, para que ele retorne em seu estado “original”, lembrando que o diretor nemático não depende do sentido: $\vec{n} \equiv -\vec{n}$. Com isso, é possível definir a carga topológica como sendo $n/2$, ou seja, de acordo com a proporção de voltas que o diretor realiza em relação à sua coordenada polar. Além disso, essa rotação pode ocorrer tanto no sentido horário quanto no sentido anti-horário. Caso a rotação seja no sentido horário tem-se um defeito de carga positiva e, em contrapartida, tem-se uma carga negativa quando ocorre em sentido anti-horário. Para melhor exemplificar essas cargas, na figura 1.1 é representado o diretor $\vec{n}$ em torno de alguns dos tipos de defeitos mais observados. Na parte superior, a) e b), são exibidos dois defeitos carga $1/2$, sendo o a) um defeito do tipo $+1/2$ e o b) um defeito do tipo $-1/2$. Já na parte inferior da figura 1.1 são apresentados

os defeitos de carga 1, sendo os defeitos em c) e d) do tipo $+1$ e o defeito representado em e) do tipo -1 . Perceba que aqui são apresentados duas estruturas distintas para o defeito $+1$, enquanto apenas uma para as outras, que ocorre por uma diferença de fase dos diretores¹.

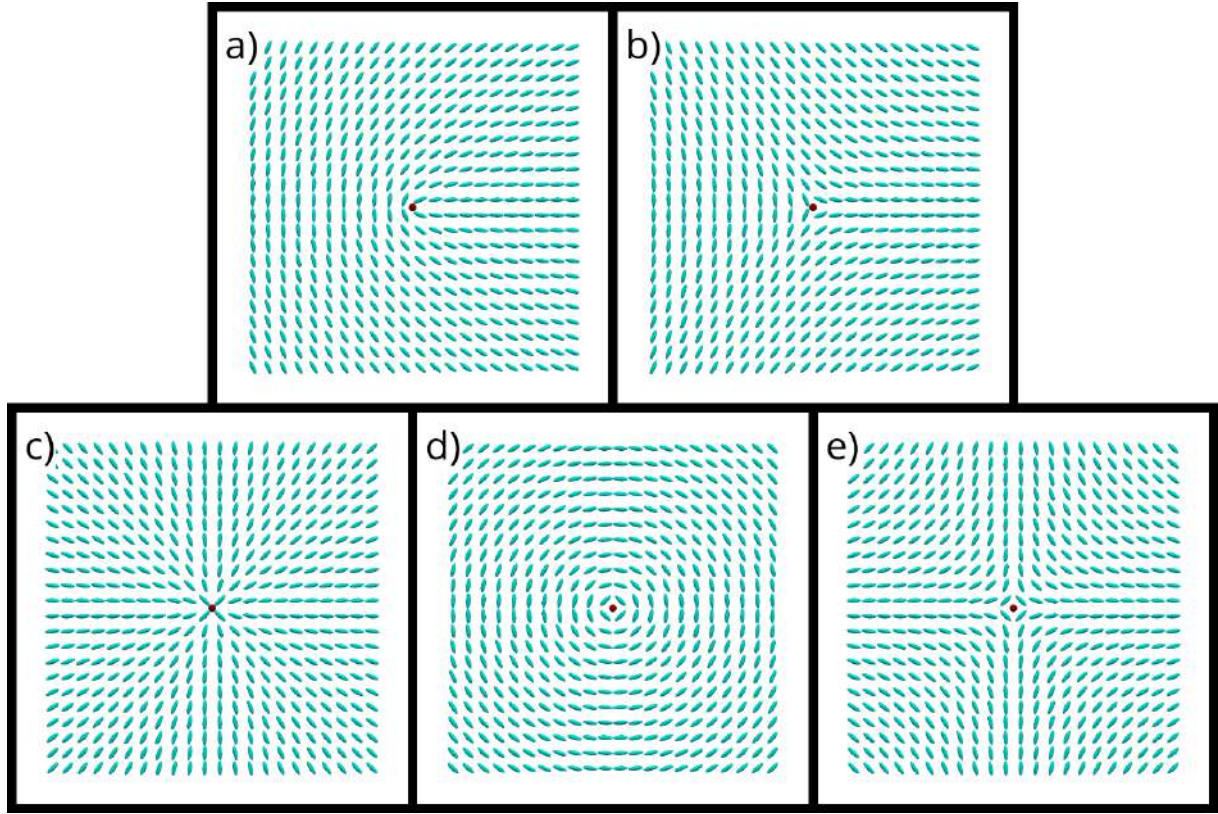


Figura A.1: Representação dos defeitos nemáticos do com cargas a) $+1/2$, b) $-1/2$, c e d) $+1$, em duas variações, e e) -1 . O ponto vermelho representa o núcleo do defeito.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A.2 Defeitos topológicos em cristais líquidos colestéricos

Em cristais líquidos colestéricos, as linhas umbilicais podem apresentar ou não uma descontinuidade no diretor $\vec{n}$. Diferente do caso nemático, as linhas umbilicais colestéricas podem ser classificadas em 3 categorias, introduzidas por Kleman and Friedel, de acordo com 3 direções ortogonais. A direção paralela ao diretor $\vec{n}$ é dada por λ , a paralela ao eixo hélico é nomeado χ e, por fim, completando a tríade, a direção $\tau = \chi \times \lambda$. Para melhor ilustrar, será apresentado aqui o processo de Volterra, um processo utilizado para a compreensão da formação dessas linhas. Para este processo são realizados os seguintes passos.

¹Quando aplicada essa diferença de fase nos defeitos do tipo $+1/2$, $-1/2$ e -1 se obtém uma estrutura semelhante porém rotacionada.

- Imagine que podemos “congelar” um cristal líquido colestérico em sua fase ideal.
- Escolha um plano S qualquer e faça um corte até uma determinada linha L , formando assim duas superfícies.
- Separe os dois lados da superfície, o que pode ser realizado a partir de um deslocamento d e/ou uma rotação β entre as duas superfícies.
- Preencha o espaço necessário para que não sobre nenhum vácuo ou retire o material excedente, de forma a manter uma simetria no sistema.
- Libere o sistema para que ele possa relaxar naturalmente para um estado de equilíbrio.

A fim de manter o equilíbrio no sistema, tanto a escolha do corte quanto a separação das superfícies possuem algumas possibilidades permitidas. Neste ponto, chamaremos a linha L de eixo, tendo em vista que, caso haja uma rotação entre as superfícies, a linha L realiza o papel de eixo de rotação. Quanto as possibilidades de divisão, pode-se citar:

- 1 O deslocamento d pode ocorrer perpendicularmente ao eixo hélico, porém esse tipo de deslocamento não altera o estado final do sistema, levando em conta que o excedente ou falta de material serão compensados no passo seguinte.
- 2 O deslocamento paralelo ao eixo hélico deve satisfazer a fase do sistema, ou seja, $d = np/2$, sendo n um valor inteiro e p o passo do sistema.
- 3 Uma rotação $\beta = n\pi$ em torno do eixo L , sendo esse paralelo ao eixo hélico.
- 4 Uma rotação $\beta = n\pi$ com o eixo L perpendicular ao eixo hélico. Nesse caso, o eixo L deverá ser paralelo ou perpendicular ao diretor $\vec{n}$ nesta linha.

Como mencionado anteriormente, a primeira possibilidade não apresenta nenhuma alteração ao sistema, por isso ela será desconsiderada. Além disso, a segunda e a terceira possibilidade apresentam um resultado equivalente [5]. Não menos importante, é necessário mencionar que pode-se utilizar a combinação dessas possibilidades.

Para melhor exemplificar, a figura 1.2 apresenta o processo realizado utilizando a ultima possibilidade. Inicialmente, na figura 1.2 a) é demarcada a superfície S , definidos os planos S_1 e S_2 e o eixo L . Após isso, os dois planos são separados por um angulo $\beta = \pi$, sendo aplicado uma rotação $-\pi/2$ no plano S_1 e π no plano S_2 , tendo o espaço resultante preenchido por camadas colestéricas, como apresentado em 1.2 b). Por fim, o sistema é liberado até que ele relaxe, formando a estrutura vista em 1.2 c). Neste caso, foi utilizado um eixo L paralelo ao diretor $\vec{n}$, formando assim uma linha λ , e foi necessário a adição de um material a fim de compensar a rotação realizada, de forma que essa linha

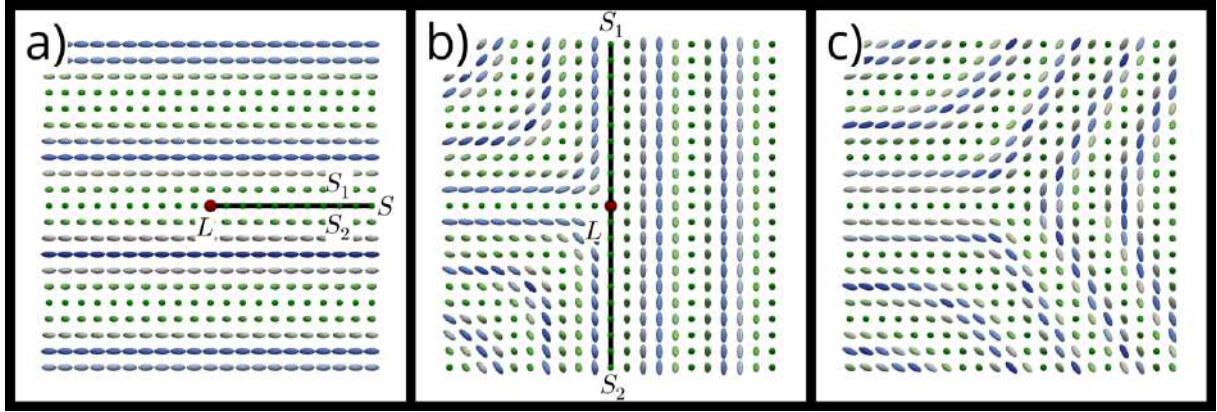


Figura A.2: Representação do processo de Volterra na formação de uma linha $\lambda^{-1/2}$. a) a fase colestérica com a demarcação do eixo L , do plano S e das superfícies S_1 e S_2 , b) sistema após a separação das superfícies a partir de uma rotação de $\beta = \pi$ e c) o sistema após o relaxamento. Os diretores estão representados em azul quando paralelos à pagina e em verde quando perpendiculares. Nesta figura o eixo L é representado por um ponto vermelho, porém não deve ser confundido com um defeito.

Fonte: Imagem produzida pelo autor.

tenha carga negativa. Desta forma, essa estrutura é conhecida como linha $\lambda^{-1/2}$, tendo intensidade da carga topológica dada por $m = n/2$.

Um outro exemplo simples de imaginar seria realizar uma rotação nos planos utilizando o sentido contrário. Neste segundo caso, o material ligado aos dois planos se sobreporiam, de forma que seria necessário a remoção deste material excedente. De forma paralela ao anterior, essa nova linha seria conhecida como linha $\lambda^{+1/2}$. Ainda levando em consideração a última possibilidade, uma rotação perpendicular ao eixo hélico, porém, com o eixo perpendicular ao diretor $\vec{n}$, haverá a formação de estruturas similares às linhas λ . Porém, nesse caso, haverá uma ambiguidade na direção preferencial no eixo, de forma que apresente um núcleo de defeito e essas linhas umbilicais são denominadas linhas τ . Na figura 1.3 estão representadas linhas umbilicais diferentes, tendo as imagens superiores expondo as linhas λ enquanto as inferiores apresentam as linhas τ equivalentes.

Agora imaginando uma linha gerada pela 2ª ou, de forma equivalente, pela 3ª possibilidade, sendo essa paralela ao eixo hélico e conhecida como linha χ . Essa linha pode ser vista tanto como um deslocamento entre as camadas quanto como um defeito em um nemático rotacionado. Vale mencionar que essas linhas são energeticamente instáveis, apresentando uma tendência de se dividir em uma combinação de linhas λ e τ .

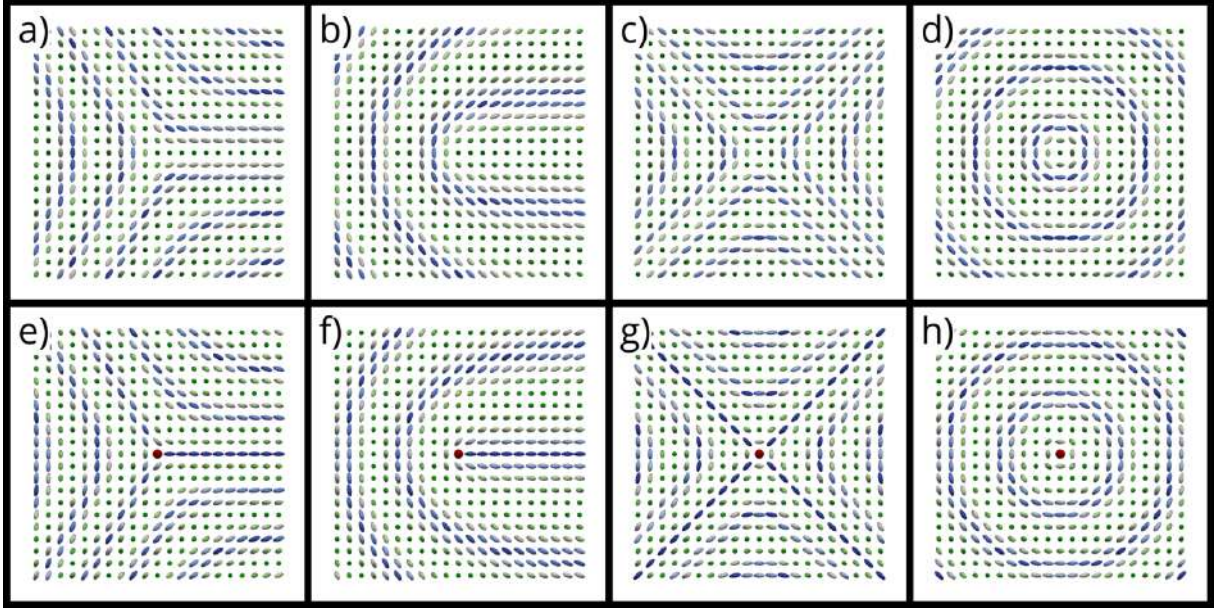


Figura A.3: Representação dos defeitos colestéricos dos tipos a) $\lambda^{-1/2}$, b) $\lambda^{+1/2}$, c) λ^{-1} , d) λ^{+1} , e) $\tau^{-1/2}$, f) $\tau^{+1/2}$, g) τ^{-1} e h) τ^{+1} . Os diretores estão representados em azul quando paralelos à página e em verde quando perpendiculares. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A.3 Agrupamento de linhas umbilicais em materiais colestéricos

Encerrando esse apêndice, será apresentado a combinação de linhas λ e linhas τ . Dependendo do tipo dessas combinações, é possível observar a formação do deslocamento de camadas, um tipo de estrutura importante em células inclinadas, isto é, com a distancia entre suas superfícies de ancoramento variando linearmente. Essa importância se dá pelo incremento no número de camadas colestéricas, com tal incremento medido pelo vetor de Burgers[103].

Os deslocamentos são escritos a partir da combinação de uma linha com carga $-1/2$ com uma de carga $1/2$. Além disso, qualquer uma dessas linhas pode ser tanto do tipo λ quanto do tipo τ , de forma a surgir em 4 combinações diferentes. Dentre elas, tanto a combinação $\lambda^{-1/2}\tau^{1/2}$ quanto a combinação $\tau^{-1/2}\lambda^{1/2}$ apresenta um vetor de Burger de magnitude $p_0/2$, ou seja, apresentam o incremento de uma camada colestérica. Por outro lado, a combinação de linhas do mesmo tipo, ou seja, as combinações $\lambda^{-1/2}\lambda^{1/2}$ e $\tau^{-1/2}\tau^{1/2}$ apresentam um vetor de Burger de magnitude p_0 , adicionando duas camadas ao sistema. Nesse caso, deve-se mencionar que a combinação $\tau^{-1/2}\tau^{1/2}$ é energeticamente desfavorável, lembrando que ela apresenta dois pontos de descontinuidade, portanto, apenas a combinação $\lambda^{-1/2}\lambda^{1/2}$ é observada experimentalmente. Na figura 1.4 estão representados os diretores próximos aos deslocamentos dos tipos $\tau^{-1/2}\lambda^{1/2}$ e $\lambda^{-1/2}\lambda^{1/2}$,

perceba que o primeiro adiciona uma camada colestérica ao sistema enquanto o segundo proporciona duas camadas.

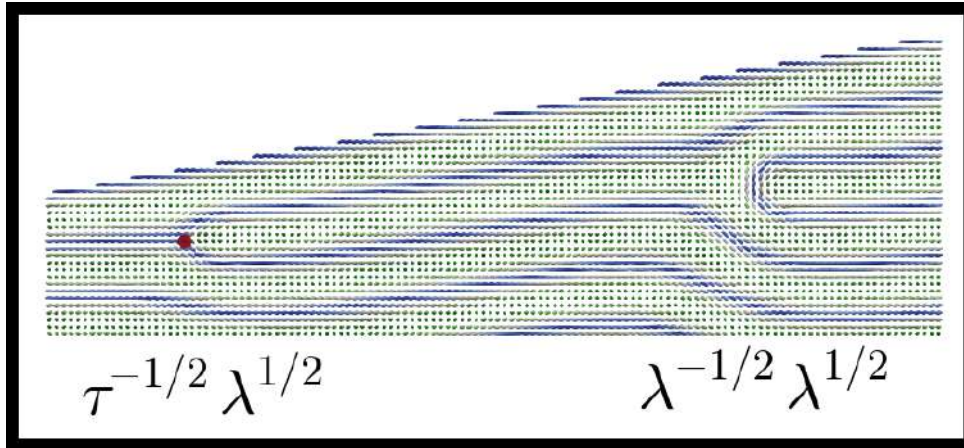


Figura A.4: Representação dos deslocamentos, à esquerda, uma combinação $\tau^{-1/2}\lambda^{1/2}$ e à direita uma combinação $\lambda^{-1/2}\lambda^{1/2}$.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Além dos deslocamentos, é possível observar em colestéricos uma combinação de linhas umbilicais com o vetor de Burger nulo, $b = 0$. Essa é uma estrutura metaestável que pode ser vista como uma combinação de dois deslocamentos, em direções opostas, formando assim um quadrupolo. Os deslocamentos que compõe essa estrutura podem estar na mesma altura, figura 1.5 a), ou em camadas diferentes da amostra, figura 1.5 b). Essa estrutura é conhecida como *oily streaks*, devido à estrutura formada em texturas ópticas, ou também como *cluster* de Lehman. A sua formação pode ser observada em células *wedge*, sendo observadas perpendicularmente aos deslocamentos, ou em células planares, surgindo como consequência de problemas durante o relaxamento do material [103].

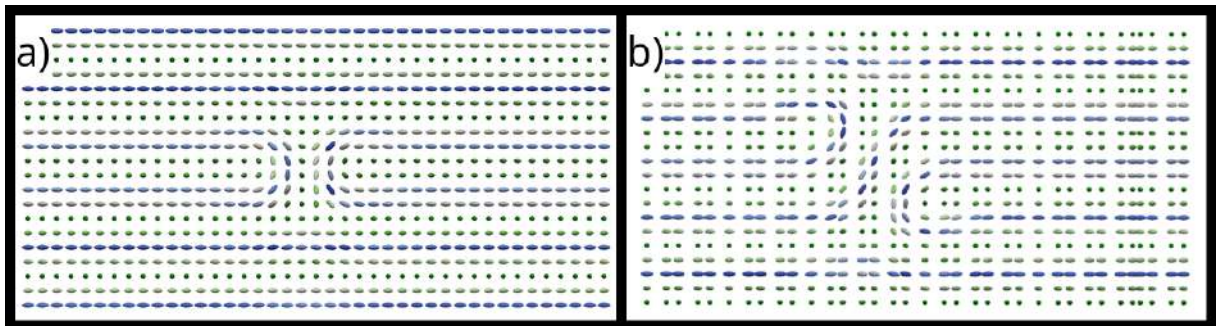


Figura A.5: Representação dos diretores em duas *oily streak* formada por a) deslocamentos na mesma camada e b) deslocamentos em camadas diferentes.
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Wu and D. Yang, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. Wiley Series in Display Technology, Wiley, 2006.
- [2] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, 2003.
- [3] J. V. Selinger, *Liquid Crystals*, pp. 131–182. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [4] E. Willman, F. A. Fernandez, R. James, and S. E. Day, “Modeling of Weak Anisotropic Anchoring of Nematic Liquid Crystals in the Landau–de Gennes Theory,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 10, pp. 2630–2637, 2007.
- [5] P. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. International Series of Monographs on Physics, Clarendon Press, 1993.
- [6] M. Nobili and G. Durand, “Disorientation-induced disordering at a nematic-liquid-crystal-solid interface,” *Physical Review A*, vol. 46, pp. R6174–R6177, 1992.
- [7] J.-B. Fournier and P. Galatola, “Modeling planar degenerate wetting and anchoring in nematic liquid crystals,” *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 72, no. 3, pp. 403–409, 2005.
- [8] T. Tomé, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade Vol. 35*. EDUSP, 2001.
- [9] P. A. Lebwohl and G. Lasher, “Nematic-Liquid-Crystal Order—A Monte Carlo Calculation,” *Physical Review A*, vol. 6, pp. 426–429, 1972.
- [10] E. K. Omori, “Análise computacional de cristais líquidos sob ancoramento periódico-planar,” Dissertação de Mestrado em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018. 75p.
- [11] C. Chiccoli, O. Lavrentovich, P. Pasini, and C. Zannoni, “Monte Carlo simulations of stable point defects in hybrid nematic films,” *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 22, p. 4401, 1997.

- [12] C. Chiccoli, P. Pasini, L. R. Evangelista, R. T. de Souza, and C. Zannoni, “Topological defects in nematic films between planar degenerate surfaces. A Monte Carlo study,” *International Journal of Modern Physics C*, vol. 33, no. 02, p. 2250016, 2022.
- [13] C. Chiccoli, P. Pasini, F. Semeria, and C. Zannoni, “A computer simulation of nematic droplets with radial boundary conditions,” *Physics Letters A*, vol. 150, no. 5-7, pp. 311–314, 1990.
- [14] C. Chiccoli, P. Pasini, L. R. Evangelista, R. T. de Souza, and C. Zannoni, “Nematics in hybrid cylindrical cells,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 576, no. 1, pp. 42–52, 2013.
- [15] C. Chiccoli, P. Pasini, R. T. de Souza, L. R. Evangelista, and C. Zannoni, “Computer simulations of the ordering in a hybrid cylindrical film of nematic liquid crystals,” *Physical Review E*, vol. 84, no. 4, p. 041705, 2011.
- [16] G. R. 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.
- [17] 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. 183–92, 2003.
- [18] 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,” *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 057801, 2013.
- [19] J. Fish and T. Belytschko, *A First Course in Finite Elements*. John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [20] J. Butcher, *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. Wiley, 2016.
- [21] S. Čopar, T. Porenta, and S. Žumer, “Visualisation methods for complex nematic fields,” *Liquid Crystals*, vol. 40, no. 12, pp. 1759–1768, 2013.
- [22] R. F. de Souza, E. K. Omori, and R. S. Zola, “Marlics: A finite difference liquid crystal simulation package,” *Computer Physics Communications*, vol. 277, p. 108379, 2022.
- [23] J. R. Dormand and P. J. Prince, “A family of embedded Runge-Kutta formulae,” *Journal of Computational and Applied Mathematics*, vol. 6, no. 1, pp. 19–26, 1980.

- [24] D. M. Sussman and D. A. Beller, “Fast, scalable, and interactive software for Landau-de Gennes numerical modeling of nematic topological defects,” *Frontiers in Physics*, vol. 7, p. 204, 2019.
- [25] J. Fan, Y. Li, H. K. Bisoyi, R. S. Zola, D.-k. Yang, T. J. Bunning, D. A. Weitz, and Q. Li, “Light-directing omnidirectional circularly polarized reflection from liquid-crystal droplets,” *Angewandte Chemie*, vol. 127, no. 7, pp. 2188–2192, 2015.
- [26] J. Bezić and S. Žumer, “Structures of the cholesteric liquid crystal droplets with parallel surface anchoring,” *Liquid Crystals*, vol. 11, no. 4, pp. 593–619, 1992.
- [27] 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.
- [28] M. N. Krakhalev, A. P. Gardymova, O. O. Prishchepa, V. Y. Rudyak, A. V. Emelyanenko, J.-H. Liu, and V. Y. Zyryanov, “Bipolar configuration with twisted loop defect in chiral nematic droplets under homeotropic surface anchoring,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 14582, 2017.
- [29] E. K. Omori, G. H. X. Masso, R. Biagio, L. R. Evangelista, R. T. de Souza, and R. S. Zola, “Monte Carlo simulations of chiral and achiral nematic droplets: thermal quenches and role of the elastic constants,” *Liquid Crystals*, vol. 00, p. 00, 2023.
- [30] 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,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 9, pp. 8623–8639, 2021.
- [31] Y. Zhou, E. Bukusoglu, J. A. Martínez-González, M. Rahimi, T. F. Roberts, R. Zhang, X. Wang, N. L. Abbott, and J. J. De Pablo, “Structural transitions in cholesteric liquid crystal droplets,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 7, pp. 6484–6490, 2016.
- [32] T. Lopez-Leon and A. Fernandez-Nieves, “Drops and shells of liquid crystal,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 4, pp. 345–359, 2011.
- [33] P. S. Drzaic, “A case of mistaken identity: Spontaneous formation of twisted bipolar droplets from achiral nematic materials,” *Liquid Crystals*, vol. 26, no. 5, pp. 623–627, 1999.
- [34] B. F. De Oliveira, P. P. Avelino, F. Moraes, and J. C. R. E. Oliveira, “Nematic liquid crystal dynamics under applied electric fields,” *Physical Review E*, vol. 82, no. 4, p. 041707, 2010.

- [35] P. Roy, R. Mukherjee, D. Bandyopadhyay, and P. S. Gooh Patterder, “Electrodynamic-contact-line-lithography with nematic liquid crystals for template-less e-writing of mesopatterns on soft surfaces,” *Nanoscale*, vol. 11, pp. 16523–16533, 2019.
- [36] Y. Xiang, H. Jing, W. Sun, H. Chen, G. Cipparrone, P. Pagliusi, M. Xu, G. Huang, and E. Wang, “Topological defects arrays and control of electro-convections in periodically photo-aligned bent-core nematics,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 318, p. 114058, 2020.
- [37] S. Ferjani, Y. Choi, J. Pendery, R. G. Petschek, and C. Rosenblatt, “Mechanically Generated Surface Chirality at the Nanoscale,” *Physical Review Letters*, vol. 104, p. 257801, 2010.
- [38] Z. He, G. Tan, D. Chanda, and S.-T. Wu, “Novel liquid crystal photonic devices enabled by two-photon polymerization,” *Opt. Express*, vol. 27, no. 8, pp. 11472–11491, 2019.
- [39] R. F. de Souza, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, A. F. Martins, and R. S. Zola, “Surface driven reflection tuning in chiral nematic liquid crystals,” *Optics & Laser Technology*, vol. 120, p. 105745, 2019.
- [40] P. Sheng, “Phase-Transition in Surface-Aligned Nematic Films,” *Physical Review Letters*, vol. 37, pp. 1059–1062, 1976.
- [41] P. Sheng, “Boundary-Layer Phase-Transition in Nematic Liquid-Crystals,” *Physical Review A*, vol. 26, pp. 1610–1617, 1982.
- [42] L. R. Evangelista and G. Barbero, “Theoretical analysis of actual surfaces: The effect on the nematic orientation,” *Physical Review E*, vol. 48, pp. 1163–1171, 1993.
- [43] J.-H. Lee, T. J. Atherton, V. Barna, A. De Luca, E. Bruno, R. G. Petschek, and C. Rosenblatt, “Direct Measurement of Surface-Induced Orientational Order Parameter Profile above the Nematic-Isotropic Phase Transition Temperature,” *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 167801, 2009.
- [44] R. L. Biagio, R. T. de Souza, L. R. Evangelista, R. R. Ribeiro de Almeida, and R. S. Zola, “Spontaneous striped pattern formation in thin chiral nematic liquid crystal layers,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 269, pp. 703–711, 2018.
- [45] S. Bugaychuk, L. Viduta, A. Gridyakina, H. Bordyuh, V. Styopkin, L. Tarakhan, and V. Nechytyaylo, “Faster nonlinear optical response in liquid crystal cells containing gold nano-island films,” *Applied Nanoscience*, vol. 10, 2020.

- [46] J. Chen, P. J. Bos, H. Vithana, and D. L. Johnson, “An electro-optically controlled liquid crystal diffraction grating,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 18, pp. 2588–2590, 1995.
- [47] I. Nys, J. Beeckman, and K. Neyts, “Switchable 3d liquid crystal grating generated by periodic photo-alignment on both substrates,” *Soft Matter*, vol. 11, pp. 7802–7808, 2015.
- [48] V. Presnyakov, K. Asatryan, T. Galstian, and V. Chigrinov, “Optical polarization grating induced liquid crystal micro-structure using azo-dye command layer,” *Optics Express*, vol. 14, no. 22, pp. 10558–10564, 2006.
- [49] C. Chiccoli, P. Pasini, C. Zannoni, G. Skačej, H. Yoshida, T. Hiroshima, K. Sunami, T. Ouchi, and M. Ozaki, “From Point to Filament Defects in Hybrid Nematic Films,” *Scientific Reports*, vol. 9, 2019.
- [50] V. Chigrinov, J. Sun, and X. Wang, “Photoaligning and Photopatterning: New LC Technology,” *Crystals*, vol. 10, no. 4, 2020.
- [51] V. Chigrinov, A. Kudreyko, and Q. Guo, “Patterned Photoalignment in Thin Films: Physics and Applications,” *Crystals*, vol. 11, no. 2, 2021.
- [52] D. Lysenko, P. Pagliusi, C. Provenzano, Y. Reznikov, K. Slyusarenko, and G. Cipparrone, “Periodic defects lines in liquid crystal cell guided by polarization holograms at an aligning surface,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 15, p. 151913, 2013.
- [53] D. Kasyanyuk, P. Pagliusi, A. Mazzulla, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, C. Provenzano, M. Giocondo, M. Vasnetsov, O. Yaroshchuk, and G. Cipparrone, “Light manipulation of nanoparticles in arrays of topological defects,” *Scientific Reports*, vol. 6, 2016.
- [54] P. A. Lebwohl and G. Lasher, “Nematic liquid crystal order. A Monte Carlo calculation,” *Physical Review A*, vol. 6, pp. 426–429, 1972.
- [55] A. S. Backer, A. C. Callan-Jones, and R. A. Pelcovits, “Nematic cells with defect-patterned alignment layers,” *Physical Review E*, vol. 77, p. 021701, 2008.
- [56] C. Chiccoli, O. D. Lavrentovich, P. Pasini, and C. Zannoni, “Monte Carlo simulations of stable point defects in hybrid nematic films,” *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 4401–4404, 1997.
- [57] 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,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 9, pp. 8623–8639, 2021.

- [58] T. Gruhn and S. Hess, “Monte Carlo simulation of the director field of a nematic liquid crystal with three elastic coefficients,” *Zeitschrift fur Naturforschung A*, vol. A51, pp. 1–9, 1996.
- [59] 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, pp. 871–884, 1999.
- [60] A. Rapini and M. Papoular, “Distorsion d’une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d’ancrage aux parois,” *Journal de Physique, Colloque*, vol. 30, no. C4, pp. C4–54, 1969.
- [61] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*. World Scientific, 2000.
- [62] G. Pawlik, A. C. Mitus, and A. Miniewicz, “Modelling of Enhanced Photoinduced Reorientation of Nematic Liquid Crystal Molecules in Twisted Geometry: Monte Carlo Approach,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 554, no. 1, pp. 56–64, 2012.
- [63] E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, and F. Semeria, “Monte Carlo study of the effect of an applied field on the molecular organization of polymer-dispersed liquid-crystal droplets,” *Physical Review E*, vol. 49, pp. 614–622, 1994.
- [64] E. K. Omori, R. S. Zola, and R. T. de Souza, “Stable disclination lines in nematic liquid crystals confined in thin films with periodic-planar surfaces: A Monte Carlo study,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 342, p. 117538, 2021.
- [65] 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, pp. 763–788, 1986.
- [66] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *The Journal of Chemical Physics.*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [67] D. Yang and S. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. Wiley Series in Display Technology, Wiley, 2014.
- [68] C. Chiccoli, P. Pasini, L. R. Evangelista, R. T. De Souza, and C. Zannoni, “Field effects on inversion walls in nematic films: A computer simulation study,” *International Journal of Modern Physics C*, vol. 27, no. 10, p. 1650114, 2016.

- [69] Z. Chen, G. Huang, I. Trase, X. Han, and Y. Mei, “Mechanical Self-Assembly of a Strain-Engineered Flexible Layer: Wrinkling, Rolling, and Twisting,” *Physical Review Applied*, vol. 5, p. 017001, 2016.
- [70] H. Zhao, K. Li, M. Han, F. Zhu, A. Vázquez-Guardado, P. Guo, Z. Xie, Y. Park, L. Chen, X. Wang, H. Luan, Y. Yang, H. Wang, C. Liang, Y. Xue, R. D. Schaller, D. Chanda, Y. Huang, Y. Zhang, and J. A. Rogers, “Buckling and twisting of advanced materials into morphable 3D mesostructures,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, no. 27, pp. 13239–13248, 2019.
- [71] O.-Y. Zhong-can and L. Ji-xing, “Helical structures of tilted chiral lipid bilayers viewed as cholesteric liquid crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 65, pp. 1679–1682, 1990.
- [72] M. H. Godinho, J. P. Canejo, G. Feio, and E. M. Terentjev, “Self-winding of helices in plant tendrils and cellulose liquid crystal fibers,” *Soft Matter*, vol. 6, pp. 5965–5970, 2010.
- [73] Y. Sawa, F. Ye, K. Urayama, T. Takigawa, V. Gimenez-Pinto, R. L. B. Selinger, and J. V. Selinger, “Shape selection of twist-nematic-elastomer ribbons,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 16, pp. 6364–6368, 2011.
- [74] L. T. de Haan, J. M. N. Verjans, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, and A. P. H. J. Schenning, “Humidity-Responsive Liquid Crystalline Polymer Actuators with an Asymmetry in the Molecular Trigger That Bend, Fold, and Curl,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 30, pp. 10585–10588, 2014.
- [75] A. Agrawal, T. Yun, S. L. Pesek, W. G. Chapman, and R. Verduzco, “Shape-responsive liquid crystal elastomer bilayers,” *Soft Matter*, vol. 10, pp. 1411–1415, 2014.
- [76] S. Iamsaard, S. J. Abhoff, B. Matt, T. Kudernac, J. J. L. M. Cornelissen, S. P. Fletcher, and N. Katsonis, “Conversion of light into macroscopic helical motion,” *Nature Chemistry*, vol. 6, pp. 229–235, Mar 2014.
- [77] A. Jákli, O. D. Lavrentovich, and J. V. Selinger, “Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 90, p. 045004, 2018.
- [78] D. Yang, J. L. West, L. Chien, and J. W. Doane, “Control of reflectivity and bistability in displays using cholesteric liquid crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 2, pp. 1331–1333, 1994.

- [79] P. Watson, V. Sergan, J. E. Anderson, J. Ruth, and P. J. Bos, “Characteristic times in the homeotropic to planar transition in cholesteric liquid crystals,” *Liquid Crystals*, vol. 26, no. 5, pp. 731–736, 1999.
- [80] P. Watson, J. E. Anderson, V. Sergan, and P. J. Bos, “The transition mechanism of the transient planar to planar director configuration change in cholesteric liquid crystal displays,” *Liquid Crystals*, vol. 26, no. 9, pp. 1307–1314, 1999.
- [81] P. Watson, J. E. Anderson, V. Sergan, and P. J. Bos, “Computer simulation of the homeotropic to planar transition in cholesteric liquid crystals,” *Liquid Crystals*, vol. 28, no. 1, pp. 1–15, 2001.
- [82] V. Sergan, Y. Reznikov, J. Anderson, P. Watson, J. Ruth, and P. Bos, “Mechanism of Relaxation from Electric Field Induced Homeotropic to Planar Texture in Cholesteric Liquid Crystals,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 330, no. 1, pp. 95–100, 1999.
- [83] M.-H. Lee, Y.-C. Yang, J.-E. Kim, and H. Y. Park, “Growth of the transient planar state in cholesteric liquid crystals,” *Physical Review E*, vol. 68, p. 051701, 2003.
- [84] M.-H. Lee, J.-E. Kim, and H. Y. P. C. author, “Relationship between the pitch and elastic constants of the transient planar state in cholesteric liquid crystals,” *Liquid Crystals*, vol. 31, no. 3, pp. 333–337, 2004.
- [85] I.-A. Yao, J.-J. Wu, and S.-H. Chen, “Study of the Transient Phenomenon during Homeotropic to Planar Transition in Cholesteric Liquid Crystal Cells,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 4A, pp. 1488–1491, 2004.
- [86] I.-A. Yao, J.-J. Wu, and S.-H. Chen, “Three-Dimensional Simulation of the Homeotropic to Planar Transition in Cholesteric Liquid Crystals Using the Finite Elements Method,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 2, pp. 705–708, 2004.
- [87] D.-K. Yang and Z.-J. Lu, “Switching Mechanism of Bistable Cholesteric Reflective Displays,” *SID Digest*, vol. XXVI, p. 351, 1995.
- [88] Y.-C. Yang, R. S. Zola, Y. Cui, D.-K. Yang, H.-Y. Chen, C.-C. Hsu, C.-J. Chen, and C.-C. Liang, “30.3: Master Parameter Governing the Response Time of Reflective Cholesteric Liquid Crystal Displays,” *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 42, no. 1, pp. 400–403, 2011.
- [89] M. Yu, X. Zhou, J. Jiang, H. Yang, and D.-K. Yang, “Matched elastic constants for a perfect helical planar state and a fast switching time in chiral nematic liquid crystals,” *Soft Matter*, vol. 12, pp. 4483–4488, 2016.

- [90] P. Watson, V. Sergan, J. E. Anderson, J. Ruth, and P. J. Bos, “A Study of the Dynamics of Reflection Color, Helical Axis Orientation, and Domain Size in Cholesteric Liquid Crystal Displays,” *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 29, no. 1, pp. 905–908, 1998.
- [91] S. Čopar, T. Porenta, and S. Žumer, “Visualisation methods for complex nematic fields,” *Liquid Crystals*, vol. 40, no. 12, pp. 1759–1768, 2013.
- [92] H. Mori, E. C. Gartland, J. R. Kelly, and P. J. Bos, “Multidimensional Director Modeling Using the Q Tensor Representation in a Liquid Crystal Cell and Its Application to the π Cell with Patterned Electrodes,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. Part 1, No. 1A, pp. 135–146, 1999.
- [93] T. Machon and G. P. Alexander, “Umbilic Lines in Orientational Order,” *Physical Review X*, vol. 6, p. 011033, 2016.
- [94] E. K. Omori, R. F. de Souza, A. Jakli, R. T. de Souza, and R. S. Zola, “Dynamics of coreless defects during winding up transitions in confined chiral nematic liquid crystals,” *Physical Review E*, vol. 106, p. 064701, 2022.
- [95] C. A. Whitfield, T. C. Adhyapak, A. Tiribocchi, G. P. Alexander, D. Marenduzzo, and S. Ramaswamy, “Hydrodynamic instabilities in active cholesteric liquid crystals,” *The European Physical Journal E*, vol. 40, no. 4, p. 50, 2017.
- [96] 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,” *Physical Review E*, vol. 66, p. 051703, 2002.
- [97] B. I. Senyuk, I. I. Smalyukh, and O. D. Lavrentovich, “Undulations of lamellar liquid crystals in cells with finite surface anchoring near and well above the threshold,” *Physical Review E*, vol. 74, p. 011712, 2006.
- [98] I. I. Smalyukh, B. I. Senyuk, P. Palffy-Muhoray, O. D. Lavrentovich, H. Huang, E. C. Gartland, V. H. Bodnar, T. Kosa, and B. Taheri, “Electric-field-induced nematic-cholesteric transition and three-dimensional director structures in homeotropic cells,” *Physical Review E*, vol. 72, p. 061707, 2005.
- [99] K. S. Krishnamurthy, P. Tadapatri, and W. Weissflog, “Twist disclination loops in a bent-core nematic liquid crystal,” *Soft Matter*, vol. 7, pp. 6273–6284, 2011.
- [100] Z. Tan and G. C. Berry, “Studies on the texture of nematic solutions of rodlike polymers. 3. Rheo-optical and rheological behavior in shear,” *Journal of Rheology*, vol. 47, no. 1, pp. 73–104, 2003.

- [101] I. Chuang, N. Turok, and B. Yurke, “Late-time coarsening dynamics in a nematic liquid crystal,” *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 2472–2475, 1991.
- [102] M. Zapotocky, L. Ramos, P. Poulin, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz, “Particle-Stabilized Defect Gel in Cholesteric Liquid Crystals,” *Science*, vol. 283, no. 5399, pp. 209–212, 1999.
- [103] I. Smalyukh and O. Lavrentovich, “Defects, surface anchoring, and three-dimensional director fields in the lamellar structure of cholesteric liquid crystals as studied by fluorescence confocal polarizing microscopy,” *Topology in condensed matter*, pp. 205–250, 2006.