



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

FELIPE COSTA CRUZ

**SIMULAÇÕES DE MONTE-CARLO SOBRE A
FORMAÇÃO DE PADRÕES EM *SHELLS*
NEMÁTICAS E COLESTÉRICAS**

Maringá
2023

FELIPE COSTA CRUZ

**SIMULAÇÕES DE MONTE-CARLO SOBRE A
FORMAÇÃO DE PADRÕES EM *SHELLS*
NEMÁTICAS E COLESTÉRICAS**

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

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

Maringá
2023

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

C957s

Cruz, Felipe Costa

Simulações de Monte-Carlo sobre a formação de padrões em *shells* nemáticas e colestéricas / Felipe Costa Cruz. -- Maringá, PR, 2023.
xvi, 76 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola.

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza.

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

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

CDD 23.ed. 530.429

Síntique Raquel Eleutério - CRB 9/1641

FELIPE COSTA CRUZ

**SIMULAÇÕES DE MONTE-CARLO SOBRE A
FORMAÇÃO DE PADRÕES EM *SHELLS*
NEMÁTICAS E COLESTÉRICAS**

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

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rafael Soares Zola (Orientador)
UTFPR - Campus Apucarana e PFI-UEM

Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza (Coorientador)
UTFPR - Campus Apucarana e PFI-UEM

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista
UEM

Prof. Dr. Cesar Augusto Refosco Yednak
UTFPR - Campus Pato Branco

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo o apoio e carinho.

Gostaria de agradecer de maneira singular ao prof. Dr. Rafael Soares Zola e ao prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza por terem me acolhido, por toda a paciência que tiveram comigo e por terem me instruído durante o mestrado.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Física da UEM pela excelente formação concedida nos cursos de Mecânica Quântica, Eletrodinâmica e Mecânica Estatística.

Ao companheiro de grupo Eric Omori pelo auxílio com as simulações.

À secretária Mônica por esclarecer todas as minhas dúvidas sobre o mestrado.

Ao Campus Apucarana da UTFPR pelo suporte computacional.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O confinamento de cristais líquidos em estruturas esféricas causa distorções elásticas que resultam na presença de defeitos. De grande interesse são os defeitos que aparecem no estado fundamental desses sistemas. Neste trabalho, foram estudados sistemas de cristais líquidos confinados em geometrias esféricas (*shells*) através das simulações de Monte Carlo. As *shells* foram simuladas com ancoramento planar em ambas as superfícies, homeotrópico em ambas as superfícies e ancoramento híbrido, onde uma superfície é mantida com ancoramento homeotrópico e a outra com ancoramento planar. Simulamos *shells* com diferentes tamanhos de raio da gota interna para que pudéssemos estudar estruturas com diferentes espessuras. Adicionalmente, também fizemos simulações com a gota interna deslocada do centro para estudar os efeitos do deslocamento nas densidades de energias das *shells*. Para analisar os resultados foram utilizadas isosuperfícies e imagens com as configurações dos diretores na rede, além de gráficos para comparar as densidades de energia de cada configuração. Para realizar as simulações de Monte Carlo deste trabalho utilizou-se o MCLICS (*Monte Carlo LIquid Crystal Simulator*) o qual é um *software* desenvolvido pelo grupo, e permite estudar os efeitos do resfriamento térmico em cristais líquidos. Nossos resultados indicam a formação de estruturas e defeitos complexos dependendo dos tipos de ancoramento, tamanho da esfera central e do nível de quiralidade do sistema. Além disso, através do cálculo da energia elástica, pudemos estimar, do ponto de vista elástico, que a esfera central pode estar centralizada ou não, dependendo do tipo de ancoramento utilizado.

Palavras-chave: cristais líquidos; simulações de Monte Carlo; *shells*; defeitos topológicos.

ABSTRACT

The confinement of liquid crystals in spherical structures causes elastic distortions that result in the presence of defects. Of great interest are the defects that appear in the ground state of these systems. In this work, liquid crystal systems confined in spherical geometries (shells) were studied through Monte Carlo simulations. The shells were simulated with planar anchoring on both surfaces, homeotropic anchoring on both surfaces and hybrid anchoring, where one surface is maintained with homeotropic anchoring and the other with planar anchoring. We simulated shells with different inner droplet radius sizes so that we could study structures with different thicknesses. Additionally, we also performed simulations with the inner drop displaced from the center to study the effects of displacement on the energy densities of the shells. To analyze the results, we use iso-surfaces and images with the configurations of the directors in the mesh, in addition to graphs to compare the energy densities of each configuration. To carry out the Monte Carlo simulations in this work, MCLICS (Monte Carlo LIquid Crystal Simulator) was used, which is a software developed by the group and which allows studying the effects of thermal cooling on liquid crystals. Our results indicate the formation of complex structures and defects depending on the types of anchoring, size of the central sphere and the level of chirality of the system. Furthermore, by calculating the elastic energy, we were able to estimate, from the elastic point of view, that the central sphere may or may not be centralized, depending on the type of anchoring used.

Keywords: liquid crystals; Monte Carlo simulations; shells; topological defects.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Moléculas calamíticas representando arranjos moleculares de transições de fase para materiais que apresentam fase líquido-cristalina quando há variação na temperatura. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	4
2.2	Arranjos moleculares de diferentes mesofases dos cristais líquidos termotrópicos. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	5
2.3	Representação do passo p do cristal líquido colestérico. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	5
2.4	Representação esquemática da mesofase esméctica-C*. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	6
2.5	Representação das fórmulas estruturais dos cristais líquidos poliméricos. Em (a) tipo <i>Vinyl</i> . Em (b) tipo <i>Kevlar</i> . Em (c) <i>cadeia polipeptídica</i> . Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	7
2.6	Da esquerda para a direita: a fórmula química e em seguida a representação de uma uma molécula anfifílica, que possui um lado polar (cabeça) e outro apolar (cauda). Por último, está representada uma micela, que é formada por várias moléculas anfifílicas. Imagem adaptada da Ref. [3].	8
2.7	Esquema que mostra os vetores \vec{n} e \vec{a} para uma molécula calamítica. Figura elaborada pelo autor.	9
2.8	As três distorções de um cristal líquido uniaxial: (a) <i>Splay</i> , (b) <i>Twist</i> e (c) <i>Bend</i> . Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	15
2.9	Esquema que mostra as componentes paralela e perpendicular do campo elétrico em relação ao diretor \vec{n} , onde o vetor \vec{l} é o co-diretor. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	16
2.10	Esquema que mostra que, dependendo do tipo de cristal líquido, o campo elétrico pode induzir uma orientação paralela se $\epsilon_\alpha > 0$ (lado esquerdo) ou perpendicular se $\epsilon_\alpha < 0$ (lado direito) ao sentido do campo elétrico. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	18

2.11	Representação dos ancoramentos planar (à esquerda) e homeotrópico (à direita). Fonte: imagem elaborada pelo autor.	19
2.12	Representação esquemática de defeitos com carga inteira e semi-inteira nos cristais líquidos nemáticos. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	23
2.13	Ilustração das transformações topológicas sofridas por uma gota bipolar quando as condições de contorno são alteradas de planar para homeotrópica. Os esquemas mostram uma corte transversal da gota ao longo do plano que contém os dois <i>boojums</i> iniciais e o centro da esfera. A linha sólida refere-se à linha do defeito, que está sempre na superfície da esfera, enquanto as linhas pontilhadas referem-se ao campo diretor na gota. A configuração final é uma gota radial com um defeito tipo <i>hedgehog</i> no centro. Figura retirada da Ref. [24].	23
2.14	Representação esquemática das linhas de disclinação λ^m , τ^m e χ^m com diferentes cargas topológicas m . O diretor é representado pelos cilindros azuis e as esferas em vermelho representam regiões com baixos valores de parâmetro de ordem. O núcleo da disclinação χ é desenhado como uma linha preta. Imagem retirada da Ref. [27].	25
2.15	Variação da energia (a) e variação da magnetização (b) relação à temperatura pelo método de Monte Carlo para redes 4×4 , 8×8 , 16×16 e 32×32 . Fonte: Autor.	29
2.16	Variação da capacidade térmica (a) e variação a suscetibilidade magnética (b) relação à temperatura pelo método de Monte Carlo para redes 4×4 , 8×8 , 16×16 e 32×32 . Fonte: Autor.	29
3.1	Exemplo de uma <i>shell</i> com condições de contorno planares em ambas as superfícies. O Raio externo é $R = 25\mu m$ e a espessura é $h = 2.5\mu m$. Adaptada da Ref. [32].	32
3.2	Quando a ancoragem molecular é normal nas superfícies de confinamento interna e externa, a gota interna desempenha o papel de um <i>hedgehog</i> radial. Adaptada da Ref. [33].	32
3.3	Para condições de contorno planares e <i>shells</i> grossas, há a formação de uma estrutura bipolar (<i>shell</i> bipolar) com dois pares de defeitos $m = +1$. Do lado esquerdo uma <i>shell</i> com espessura homogênea e do lado direito um <i>shell</i> com a gota interna deslocada do centro. Figura do lado esquerdo retirada da Ref. [24] e a figura do lado direito retirada da Ref. [33].	33
3.4	Em (a) <i>shell</i> com quatro linhas de disclinação $m = +1/2$ abrangendo a espessura da <i>shell</i> . Em (b) <i>shell</i> com dois pares de <i>boojums</i> $m = +1$. Em (c) <i>shell</i> com um par de <i>boojums</i> $m = +1$ e duas linhas de disclinação $m = +1/2$. Adaptada da Ref. [33].	34

3.5	Ilustração da seção transversal de uma <i>shell</i> bipolar híbrida com um <i>hegdehog</i> meio hiperbólico e um <i>hegdehog</i> meio radial. Adaptada da Ref. [24].	35
3.6	Em (a), esquema mostrando uma vista lateral de uma <i>shell</i> . Em (b–f), são as configurações de defeitos que podem aparecer em <i>shell</i> colestéricas. Figura retirada da Ref. [26].	36
4.1	Figura esquerda: Representação esquemática de uma <i>shell</i> . As superfícies interna e externa estão destacadas em amarelo, enquanto cristal líquido confinado entre elas está representado em cinza. Figura direita: Mapa de cores com o arquivo input de uma <i>shell</i> . Aqui, os pontos em roxo representam o volume, pontos em azul a superfície interna, pontos em amarelo a superfície externa e a parte preta representa os pontos fora da simulação. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.	39
4.2	Isosuperfícies de uma gota nemática e <i>shells</i> nemáticas centradas. Em vermelho são regiões de defeitos topológicos. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	41
4.3	Gota e <i>shells</i> nemáticas com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies. Em (a) uma gota nemática com uma estrutura formada por dois <i>boojums</i> . Em (b) uma <i>shell</i> nemática com raio interno $a = 5$ que possui dois pares de <i>boojums</i> . Em (c) uma <i>shell</i> com raio interno $a = 7$ que possui dois <i>boojums</i> e duas linhas de disclinação $+1/2$. Em (d) uma <i>shell</i> nemática com raio interno $a = 15$ que possui quatro linhas de disclinação $+1/2$. A figura central é uma <i>snapshot</i> que mostra a configuração dos diretores em corte efetuado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto superior direito. No canto superior esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde) e n_z^2 (amarelo). As figuras na parte de inferior mostram as densidades de energia para um mesmo corte na região central da figura principal. Na figura o “ S ” designa as densidades de energias <i>Splay</i> e o “ B ” designa as densidades de energias <i>Bend</i> , nessa figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (distorção), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor	43
4.4	Energias <i>Splay</i> , <i>Bend</i> e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da <i>shell</i> com condições de contorno planar degenerado em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos.	44

- 4.5 Isosuperfícies de uma gota nemática e *shells* nemáticas centradas com condições de contorno homeotrópicas. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 0, 15, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 45
- 4.6 Em (a) uma gota nemática homeotrópica com um *hedgehog* fechado no centro. Em (b) uma *shell* que possui raio interno $a = 15$ e ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte realizado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto superior direito. No canto superior esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). As figuras na parte inferior mostram as densidades de energia para um mesmo corte na região central da figura principal. Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay* e o “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessa figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 45
- 4.7 Energias *Splay*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* com condições de contorno homotrópicas em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos. 46
- 4.8 Isosuperfícies de uma gota nemática e *shells* nemáticas centradas com condições de contorno planar degenerada na superfície interna e homeotrópica na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 5, 15, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 47

- 4.9 *Shell* nemática com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa, com raio interno $a = 15$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte efetuado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No canto esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energias *Twist* e o “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 47
- 4.10 Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna para vários tamanhos de raios internos da *shell* com condições de contorno planar na superfície interna e homeotrópica na superfície externa. 48
- 4.11 Isosuperfícies de uma gota nemática e *shells* nemáticas centradas com condições de contorno homeotrópica na superfície interna e planar degenerada na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 5, 10, 25$. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 49
- 4.12 Em (a) uma *shell* nemática com raio interno $a = 10$ e ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar degenerado na superfície externa. Em (b) uma *shell* nemática com raio interno $a = 25$ e ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar degenerado na superfície externa. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto superior direito. No canto superior esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). As figuras na parte de baixo mostram as densidades de energia para um mesmo corte na região central da figura principal. Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay* e o “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessa figuras as partes mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as ares mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 49
- 4.13 Energias *Splay*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna para vários tamanhos de raios internos da *shell* com condições de contorno homotrópica na superfície interna e planar na superfície externa. 50

- 4.14 Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do raio interno para *shells* nemáticas com condições de contorno PH, PP, HP, HH. 52
- 4.15 Isosuperfícies de uma gota e *shells* $N=1$ centradas com condições de contorno planares em ambas as superfícies. Em vermelho são regiões de defeitos topológicos. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 53
- 4.16 Gota e *shells* $N = 1$ com ancoramento planar em ambas as superfícies. Em (a) uma gota com uma estrutura formada por dois *boojums*. Em (b) uma *shell* com raio interno $a = 7$ que possui dois pares de *boojums*. Em (c) uma *shell* com raio interno $a = 15$ que possui dois *boojums* e duas linhas de disclinação. Em (d) uma *shell* com raio interno $a = 20$ que possui quatro linhas de disclinação. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte efetuado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que ficar no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessa figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia, já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 54
- 4.17 Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno planares em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos. 55
- 4.18 Isosuperfícies de *shells* $N = 1$ centradas com condições de contorno homeotrópicas. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 0, 15, 25$. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 56

- 4.19 Em (a) uma gota $N = 1$ homeotrópica com um *boojum* na região central. Em (b) uma *shell* $N = 1$ com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies e raio interno $a = 15$. Em (c) representação do deslocamento da esfera central em 25 unidades de uma *shell* homeotrópica com $a = 3$. Em (d) representação do deslocamento da esfera central em 25 unidades de uma *shell* homeotrópica com $a = 15$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 57
- 4.20 Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno homotrópicas em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos. 58
- 4.21 Isosuperfícies de *shells* $N = 1$ centradas com condições de contorno planar degenerada na superfície interna e homeotrópica na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 5, 10, 20, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 59
- 4.22 Em (a) uma *shell* $N = 1$ com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa e raio interno $a = 10$. Em (b) *shell* $N = 1$ com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa e raio interno $a = 30$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte realizado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 59

- 4.23 Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno planar na superfície interna e homeotrópico na superfície externa para vários tamanhos de raios internos. 60
- 4.24 Isosuperfícies de *shells* $N = 1$ centradas com condições de contorno homeotrópica na superfície interna e planar degenerada na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios internos são: $a = 5, 15, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor. 61
- 4.25 *Shell* $N = 1$ com ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa e raio interno $a = 15$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte realizado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 62
- 4.26 Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa para vários tamanhos de raios internos. 63
- 4.27 Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do raio interno para *shells* $N = 1$ com condições de contorno PH, PP, HP, HH. . . 64
- 4.28 Dois cortes em direções diferentes na parte central de uma *Shell* $N = 2$ com ancoramento planar na superfície interna e homeotrópico na superfície externa e raio interno $a = 7$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No canto esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 65

- 4.29 *Shell* $N = 2$ com ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa e raio interno $a = 10$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte efetuada na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No canto esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor 66
- A.1 *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 72
- A.2 *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 73
- A.3 *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 73
- A.4 *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 74
- A.5 *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 74

- A.6 *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 75
- A.7 *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento homeotrópico na superfície externa e planar degenerado na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 75
- A.8 *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. 76

LISTA DE ABREVIATURAS

GHRL: Gruhn-Hess-Romano-Luckhurst

LdG: Landau-de Gennes

LL: Lebwohl-Lasher

MCLICS: *Monte Carlo LIquid Crystal Simulator*

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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	CONCEITOS ELEMENTARES	3
2.1	O que é um cristal líquido?	3
2.2	Classificação dos cristais líquidos	4
2.2.1	Cristais líquidos termotrópicos	4
2.2.2	Cristais líquidos poliméricos	6
2.2.3	Cristais líquidos liotrópicos	7
2.3	Ordenamento das moléculas	8
2.4	Densidade de energia elástica de Frank	10
2.5	Interação com campo elétrico	16
2.6	Efeitos de superfície e energia de ancoramento	18
2.7	Modelo de Lebwohl-Lasher	20
2.8	Modelo GHRL	20
2.9	Defeitos topológicos em nemáticos e colestéricos	22
2.10	Simulações ou método de Monte Carlo	25
2.10.1	Algoritmo de Metropolis e o Modelo de <i>Ising</i>	26
3	CRISTAIS LÍQUIDOS CONFINADOS EM GEOMETRIAS ESFÉRICAS	30
3.1	Gotas de cristal líquido	30
3.2	<i>Shells</i>	31
3.2.1	<i>Shells</i> nemáticas	32
3.2.2	<i>Shells</i> colestéricas	35
4	SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO DE <i>SHELLS</i> NEMÁTICAS E COLESTÉRICAS	37
4.1	Detalhes computacionais	37

4.1.1	A geometria confinadora <i>shell</i>	38
4.2	A Simulação	39
4.3	<i>Shells</i> $N = 0$	40
4.4	<i>Shells</i> $N = 1$	51
4.5	<i>Shells</i> $N = 2$	64
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICES	72
A	<i>Shells</i> com a gota interna deslocada	72
A.1	<i>Shells</i> $N = 0$ deslocadas	72
A.2	<i>Shells</i> $N = 1$ deslocadas	74

INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos pertencem à classe da Matéria Condensada Mole e se destacam tanto por sua natureza fundamental, quanto pelos impactos devidos às suas aplicações na vida cotidiana. Muitas vezes parece ser algo paradoxal pensar em um material ser líquido e possuir aspectos de sólidos cristalinos ao mesmo tempo, mas é perfeitamente possível, como explicado no decorrer deste trabalho.

Provavelmente a aplicação mais conhecida dos cristais líquidos seja na sua utilização em *displays*, desenvolvidos no início da década de 1960. O físico-químico Richard Williams estudou os efeitos da aplicação de campos elétricos em cristais líquidos e a consequente alteração em sua opacidade, e seus experimentos foram a ponto de partida para o desenvolvimento do que hoje é chamado de LCD¹: um cristal líquido entre duas lâminas de vidro, cujas propriedades ópticas são alteradas por campo elétrico. A substância utilizada por Williams tinha um problema: só apresentava fase líquido-cristalina em temperaturas acima de 116 °C, o que era inviável comercialmente. Todo esse conhecimento foi utilizado por George Heilmeyer para desenvolver um *display* que substituísse as telas de televisões feitas de tubos catódicos. Heilmeyer conseguiu resolver o problema da temperatura, além de descobrir como alterar a exibição de cores no *display* de cristal líquido.

Na atualidade os cristais líquidos são utilizados em diversos aparelhos tecnológicos, como *smartphones*, computadores, calculadoras, relógios, dentre outros. Além das aplicações tecnológicas, os cristais líquidos são muito importantes para pesquisa básica, sendo que um dos principais focos de pesquisa está em entender o que acontece quando cristais líquidos são confinados em geometrias esféricas. Cristais líquidos confinados em geometrias esféricas têm sido amplamente estudados devido ao grande potencial de aplicação em lasers 3D, biossensores, dispositivos eletro-ópticos, entre outras aplicações. Para que essas aplicações possam se realizar, é necessário o entendimento completo do arranjo molecular nestas geometrias, em especial as *shells*² (duas esferas concêntricas preenchidas pelo material líquido cristalino), as quais são objetos de estudo deste trabalho.

¹Do inglês *Liquid Crystal Display*

²A palavra *shell* vem do inglês e significa casca ou concha.

Entretanto, ainda não foi bem estudado na literatura sobre a organização de alguns tipos de *shells*. Em especial, *shells* híbridas foram estudadas apenas uma vez, e ainda assim apenas para a fase nemática quando existe uma transição de superfície. Além disso, simulações computacionais (indispensáveis para se entender as estruturas formadas), sempre utilizam o método de Landau-de Gennes (LdG). Contudo, o grupo mostrou recentemente que a técnica de Monte Carlo pode ser melhor que a técnica de LdG para se encontrar estados estáveis em gotas nemáticas e nemáticas quirais. Dessa forma, temos por objetivos principais codificar, executar e caracterizar simulações em *shells* feitas com o método de Monte Carlo. As simulações realizadas nesta dissertação contam com *shells* com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies, planar em ambas as superfícies e as *shells* híbridas, aquelas em que uma superfície é mantida com ancoramento homeotrópico, enquanto a outra é mantida com ancoramento planar. Além disso, visando aprofundar o estudo sobre as *shells* com espessura não homogênea, também foram realizadas simulações com a gota interna deslocada do centro da *shell* com objetivo de analisar quais os efeitos desse deslocamento nas energias elásticas do material. Durante as simulações, o raio externo foi mantido fixo, mas usamos diferentes tamanhos de raios internos para que também pudéssemos estudar *shells* com diferentes espessuras. Como mencionado anteriormente, utilizou-se o método de Monte Carlo, que apresenta como vantagens necessitar de um poder computacional menor em comparação com outros tipos de simulações utilizadas para esse mesmo fim, além de gerar estados de equilíbrio sem um estado inicial conhecido.

Esta dissertação está assim organizada: o **capítulo 2** é um apanhado teórico, onde são abordados os principais conceitos, no que tange ao estudo dos cristais líquidos e o método de Monte Carlo, necessários para o desenvolvimento da dissertação; o **capítulo 3** é destinado ao entendimento do que é uma *shell* e a um estudo daquilo que já se tem publicado sobre o tema; no **capítulo 4** são apresentadas as simulações realizadas e uma discussão dos resultados obtidos por meio delas; o **capítulo 5** apresenta as considerações finais do trabalho. Por fim, temos as **referências** utilizadas na elaboração desta dissertação e o **apêndice A**, onde mostramos os casos de *shells* com a parte interna deslocada.

Capítulo 2

CONCEITOS ELEMENTARES

Neste capítulo faremos uma revisão bibliográfica a respeito dos cristais líquidos. O intuito é fornecer noções básicas sobre a física dos cristais líquidos importantes para o desenvolvimento da dissertação, abordando seus aspectos conceituais e teóricos.

2.1 O que é um cristal líquido?

À primeira vista, a ideia de um estado da matéria que é simultaneamente líquido e cristalino, parece absurda. O termo **cristal líquido** é assim usado para definir um estado intermediário da matéria entre um estado sólido cristalino e um estado líquido isotrópico [1].

Em um sólido cristalino, seus constituintes mais básicos, átomos e moléculas, possuem posição espacial bem definida. Nesse caso, os constituintes básicos apresentam algum tipo de ordem de longo alcance, como ordem posicional. No caso dos líquidos isotrópicos a situação é inversa, os seus constituintes mais básicos não possuem ordem de longo alcance. Além disso, por serem isotrópicos, suas propriedades são as mesmas em qualquer direção do espaço. Dessa forma, os cristais líquidos devem possuir propriedades típicas de um líquido, como, por exemplo, a capacidade de fluir (fluidéz), e também devem possuir certas propriedades dos sólidos cristalinos, como um arranjo molecular com ordem de longo alcance em uma ou mais direções do espaço, além de propriedades anisotrópicas¹, como ópticas, elétricas e magnéticas [1, 2].

Conforme as moléculas estão arranjadas, ou a sua simetria, os cristais líquidos podem ser subdivididos em várias mesofases, vistas a seguir.

¹Anisotropia quer dizer que, para uma determinada substância ou meio, as suas características mudam para diferentes orientações.

2.2 Classificação dos cristais líquidos

Os cristais líquidos são, basicamente, divididos em três grandes grupos: termotrópicos, liotrópicos e poliméricos [3]. Como neste trabalho estamos interessados em cristais líquidos termotrópicos, a abordagem aos liotrópicos e aos poliméricos será mais concisa.

2.2.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são comumente representados como “bastões rígidos”, Figura 2.1, que interagem entre si para formarem estruturas ordenadas distintas em função da variação da temperatura; moléculas que possuem a forma de bastão são chamadas de moléculas **calamíticas** [3, 4]. Os cristais líquidos termotrópicos possuem várias subclassificações conforme a mesofase do material, as principais são: nemática, colestérica e esmética [3]. Os arranjos com as principais mesofases estão representados na Figura 2.2.

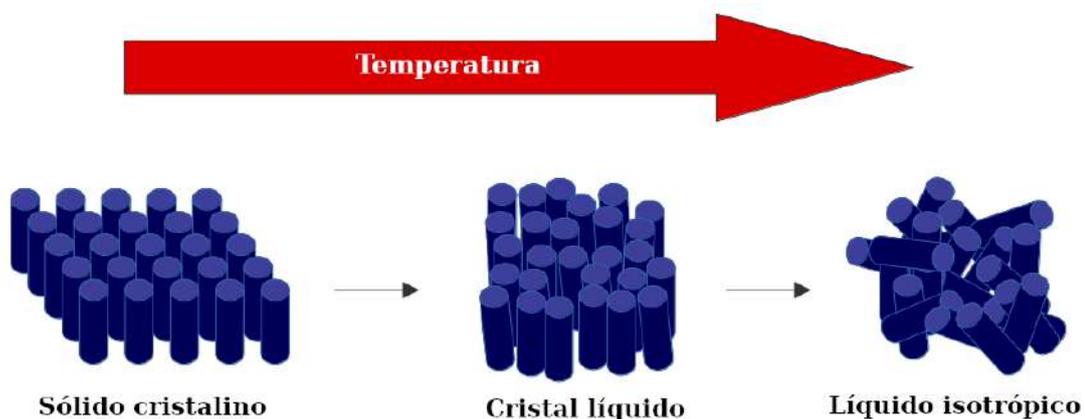


Figura 2.1: Moléculas calamíticas representando arranjos moleculares de transições de fase para materiais que apresentam fase líquido-cristalina quando há variação na temperatura. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Na mesofase **nemática** as moléculas do cristal líquido estão alinhadas em uma direção preferencial definida por um vetor unitário \vec{n} , chamado de eixo diretor ou simplesmente de diretor. As moléculas possuem uma ordem orientacional de longo alcance (eixos longos moleculares alinhados ao longo de uma direção preferencial), logo não existe correlação entre os centros de massa das moléculas, ou seja, nos nemáticos, não há ordem posicional. Devido à simetria do diretor, nos nemáticos as propriedades físicas são as mesmas para sentidos opostos do espaço, ou seja, as propriedades são as mesmas para \vec{n} e $-\vec{n}$ [1, 3, 5].

Os **colestéricos**, também chamados de nemáticos quirais, são uma variação da fase nemática. Assim como nos nemáticos, nos colestéricos as moléculas possuem uma orientação preferencial definida pelo diretor, entretanto, estes se diferenciam dos nemáticos pela forma helicoidal como as moléculas são montadas. Nos colestéricos, o diretor sofre uma

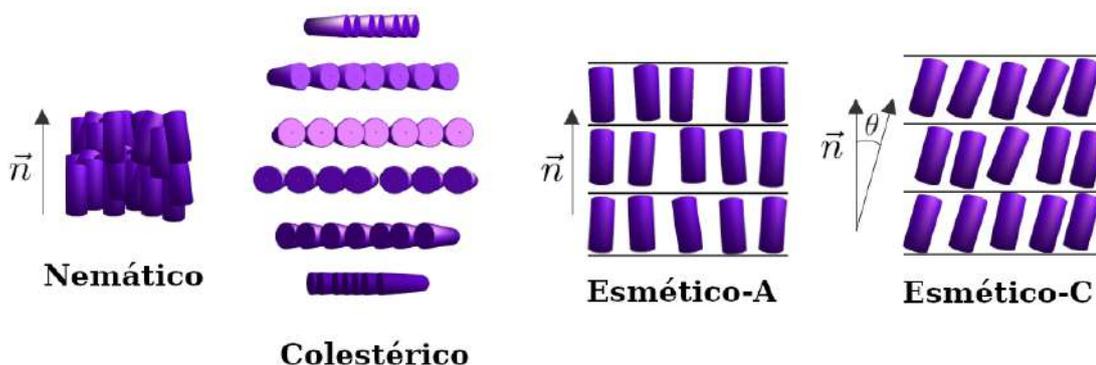


Figura 2.2: Arranjos moleculares de diferentes mesofases dos cristais líquidos termotrópicos. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

leve torção entre dois planos moleculares adjacentes para formar a estrutura helicoidal. Esta propriedade está relacionada à adição de agentes quirais aos constituintes nemáticos (chamado de *host*) durante a fabricação do cristal líquido. A distância necessária para ocorrer um giro completo é definida como o passo p do colestérico (Figura 2.3). O passo da hélice é bastante sensível à temperatura, campos elétricos, campos magnéticos, fluxo e composição química, além de ser possível de fabricá-lo com comprimento próximo ao do comprimento de onda da luz visível. Assim, devido ao índice de refração variável no espaço, os colestéricos podem possuir propriedades ópticas únicas, como *bandgaps* fotônicos [1, 3, 6].

Os cristais líquidos **esméticos**, possuem ordem posicional, ou seja, suas moléculas são dispostas em camadas. Os cristais líquidos esméticos podem ter várias classificações conforme a organização molecular, a saber, as três principais são: **esmético-A**, **esmético-C** e **esmético-C*** [3].

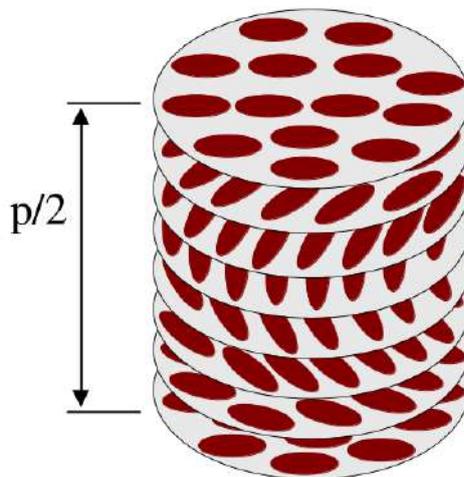


Figura 2.3: Representação do passo p do cristal líquido colestérico. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Nos esméticos-A, as moléculas estão dispostas de forma aleatória dentro de cada camada, sendo que a correlação posicional existe apenas de uma camada para outra, e as moléculas estão todas alinhadas em uma direção preferencial perpendicular ao plano da camada em que estão situadas [3].

Na fase esmética-C, as moléculas já não são perpendiculares ao plano da camada; em vez disso, as moléculas possuem o seu eixo longo inclinado em relação à normal ao plano da camada, dando a essa fase uma simetria biaxial [3].

Nos esméticos-C* as moléculas também são inclinadas em relação à normal, no entanto, o diretor realiza um movimento de precessão em torno da normal ao plano em camadas sucessivas do cristal líquido, como está representado na Figura 2.4. Este caso é análogo ao que acontece nos colestéricos e se deve a introdução de agentes quirais nos cristais líquidos esméticos-C [3].

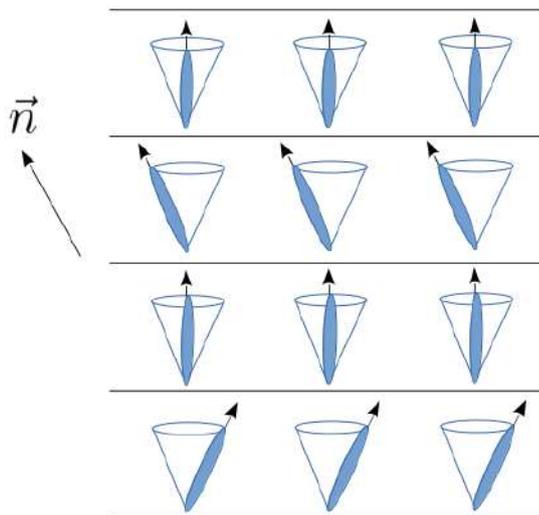


Figura 2.4: Representação esquemática da mesofase esmética-C*. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

2.2.2 Cristais líquidos poliméricos

Os cristais líquidos poliméricos são constituídos basicamente por monômeros, ou seja, pequenas moléculas ligadas umas às outras que se repetem e formam uma molécula maior. Considerando o arranjo molecular e o grau de flexibilidade, os cristais líquidos poliméricos são divididos em três tipos: o tipo *Vynil* é o mais flexível, e a sua fórmula estrutural está representada na Figura 2.5(a). O tipo *Dupont Kevlar* é um grupo intermediário e é semi-flexível, representado na Figura 2.5(b). Os menos flexíveis são os que possuem uma *cadeia polipeptídica*², representada na Figura 2.5(c). Os cristais líquidos poliméricos são úteis principalmente para aplicações ópticas, como, por exemplo, em mostradores ópticos [3, 6].

²Cadeia formada pela junção de vários aminoácidos

estrutura com a parte apolar voltada para dentro dessa estrutura e a parte polar para fora, como representado na Figura 2.6. Estes aglomerados são chamados de micelas [3]. O principal interesse em cristais líquidos liotrópicos está ligado à biologia, por existirem muitas características semelhantes às encontradas em organelas celulares [3, 5].

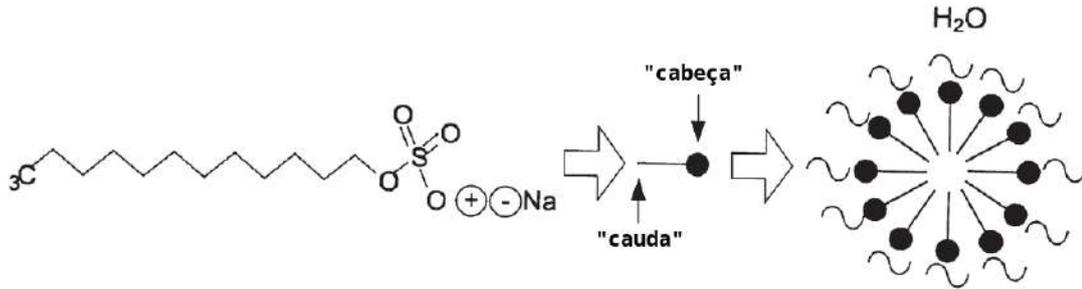


Figura 2.6: Da esquerda para a direita: a fórmula química e em seguida a representação de uma molécula anfifílica, que possui um lado polar (cabeça) e outro apolar (cauda). Por último, está representada uma micela, que é formada por várias moléculas anfifílicas. Imagem adaptada da Ref. [3].

2.3 Ordenamento das moléculas

De uma forma geral, podemos diferenciar uma fase líquido cristalina da fase isotrópica pelo seu grau de ordenamento. Por exemplo, a fase nemática possui uma simetria menor que a líquida isotrópica (que ocorre em altas temperaturas), e, conseqüentemente, dizemos que a fase nemática é mais ordenada. De forma mais quantitativa, podemos definir um valor de **parâmetro de ordem** para medir o grau de ordenamento das moléculas em cada fase [2, 3, 7]. Para construir esse parâmetro de ordem, usaremos o seguinte esquema ilustrado na Figura 2.7: Seja um vetor paralelo ao eixo longo de uma molécula calamítica, chamado de vetor \vec{a} , cuja direção pode ser especificada pelos ângulos polar e azimutal, θ e ϕ , respectivamente. Fazemos a orientação do vetor diretor \vec{n} coincidir com o eixo z . Podemos introduzir uma função de distribuição $f(\theta, \phi)$ que diz a probabilidade que \vec{a} , com orientação dada por θ e ϕ , seja encontrado em um certo ângulo sólido $d\Omega$. Na fase nemática, a orientação molecular não depende do ângulo azimutal ϕ pois a fase nemática é uniaxial, e assim, podemos escrever a função de distribuição somente em função de θ , ou seja, $f(\theta, \phi) = f(\theta)$.

Um possível candidato a parâmetro de ordem seria a média da projeção de \vec{a} sobre \vec{n} , ou seja, $\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})\rangle$. Assim, pode ser calculada da seguinte forma:

$$\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})\rangle = \langle(\cos \theta)\rangle = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta}. \quad (2.1)$$

No caso isotrópico, a expressão acima possui valor nulo, pois a função de distribuição

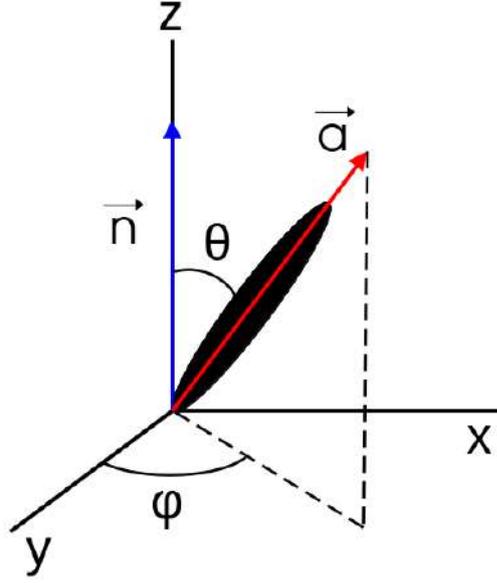


Figura 2.7: Esquema que mostra os vetores \vec{n} e \vec{a} para uma molécula calamítica. Figura elaborada pelo autor.

$f(\theta)$ é constante e a expressão vai a zero. Contudo, no caso nemático, $\langle(\cos \theta)\rangle = 0$, pois temos a mesma probabilidade de encontrar a molécula em θ e em $\theta - \pi$. Assim, $\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})\rangle$ não é apropriado para escrever o nosso parâmetro de ordem. O que se faz então é utilizar $\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})^2\rangle$. Essa quantidade mede a dispersão molecular em relação à orientação média das moléculas. Em uma fase perfeitamente ordenada, todas as moléculas apontam na direção de \vec{n} , e, portanto, $\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})^2\rangle = 1$. Para a fase isotrópica temos:

$$\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})^2\rangle = \langle(\cos \theta)^2\rangle = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta} = \frac{1}{3}. \quad (2.2)$$

Assim, embora $\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})^2\rangle$ não seja nulo na fase isotrópica, pode ser utilizado para definir o parâmetro de ordem S , tal que

$$S = \frac{1}{2}(3\langle(\cos \theta)^2\rangle - 1) = \langle P_2(\cos \theta)\rangle, \quad (2.3)$$

onde $P_2(\cos \theta)$ é o segundo polinômio de Legendre e o valor S é chamado de parâmetro de ordem escalar ou parâmetro de ordem microscópico. Na fase isotrópica S tem valor 0, e na fase perfeitamente ordenada S tem valor igual a 1. Além disso, S não depende do sentido das moléculas, ou seja, $S(\vec{a}) = S(-\vec{a})$. Também é possível construir um parâmetro de ordem mais geral, que considere todas as simetrias possíveis para os cristais líquidos uniaxiais, este é o chamado parâmetro de ordem tensorial ou macroscópico [2, 7], dado por

$$Q_{ij} = \frac{1}{2}S(3n_i n_j - \delta_{ij}), \quad (2.4)$$

onde n_i e n_j são, respectivamente, a i -ésima e a j -ésima componentes do diretor e δ_{ij} é

a Delta de Kronecker. Esse tensor, que é simétrico e possui traço nulo, descreve todas as simetrias nemáticas. Com essa formulação, o parâmetro de ordem uniaxial, S é dado pelo maior autovalor do tensor Q , com \vec{n} sendo o autovetor correspondente.

2.4 Densidade de energia elástica de Frank

Quando um *stress* é exercido em uma amostra líquido cristalina, observam-se dois tipos de comportamento: o primeiro ocorre quando este *stress* não altera a orientação molecular, e resulta no material fluir. Quando o *stress* altera a orientação, uma força elástica é observada, a fim de restaurar a orientação inicial. O alinhamento dos objetos anisotrópicos no cristal líquido não é uniforme, de modo que esses materiais apresentam variações na ordem molecular. Mas, em geral, essas variações ocorrem para dimensões muito maiores do que as dimensões moleculares e, portanto, a energia de interação molecular é grande quando comparada com a energia por molécula envolvida na distorção do nemático. Desse modo, é conveniente utilizar uma teoria contínua, desprezando a estrutura em escala microscópica. Para isso, suporemos que o parâmetro de ordem escalar é constante no espaço e que a densidade de energia pode ser escrita em termos das primeiras derivadas espaciais do diretor para um cristal líquido nemático. Caso o diretor \vec{n} seja independente da posição, o meio não possui distorções e a energia elástica do cristal líquido é nula [8]. Se consideramos agora que o diretor \vec{n} muda com a posição, tal que $\vec{n} = \vec{n}(\vec{r})$, o cristal líquido possui uma densidade de energia elástica chamada de f . Consideremos então que as distorções espaciais no cristal líquido ocorrem devido às variações espaciais do vetor diretor. Assim, se as derivadas [8]

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \quad (2.5)$$

diferirem de zero (os índices i e j representam as componentes cartesianas), o meio possui distorções. Aqui consideremos que as primeiras derivadas de \vec{n} são suficientes para descrever as distorções, dessa maneira:

$$f = f(n_{i,j}). \quad (2.6)$$

Se as primeiras derivadas de \vec{n} são pequenas (se comparadas às dimensões moleculares), é possível expandir f em uma série de potências de $n_{i,j}$. Da Eq. (2.6), nós então temos:

$$\begin{aligned} f &= f_0 + f_1 + f_2 + \dots \\ f &= f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right) n_{i,j} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right) n_{i,j} n_{k,l} + \dots \\ f &= L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde realizamos a expansão até a segunda ordem. Utilizamos aqui a convenção da soma-tória de Einstein para índices repetidos³. Os tensores L_{ij} e K_{ijkl} são definidos como

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad \text{e} \quad K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0, \quad (2.8)$$

onde o subscrito 0 indica que as derivadas são calculadas com respeito ao estado não distorcido (ou estado de referência do sistema). Os tensores L_{ij} e K_{ijkl} podem ser decompostos levando-se em conta os elementos de simetria que caracterizam o sistema, isto é, o diretor \vec{n} , a delta de Kronecker⁴ δ_{ij} e o tensor de Levi-Citiva⁵ ϵ_{ijk} . Dessa forma, podemos considerar que o tensor L_{ij} pode ser escrito como

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \epsilon_{ijk}, \quad (2.9)$$

onde L_i ($i = 1, 2, 3$) são escalares não conhecidos. Note que ao substituir esse resultado na Eq. (2.7) o primeiro e o segundo termos violam a condição de indistinguibilidade entre os estados ($f(\vec{n}) = f(-\vec{n})$), portanto impomos que $L_1 = L_2 = 0$. Assim, o termo que sobra é chamado de termo quiral:

$$f_{\text{quiral}} = L_{ij} n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -L(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}). \quad (2.10)$$

O índice 3 foi retirado de L e $n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}$. Esse termo corresponde a uma rotação intrínseca dos cristais líquidos colestéricos e é nulo para os nemáticos.

O tensor K_{ijkl} é escrito em termos da Delta de Kronecker [8]:

$$\begin{aligned} K_{ijkl} = & k_1 n_i n_j n_k n_l + k_2' n_i n_j \delta_{kl} + k_2'' n_k n_l \delta_{ij} + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + k_4' n_i n_l \delta_{jk} + k_4'' n_j n_k \delta_{il} \\ & + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Porém, como $K_{ijkl} = K_{klij}$, alguns termos marcados como ($'$) e ($''$) dão as mesmas contribuições. Rearranjando esses termos, nós ficamos com

$$\begin{aligned} K_{ijkl} = & k_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ & + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

³Na notação de Einstein os índices repetidos já indicam que estão sendo somados, omitimos, assim, o símbolo de somatório \sum_i . Na soma de Einstein, por exemplo, $\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 L_{ij} n_{i,j} = L_{ij} n_{i,j}$.

⁴ $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j, \\ 0, & \text{se } i \neq j. \end{cases}$

⁵ $\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1, & \text{se } (i, j, k) = (1, 2, 3), (3, 1, 2) \text{ ou } (2, 3, 1), \\ -1, & \text{se } (i, j, k) = (3, 2, 1), (1, 3, 2) \text{ ou } (2, 1, 3), \\ 0, & \text{se pelo menos dois índices forem iguais.} \end{cases}$

Assim, ao substituir esse resultado na expressão para a densidade de energia f , temos:

$$\begin{aligned}
f = & \frac{1}{2} [k_1 n_i n_j n_k n_l n_{i,j} n_{k,l} + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) n_{i,j} n_{k,l} + k_3 n_i n_k \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} \\
& + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) n_{i,j} n_{k,l} + k_5 n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} \\
& + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l}].
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Em princípio, K_{ijkl} é caracterizado por oito números. Porém, Sabendo que $n_i n_i = 1$, é possível usar a propriedade

$$n_i n_{i,j} = n_i \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \frac{\partial (n_i n_i)}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \frac{\partial (1)}{\partial x_j} = 0, \tag{2.14}$$

para deduzir que os termos de k_1 , k_2 , k_3 , k_4 não contribuem para a densidade de energia elástica, de forma que f pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
f = & \frac{1}{2} [k_5 n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} \\
& + k_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l}].
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Usaremos as propriedades da Delta de Kronecker para reescrever o termo de k_6 :

$$\begin{aligned}
\delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= n_{i,i} n_{j,j} \\
\delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= (\nabla \cdot \vec{n})(\nabla \cdot \vec{n}) \\
\delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} &= (\nabla \cdot \vec{n})^2.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Agora, seja $\vec{b} = \nabla \times \vec{n}$, o termo de k_5 pode ser escrito usando $b_k = \epsilon_{klm} n_{m,l}$ e a propriedade do tensor de Levi-Civita $\epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}$, de forma que

$$\begin{aligned}
(\vec{n} \times \vec{b})_i &= \epsilon_{ijk} n_j \epsilon_{klm} n_{m,l} \\
(\vec{n} \times \vec{b})_i &= (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) n_j n_{m,l} \\
(\vec{n} \times \vec{b})_i &= n_j n_{j,i} - n_j n_{i,j} \\
(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})_i &= -n_j n_{i,j},
\end{aligned} \tag{2.17}$$

ou melhor

$$(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 = n_j n_{i,j} n_i n_{i,l}. \tag{2.18}$$

Fazendo $\delta_{ik} n_{k,l} = n_{i,l}$, finalmente

$$n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2. \tag{2.19}$$

Além disso, o termo de k_7 pode reescrito fazendo $\delta_{ik}\delta_{jl}n_{i,j}n_{k,l} = n_{k,j}n_{k,j}$ e, analogamente, o termo de k_8 se torna $\delta_{il}\delta_{jk}n_{i,j}n_{k,l} = n_{l,j}n_{j,l}$. Então, a contribuição quadrática na primeira derivada para a energia elástica é

$$f = \frac{1}{2}[k_5(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 + k_6(\nabla \cdot \vec{n})^2 + k_7n_{k,j}n_{k,j} + k_8n_{l,j}n_{j,l}]. \quad (2.20)$$

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

$$\begin{aligned} (\nabla \times \vec{n})^2 &= \epsilon_{nij}n_{i,j}\epsilon_{nlk}n_{l,k} \\ (\nabla \times \vec{n})^2 &= (\delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl})n_{i,j}n_{l,k} \\ (\nabla \times \vec{n})^2 &= \delta_{il}\delta_{jk}n_{i,j}n_{l,k} - n_{j,k}n_{k,j}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Dessa forma,

$$\delta_{il}\delta_{jk}n_{i,j}n_{l,k} - n_{j,k}n_{k,j} = (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2, \quad (2.22)$$

que pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \delta_{ik}\delta_{jl}n_{i,j}n_{k,l} &= n_{k,j}n_{j,k} + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \\ n_{k,j}n_{k,j} &= n_{k,j}n_{j,k} + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Além disso, tomando o divergente de $\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} = n_jn_{i,i}$ somado com $\vec{n} \times \nabla \times \vec{n} = -n_jn_{i,j}$, obtemos

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) &= n_{j,j}n_{i,i} + n_jn_{i,ij} - n_{j,i}n_{i,j} - n_jn_{i,ij} \\ \nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) &= n_{j,j}n_{i,i} - n_{j,i}n_{i,j}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

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

$$(\nabla \cdot \vec{n})^2 - \nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) = n_{j,i}n_{i,j}, \quad (2.25)$$

ou ainda como $n_{j,i} = \delta_{il}\delta_{jk}n_{k,l}$, temos:

$$\begin{aligned} \delta_{il}\delta_{jk}n_{i,j}n_{k,l} &= (\nabla \cdot \vec{n})^2 - \nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}) \\ n_{l,j}n_{j,l} &= (\nabla \cdot \vec{n})^2 - \nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Pronto, agora temos todos os termos de que precisamos, de forma que a Eq. (2.20)

pode ser escrita como

$$f = \frac{1}{2}(k_6 + k_7 + k_8)(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}k_7(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}(k_5 + k_7)(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - (k_7 + k_8)\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}). \quad (2.27)$$

Usualmente, definimos as constantes da seguinte forma:

$$\begin{aligned} k_6 + k_7 + k_8 &= K_{11}, \\ k_7 &= K_{22}, \\ k_5 + k_7 &= K_{33}, \\ k_8 &= K_{24}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Substituindo as constantes, tem-se

$$f_{Frank} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \nabla \times \vec{n}). \quad (2.29)$$

A Eq. (2.31) é a expressão da densidade de energia para distorções em cristais líquidos nemáticos, também é chamada de energia livre de Frank [9]. A constante K_{11} está associada a deformações elásticas tipo *Splay* (divergência), K_{22} as deformações tipo *Twist* (torção) e K_{33} as deformações tipo *Bend* (flexão). Note que o último termo, chamado de *Saddle-Splay*, se trata do divergente de um vetor. Pelo teorema da divergência,

$$\int_V \nabla \cdot \vec{B} dV = \oint_S \vec{B} \cdot d\vec{S}, \quad (2.30)$$

onde \vec{B} é um vetor qualquer, esse termo dá apenas uma contribuição de superfície. Durante a execução deste trabalho, o termo de superfície foi incorporado no termo de energia de interação da superfície, discutido na Seção 2.6. Dessa forma, a expressão de Frank para a densidade de energia em cristais líquidos nemáticos se torna:

$$f_{Frank} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2. \quad (2.31)$$

A energia livre e as constantes K_{11} , K_{22} e K_{33} são sempre positivas, caso contrário o estado sem distorções não seria o estado de menor energia, por ser sempre possível ter distorções que sejam puramente *Splay*, *Twist* ou *Bend*. A ordem de grandeza dessas constantes elásticas pode ser estimada tomando

$$K_{ii} = \frac{U}{a}, \quad (2.32)$$

onde $i = 1, 2, 3$. $U \sim k_b T$ é a energia de interação entre as moléculas e a é dimensão molecular. A temperatura na qual as moléculas se dissociam é $T \sim 10^3 K$ e a constante de Boltzmann $k_b \sim 10^{-23} J/K$, logo a energia é $U \sim 10^{-20} J$. A dimensão molecular é $a \sim 2 \times 10^{-9} m$. Dessa forma,

$$K_{ii} \sim \frac{10^{-20}}{2 \times 10^{-9}} \sim 5 \times 10^{-12} N. \quad (2.33)$$

Vale ressaltar que, de uma forma geral, as distorções do tipo *Bend* são as que causam maior aumento no valor da energia livre. Além disso, a magnitude da energia por molécula das distorções é muito menor que a energia de interação entre as moléculas, ou seja, as distorções não modificam significativamente o parâmetro de ordem [10]. Para melhor visualização, a Figura 2.8 mostra as três distorções, *Splay*, *Twist* e *Bend* encontradas em um meio nemático.

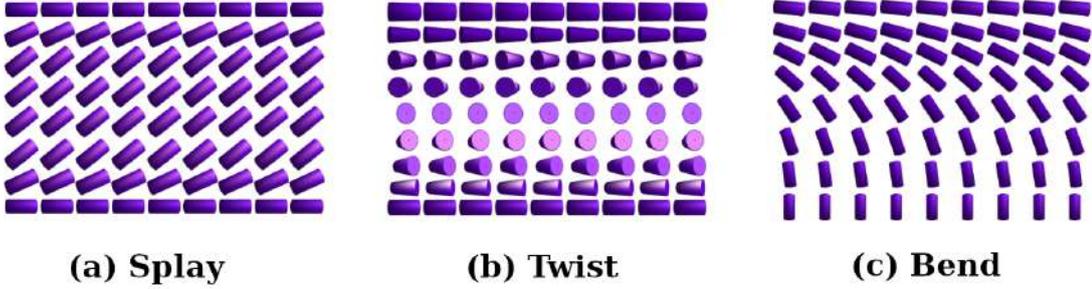


Figura 2.8: As três distorções de um cristal líquido uniaxial: (a) *Splay*, (b) *Twist* e (c) *Bend*. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

A densidade de energia para os cristais líquidos colestéricos é semelhante ao caso nemático, a diferença é que, para contemplar a torção natural do diretor, o termo quiral não pode ser desconsiderado. Assim, a Eq. (2.31) é escrita como

$$f_{quiral} = f_0 - L(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}) + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2. \quad (2.34)$$

Fazendo $f'_0 = f_0 - K_{22}q_0/2 = 0$, onde $q_0 = L/K_{22}$, temos

$$f_{quiral} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2, \quad (2.35)$$

onde o passo p do cristal líquido colestérico pode ser relacionado ao vetor de onda q_0 por meio de $p = 2\pi/q_0$. Assim, no estado fundamental do sistema, o termo de L é exigido para que o mínimo de energia favoreça a formação da torção natural do diretor da fase colestérica.

2.5 Interação com campo elétrico

Quando um campo elétrico é aplicado em uma amostra de cristal líquido, diferentes efeitos são observados. O campo elétrico aplicado cria uma separação das cargas, formando um dipolo elétrico induzido. Dependendo da maneira com que os dipolos elétricos foram induzidos, eles podem se alinhar paralela ou perpendicularmente ao campo externo aplicado, produzindo uma polarização \vec{P} , o qual é o momento total por unidade de volume. Para campo elétricos de baixa intensidade, a polarização é escrita como [11]

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (2.36)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e χ é a suscetibilidade elétrica do meio. Para cristais líquidos uniaxiais existem dois valores de suscetibilidade elétrica: χ_{\parallel} paralela ao diretor e χ_{\perp} perpendicular ao diretor. Assim, χ é um tensor. A polarização pode ser escrita em termos das componentes paralela e perpendicular de campo elétrico. A Figura 2.9 mostra um esquema com as orientações das componentes do campo elétrico em relação ao diretor \vec{n} , onde o vetor \vec{l} é o co-diretor. Note que a componente paralela do campo pode ser escrita como $\vec{E}_{\parallel} = (\vec{n} \cdot \vec{E})\vec{n}$ e a componente perpendicular é escrita como $\vec{E}_{\perp} = \vec{E} - \vec{E}_{\parallel}$ ou $\vec{E}_{\perp} = \vec{E} - (\vec{n} \cdot \vec{E})\vec{n}$. Assim, a polarização é

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \epsilon_0 \chi_{\perp} \vec{E}_{\perp} + \epsilon_0 \chi_{\parallel} \vec{E}_{\parallel} \\ \vec{P} &= \epsilon_0 \chi_{\perp} \vec{E} + \epsilon_0 (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

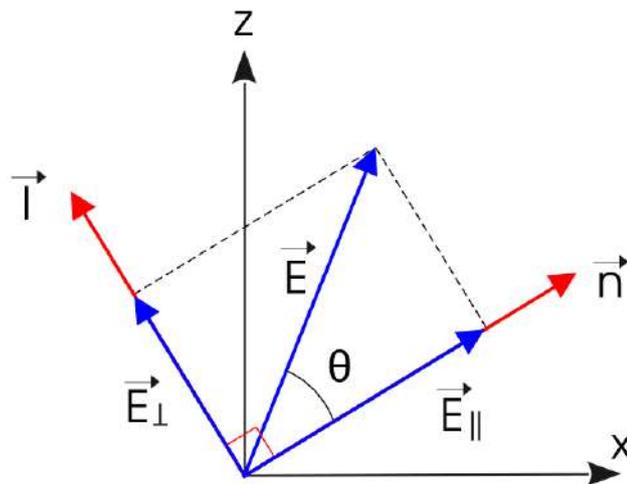


Figura 2.9: Esquema que mostra as componentes paralela e perpendicular do campo elétrico em relação ao diretor \vec{n} , onde o vetor \vec{l} é o co-diretor. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Analogamente à suscetibilidade elétrica, existe uma componente paralela $\epsilon_{\parallel} = (1 + \chi_{\parallel})$ e perpendicular $\epsilon_{\perp} = (1 + \chi_{\perp})$ da constante dielétrica em relação ao diretor.

Como resultado de uma polarização no material, temos o surgimento do vetor deslocamento elétrico dado por $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$. Substituindo a polarização encontrada na Eq. (2.37) no deslocamento elétrico, temos que

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_{\perp} \vec{E} + \epsilon_0 \epsilon_{\alpha} (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n}, \quad (2.38)$$

onde o termo $\epsilon_{\alpha} = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ é a anisotropia dielétrica.

A interação com o campo elétrico gera um termo de energia que deve ser somado com as interações elásticas do cristal líquido [3, 12, 13]. O termo de energia gerado pela interação com o campo elétrico é dado por

$$f_e = - \int_0^{\vec{E}} \vec{D} \cdot d\vec{E}' = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\perp} E^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\alpha} (\vec{n} \cdot \vec{E})^2. \quad (2.39)$$

Como o primeiro termo não depende do diretor, ele será desprezado. Assim, desconsiderando esse termo, ficamos com

$$f_e = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\alpha} (\vec{n} \cdot \vec{E})^2. \quad (2.40)$$

Observe que quando $\epsilon_{\alpha} > 0$, f_e tem valor mínimo se \vec{n} e \vec{E} são paralelos. Para $\epsilon_{\alpha} < 0$, f_e tem valor mínimo se \vec{n} e o campo elétrico \vec{E} são perpendiculares. Em geral, quando $\epsilon_{\alpha} > 0$ o diretor tende a se alinhar na direção do campo elétrico, como mostrado no lado esquerdo da Figura 2.10. Quando $\epsilon_{\alpha} < 0$ o diretor tende a se alinhar perpendicular ao campo elétrico, como visto no lado direito da Figura 2.10. Assim, a densidade de energia total em uma amostra de cristal líquido sujeita à ação de um campo elétrico externo é dada pela soma da energia livre de Frank mais o termo de campo elétrico, ou seja, $f = f_{Frank} + f_e$, de modo que a expressão final é escrita como

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\alpha} (\vec{n} \cdot \vec{E})^2. \quad (2.41)$$

Além dos campos elétricos, os campos magnéticos também podem interagir e induzir uma orientação nas moléculas dos cristais líquidos. Entretanto, a maioria dos cristais líquidos são diamagnéticos e respondem fracamente aos campos magnéticos aplicados [12].

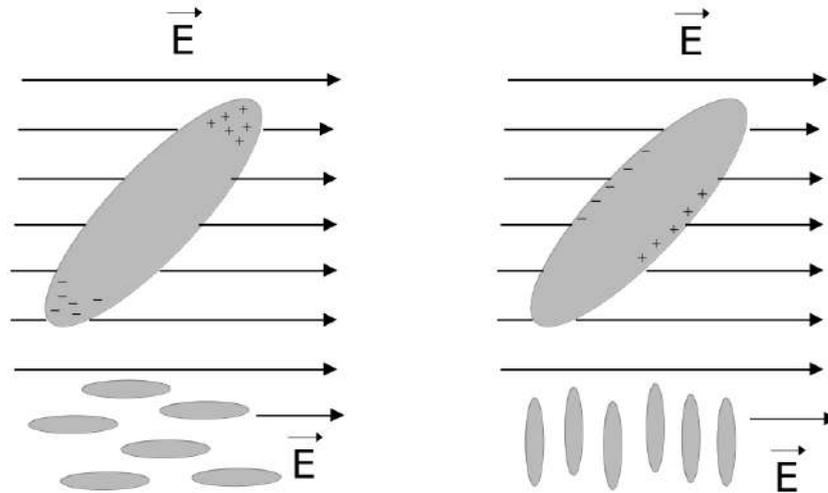


Figura 2.10: Esquema que mostra que, dependendo do tipo de cristal líquido, o campo elétrico pode induzir uma orientação paralela se $\epsilon_\alpha > 0$ (lado esquerdo) ou perpendicular se $\epsilon_\alpha < 0$ (lado direito) ao sentido do campo elétrico. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

2.6 Efeitos de superfície e energia de ancoramento

Ao considerar uma amostra de cristal líquido em contato com outro material, uma superfície é então formada na região onde o contato ocorre. As propriedades no volume do cristal líquido dependem fortemente das estruturas moleculares e das interações moleculares. Por outro lado, as propriedades na superfície dependem, para além daquelas de volume, das interações entre o cristal líquido e a superfície [14].

Quando um cristal líquido é limitado por uma superfície criada pelo contato com outra fase (sólido, líquido, gasoso) a orientação pode mudar drasticamente devido às interações físicas e químicas do sistema. A ancoragem pode ser definida como um fenômeno de reorientação de um cristal líquido por uma superfície. A superfície impõe uma direção de alinhamento preferencial, chamada de direção de ancoramento ou de eixo-fácil. O eixo-fácil é então a direção de orientação espontânea de \vec{n} na superfície, com a ausência de torques externos [14].

Devido à mudança na orientação das moléculas do cristal líquido na interação com a superfície, surge um termo de energia. Basta lembrar que a energia está diretamente relacionada com a orientação do diretor do cristal líquido em determinadas regiões. Assim, além da distorção no volume contribuindo para a densidade de energia, deve existir outro de superfície por conta do ancoramento [14].

A expressão mais conhecida e utilizada para descrever a contribuição energética da superfície para a densidade de energia livre foi proposta por A. Rapini e M. Papoular em 1969 [14]. O termo de energia é dado por:

$$f_s = -\frac{1}{2}W(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2, \quad (2.42)$$

onde \vec{n}_0 é a direção do eixo-fácil, W é a intensidade do ancoramento, tem dimensão de energia por unidade de área e pode ser interpretado fisicamente como o trabalho necessário para rotacionar o diretor do eixo fácil para um eixo dado por \vec{n} . Com a contribuição devida à energia de ancoramento, podemos escrever a energia livre total somando as contribuições no volume e na superfície, tal que

$$F = \iiint (f_{Frank} + f_e)dV + \iint f_s dA, \quad (2.43)$$

onde f_{Frank} é a energia elástica, f_e é a energia devido à ação de um campo externo e f_s é o termo de energia devido ao ancoramento da superfície. Além disso, um potencial de interação discreta pode ser escrito baseado na densidade de energia livre,

$$\Phi_s = -J_s P_2(\vec{n}_j \cdot \vec{n}_0), \quad (2.44)$$

onde J_s representa a intensidade de ancoramento da superfície e P_2 é o segundo polinômio de Legendre.

Em relação aos tipos de ancoramento, quando as moléculas do cristal líquido estão fixas na superfície, sem que mudem a sua orientação, dizemos que o ancoramento é forte. Por outro lado, caso as moléculas do cristal líquido mudem a sua orientação na superfície, temos o que chamamos de ancoramento fraco. Se as moléculas estiverem alinhadas paralelamente à superfície, o ancoramento é dito planar ou tangencial. Se as moléculas estiverem alinhadas perpendicularmente à superfície, temos um ancoramento homeotrópico [4, 15]. A Figura 2.11 mostra um esquema para melhor visualização dos ancoramentos planar e homeotrópico.

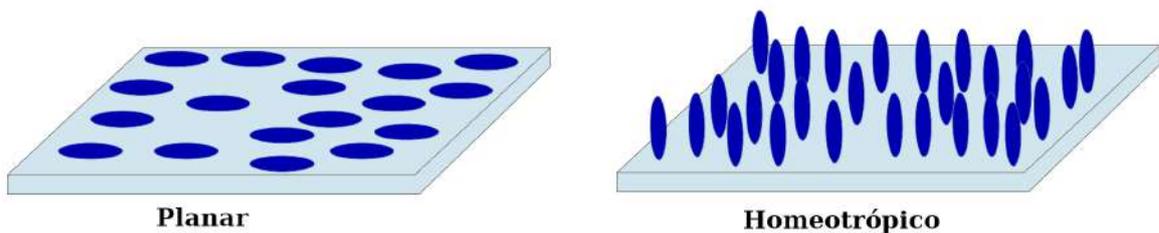


Figura 2.11: Representação dos ancoramentos planar (à esquerda) e homeotrópico (à direita). Fonte: imagem elaborada pelo autor.

2.7 Modelo de Lebwohl-Lasher

Antes de falar do modelo de Lebwohl-Lasher (LL), é importante discutir um pouco sobre o modelo de Maier e Saupe. Maier e Saupe introduziram um modelo cujo potencial de interação era dado por uma aproximação de campo médio de um sistema de partículas uniaxiais. No modelo, a interação depende principalmente do ângulo médio de cada domínio, os quais são regiões onde as moléculas estão, em média, alinhadas em uma direção, e podem ser bem representadas por um diretor que expressa essa orientação. O potencial proposto por Maier e Saupe é do tipo

$$U = - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} P_2(\cos \theta_{ij}), \quad (2.45)$$

onde ε_{ij} é uma constante positiva que depende da distância entre os domínios i e j , θ_{ij} é o ângulo entre os diretores \vec{n}_i e \vec{n}_j e P_2 é o segundo polinômio de Legendre. Nesse contexto, diretores representam pequenas quantidades de moléculas próximas que, entre si, mantêm uma direção média comum. Sendo assim, no modelo de campo médio, uma aproximação é tomada de tal forma que o sistema todo interage como um único domínio. Lebwohl e Lasher propuseram um modelo em que as moléculas, ou um aglomerado de algumas poucas moléculas, também chamados de *headless spins*, são restritas a uma rede cúbica simples e só podem interagir com os seus vizinhos mais próximos [4, 16]. No modelo LL, o potencial é dado por

$$U = - \sum_{\langle ij \rangle} \varepsilon_{ij} P_2(\cos \theta_{ij}), \quad (2.46)$$

aqui, diferente do que ocorre no modelo anterior, $\langle ij \rangle$ indica que a interação ocorre somente entre os primeiros vizinhos. Geralmente, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon$ se forem primeiros vizinhos, e $\varepsilon_{ij} = 0$ em outros casos, com ε dando a intensidade de interação entre as moléculas. Um ponto importante a se destacar é em relação aos graus de liberdade dos domínios moleculares: no modelo LL o domínio pode apontar para qualquer direção do espaço, representando a possibilidade de infinitos graus de liberdade para o sistema [4].

O potencial proposto no modelo LL consegue contemplar diversos fenômenos e é um dos mais utilizados na literatura dos cristais líquidos.

2.8 Modelo GHRL

O modelo GHRL é assim chamado em homenagem aos cientistas Gruhn, Hess, Romano e Luckhust, por suas contribuições ao modelo [17, 18, 19, 20]. O potencial LL é considerado elasticamente isotrópico, ou seja, representa um caso em que todas as constantes elásticas de Frank são consideradas iguais. Já o modelo GHRL é considerado elasticamente anisotrópico, pois o modelo associa as constantes elásticas de Frank aos

parâmetros do potencial. De maneira geral, mesmo potenciais de interação anisotrópicos que atuam entre os vizinhos mais próximos podem ser escritos como um polinômio, ou em séries de potências, usando combinações apropriadas de invariantes escalares [12, 18].

Considerando aqui que os diretores estão dispostos em uma rede tridimensional cubica simples, que as interações ocorrem entre sítios vizinhos \vec{n}_k e \vec{n}_j , com os vetores \vec{p}_k e \vec{p}_j localizando os pontos da rede, e utilizando o vetor $\vec{r} = \vec{p}_k - \vec{p}_j$ e o vetor unitário $\vec{s} = \vec{r}/|\vec{r}|$, o potencial de interação sugerido é da forma

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_{jk} = & \lambda[P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left(a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right) + \nu P_2(b_{jk}) \\ & + \rho[P_2(a_j) + P_2(a_k)]P_2(b_{jk}), \end{aligned} \quad (2.47)$$

onde $a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s}$, $a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s}$ e $b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$ são os invariantes escalares e P_2 é o segundo polinômio de Legendre.

Os parâmetros λ , μ , ν e ρ são definidos por meio de combinações de constantes elásticas, de forma que

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{3}\Lambda(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \\ \mu &= 3\Lambda(K_{22} - K_{11}), \\ \nu &= \frac{1}{3}\Lambda(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}), \\ \rho &= \frac{1}{3}\Lambda(K_{11} - K_{33}), \end{aligned} \quad (2.48)$$

onde o fator Λ tem dimensão de espaço e dá a distância entre dois sítios na rede.

A generalização para os cristais líquidos colestéricos é feita adicionando um termo quiral que representa a torção natural que o diretor sofre entre os planos [19, 21]

$$\Phi_{jk} = \Phi_{jk}^{nematico} + \Phi_{jk}^{quiral}, \quad (2.49)$$

com o potencial de interação entre um par de *spins*, Φ_{jk} , dado por

$$\begin{aligned} \Phi_{jk} = & \lambda[P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left(a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right) + \nu P_2(b_{jk}) \\ & + \rho[P_2(a_j) + P_2(a_k)]P_2(b_{jk}) + \sigma P_1(c_{jk}) \frac{b_{jk}}{|b_{jk}|}, \end{aligned} \quad (2.50)$$

onde P_2 é o segundo polinômio de Legendre e os termos a_j , a_k , b_{jk} e c_{jk} são os invariantes escalares, escritos como

$$a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s}_{jk}, \quad a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s}_{jk}, \quad b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k \quad \text{e} \quad c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}_{jk}), \quad (2.51)$$

onde \vec{n}_j é a orientação do j -ésimo diretor, \vec{n}_k é um dos vizinhos mais próximo e \vec{s}_{jk} é o

vetor unitário que os une.

Os parâmetros λ , μ , ν , ρ e σ estão relacionados com as constantes elásticas sendo definidos como

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{1}{9}\Lambda(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \\ \mu &= \Lambda(K_{22} - K_{11}), \\ \nu &= \frac{1}{9}\Lambda(K_{11} - 3K_{22} - K_{33}), \\ \rho &= \frac{1}{9}\Lambda(K_{11} - K_{33}), \\ \sigma &= -K_{22}q_0\Lambda^2,\end{aligned}\tag{2.52}$$

onde Λ é o parâmetro de rede e q_0 é o vetor de onda associado ao passo do cristal líquido colestérico. Note que se $\sigma \rightarrow 0$, o potencial retorna ao caso nemático.

2.9 Defeitos topológicos em nemáticos e colestéricos

Quando um cristal líquido está confinado, pode não existir uma configuração que satisfaça as condições de contorno, resultando no aparecimento de defeitos. Os defeitos são regiões onde o campo diretor sofre mudanças abruptas em suas orientações. Em geral, a maioria dos defeitos aparece como pontos ou linhas de disclinação. Os defeitos topológicos estão associados a uma carga topológica ou força topológica m que descreve o ângulo que o diretor gira em torno de um caminho fechado ao redor da região com orientação desconhecida. A carga topológica ou força topológica é chamada dessa forma para enfatizar que as interações entre defeitos podem ser repulsivas ou atrativas, semelhantemente como a interação entre cargas elétricas. A carga topológica pode ter valores inteiros ou semi-inteiros por conta da simetria de inversão do diretor. Os defeitos com carga ± 1 realizam uma rotação de 2π em torno do circuito fechado, enquanto os defeitos com carga $\pm 1/2$ estão associados a uma rotação de π [22, 23, 24]. A Figura 2.12 mostra como é a configuração do diretor para valores comuns de m .

No caso dos nemáticos, os defeitos de volume pontuais são chamados *hedgehogs* e os defeitos lineares, denominados de linhas de disclinação. Existem também defeitos pontuais de superfície, que não podem se mover no volume da amostra devido às condições de contorno, esses defeitos pontuais de superfície recebem o nome de *boojums* [25]. Um exemplo do aparecimento de *boojums* é quando uma gota nemática possui um alinhamento planar do cristal líquido na superfície. Nessa configuração a gota possui um padrão que contém dois pontos singulares (*boojums*) nos polos opostos da gota. Ao mudar o ancoramento na superfície para homeotrópico, o padrão do diretor na gota muda para um novo padrão que possui um ponto singular no centro (*hedgehog*) [24], como mostrado na Figura 2.13.

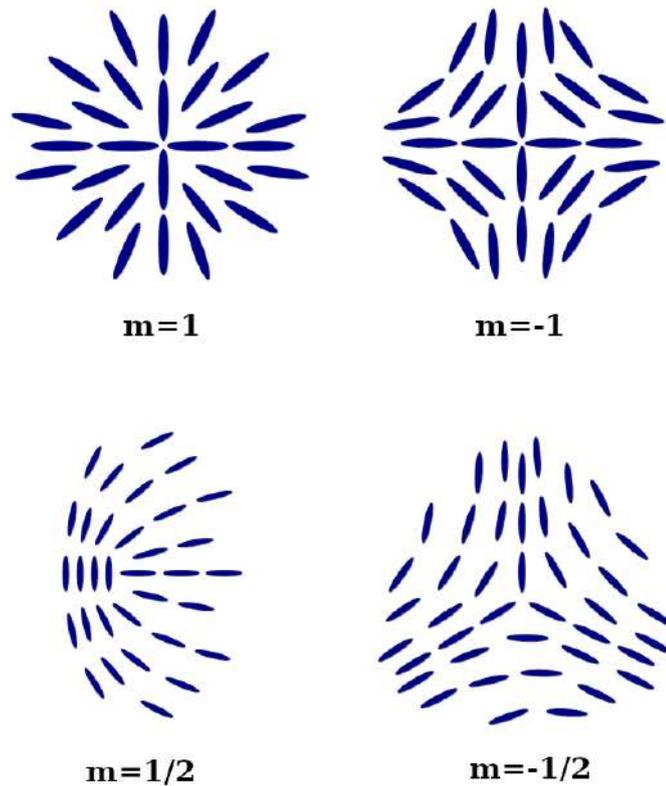


Figura 2.12: Representação esquemática de defeitos com carga inteira e semi-inteira nos cristais líquidos nemáticos. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

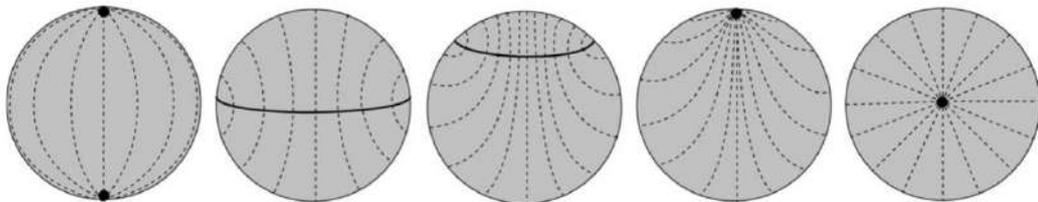


Figura 2.13: Ilustração das transformações topológicas sofridas por uma gota bipolar quando as condições de contorno são alteradas de planar para homeotrópica. Os esquemas mostram uma corte transversal da gota ao longo do plano que contém os dois *boojums* iniciais e o centro da esfera. A linha sólida refere-se à linha do defeito, que está sempre na superfície da esfera, enquanto as linhas pontilhadas referem-se ao campo diretor na gota. A configuração final é uma gota radial com um defeito tipo *hedgehog* no centro. Figura retirada da Ref. [24].

Nos cristais líquidos colestéricos, devido à torção natural do diretor, os defeitos são fundamentalmente mais complexos que nos nemáticos. Defeitos em colestéricos são divididos em três classes: $\lambda^{\pm m}$, $\tau^{\pm m}$ e $\chi^{\pm m}$. Para descrevê-los, usamos três vetores ortogonais entre si: $\vec{\lambda}$, $\vec{\tau}$ e $\vec{\chi}$. O vetor $\vec{\lambda}$ tem a mesma orientação do diretor \vec{n} , $\vec{\chi}$ aponta na direção da hélice e $\vec{\tau} = \vec{\lambda} \times \vec{\chi}$. Defeitos do tipo λ não possuem núcleo (não singulares), enquanto as disclinações τ possuem núcleo (singulares). No caso dos defeitos tipo χ , há torção

do diretor ao longo da disclinação, resultando em planos com e sem singularidades. O núcleo do defeito é uma região com baixos valores de parâmetro de ordem, que pode ser compreendida como uma pequena região de fase isotrópica. Se dois dos três diretores fizerem uma rotação 2π em torno do núcleo, o defeito possui uma carga com valor inteiro, enquanto que uma rotação π está associada a uma carga com valor semi-inteiro [22, 26, 27]. Um esquema com os principais defeitos encontrados nos cristais líquidos colestéricos é mostrado na Figura 2.14, onde as singularidades estão destacadas como pontos vermelhos.

Quando estamos tratando de sistemas confinados, dependendo da geometria confinadora, novas restrições são introduzidas ao sistema, como geometrias curvas. O espaço plano e a superfície de uma esfera têm diferentes topologias. Para descrever a forma topológica de um espaço, utiliza-se um invariante topológico chamado de característica de Euler (também chamada de característica de Euler-Poincaré). Existe um teorema muito importante que relaciona as cargas topológicas com a característica de Euler. Essa relação é expressa pelo Teorema de Poincaré-Hopf, que afirma que a soma das cargas topológicas **na superfície** deve ser igual à característica de Euler da superfície, tal que [28]

$$\sum_i m_i = \chi, \quad (2.53)$$

onde m_i é a carga topológica de cada defeito na superfície e χ é a característica de Euler. Para superfícies fechadas, a característica de Euler é dada por $\chi = 2(1 - g)$, onde g é gênero da superfície. No caso de uma esfera, o gênero vale $g = 0$ e a característica de Euler vale $\chi = 2$, ou seja, a soma das cargas na superfície deve ser igual a $+2$. Dependendo do tipo de sistema em questão, podem existir várias configurações de defeitos que satisfazem esse teorema [28]. Outro teorema importante é o Teorema de Gauss que estabelece a que a carga topológica **no volume** deve ser igual à característica de Euler da superfície dividida por dois. No caso de uma esfera, o Teorema de Gauss estabelece que a soma das cargas no volume deve ser igual a $+1$ [28].

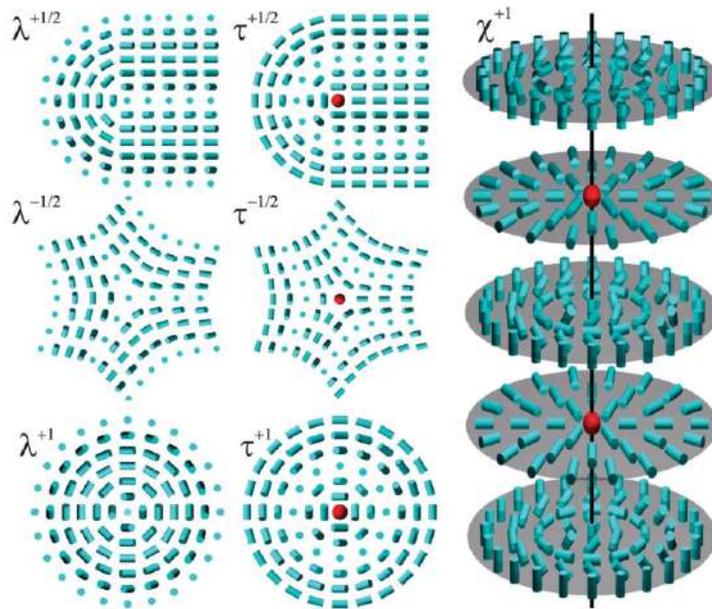


Figura 2.14: Representação esquemática das linhas de disclinação λ^m , τ^m e χ^m com diferentes cargas topológicas m . O diretor é representado pelos cilindros azuis e as esferas em vermelho representam regiões com baixos valores de parâmetro de ordem. O núcleo da disclinação χ é desenhado como uma linha preta. Imagem retirada da Ref. [27].

2.10 Simulações ou método de Monte Carlo

De uma forma geral, simulações computacionais são ferramentas científicas muito utilizadas para resolver problemas que, de forma analítica, seriam extremamente laboriosos e para os quais a realização de experimentos sejam muito demorados ou muito difíceis de serem realizados. Em se tratando das Simulações de Monte Carlo, estas usam amostragens aleatórias para realizar uma determinada rotina várias vezes, até que a média tomada sobre o resultado convirja para um estado que represente o comportamento do sistema em questão [29].

O primeiro cientista a utilizar métodos aleatórios em seus estudos foi Georges Louis LeClerc, no século XVIII. Em seu mais importante estudo, conhecido como “agulha de Buffon”, ele utilizou agulhas jogadas repetidas vezes em um plano com linhas paralelas para estimar o valor de π . Entretanto, a maioria dos métodos fundamentais das simulações de Monte Carlo surgiram com John van Neumann e Stanislaw Ulam, que sugeriram o método para estudar o problema da difusão de nêutrons em um material fissionável. Eles nomearam o método em homenagem ao Cassino de Monte Carlo em Mônaco [29]. Um exemplo simples da utilização do método de Monte Carlo é na resolução de integrais de forma numérica. Podemos tomar como exemplo um círculo de raio unitário inscrito em um quadrado de área A_Q : sorteiam-se pontos aleatórios na região do quadrado e considera-se N_D o número de pontos que localizados dentro do círculo e N o número total de pontos

sorteados. A área do círculo A_C é proporcional a N_D/N , de forma:

$$A_C = \frac{N_D}{N} A_Q. \quad (2.54)$$

Para esse caso específico, a área do círculo converge para π .

2.10.1 Algoritmo de Metropolis e o Modelo de *Ising*

O algoritmo de Metropolis é um dos mais utilizado para se obter o estado de equilíbrio de sistemas físicos em simulações de Monte Carlo. Ele é simples, sendo baseado na mecânica estatística de Boltzmann e em processos estocásticos [12]. Um exemplo muito utilizado para exemplificar o algoritmo de Metropolis é o modelo de *Ising*.

O modelo de *Ising* pode ser considerado através um conjunto de *spins* alocados em uma rede (consideramos aqui uma rede quadrada). O modelo de *Ising*, na ausência de campo externo, é definido pelo seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.55)$$

onde $\langle i,j \rangle$ indica, como já mencionado, que a soma é realizada somente entre primeiros vizinhos, σ_i representa a orientação do spin i : σ_i pode assumir valores $\sigma_i = +1$, quando aponta para cima, ou $\sigma_i = -1$, quando aponta para baixo. A constante J representa as energias de interação que devem reproduzir um estado com tendência ferromagnética (quando $J > 0$) e antiferromagnética (quando $J < 0$) [30].

A função de partição canônica do modelo de *Ising* é escrita como

$$Z_N = \sum_{\sigma_i} e^{-\mathcal{H}/k_B T}, \quad (2.56)$$

onde a soma é realizada sobre todas as configurações dos *spins*, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema.

Para se encontrar a magnetização do sistema, basta calcular a diferença entre o número de *spins* que apontam para cima N_{up} e o número de *spins* que apontam para baixo N_{down} ,

$$M(\alpha) = N_{up}(\sigma) - N_{down}(\sigma). \quad (2.57)$$

A média ou valor esperado da magnetização é

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)} |M|, \quad (2.58)$$

onde N é o número de *spins* na rede. O valor esperado da energia é escrito como

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)} |E| \quad (2.59)$$

onde $E(\alpha)$ é a energia média e N é o número de *spins* na rede.

Da física estatística, temos que a capacidade térmica e a suscetibilidade magnética podem ser escritos, respectivamente, como

$$c_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}, \quad (2.60)$$

$$\chi_M = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (2.61)$$

Quando o sistema passar pela temperatura de transição de fase é esperada uma variação no valor desses observáveis físicos.

No algoritmo de Metropolis, a probabilidade de um sistema passar de um estado i para um estado j é dado pelo fator de Boltzmann [31]:

$$P_{i \rightarrow j} = e^{(E_i - E_j)/k_B T}, \quad (2.62)$$

assim, a probabilidade do sistema mudar do estado i para j depende somente da energia de cada estado e da temperatura do sistema. Definindo $\Delta E = E_j - E_i$ e a máxima probabilidade 1, ficamos com

$$P_{i \rightarrow j} = \begin{cases} e^{-\Delta E/k_B T}, & \text{se } \Delta E > 0, \\ 1, & \text{se } \Delta E \leq 0. \end{cases} \quad (2.63)$$

Logo, se a energia do sistema diminui ao se passar de um estado para outro, o novo estado é imediatamente aceito. Caso contrário, se $\Delta E > 0$, a distribuição da Eq. (2.63) dá a probabilidade de o novo estado ser aceito. Os valores obtidos no algoritmo de Metropolis estão todos entre 0 e 1.

Para construir uma rede quadrada de *spins* com orientação aleatória, podemos sortear um número entre 0 e 1 e definir os *spins* com orientação para cima, para valores superiores a 0.5, e para baixo para valores inferiores a 0.5. Após isso, um *spin* aleatório é escolhido em algum sítio da rede e computa-se a energia produzida pela inversão da orientação desse *spin*. Se a nova configuração possuir uma energia menor que a configuração anterior, a inversão é aceita. Caso contrário, o sistema pode ou não aceitar a nova configuração; neste caso, um número aleatório é gerado entre 0 e 1; a probabilidade de o sistema aceitar a nova configuração depende da Eq. (2.63), isto é, caso o número seja menor que $e^{-\Delta E/k_B T}$ a nova configuração é aceita, caso contrário o sistema não aceita a inversão e a configuração

anterior é retomada. Após esse processo, um novo sítio é escolhido e tudo é refeito. Este processo é o chamado algoritmo de Metropolis.

Quando todos os sítios da rede quadrada, na média, tiverem sido sorteados, ou seja, quando o número de sorteios for igual ao de sítios, teremos completado um passo de Monte Carlo (*MCS*). A cada ciclo, muitas variáveis podem ser calculadas, como a energia, magnetização, capacidade térmica e suscetibilidade magnética. Para exemplificar estes conceitos, realizamos uma simulação de Monte Carlo para o modelo de *Ising* utilizando o Hamiltoniano dado pela Eq. (2.55). Para a simulação foram usadas redes de tamanho $L \times L$, com $L = 4$, $L = 8$, $L = 16$, $L = 32$. Usamos $MCS = 1,2 \times 10^6$. A simulação começou com uma rede com os *spins* dispostos de forma aleatória e com uma temperatura reduzida $T_R = k_B T/J$ inicial $T_{Ri} = 5.0$. Baixamos então a temperatura a cada ciclo de *MCS* até $T_{Rf} = 0.50$ com uma taxa de variação de temperatura igual a $dT = 0.1$; em cada temperatura os processos anteriores são repetidos.

A Figura 2.15(a) mostra a variação da energia pelo número de *spins* em função da temperatura. No gráfico é possível notar que à medida que o tamanho da rede aumenta, a sua curva se torna mais acentuada. Além disso, nota-se que a energia pelo número de *spin* é maior quanto mais alta for temperatura. Fisicamente, quanto mais alta a temperatura, mais o sistema fica desordenado devido à agitação térmica. O sistema se estabiliza quando $E/N = -2J = -2$, indicando que os *spins* estão todos alinhados paralelamente [31].

A Figura 2.15(b) mostra a dependência do valor absoluto da magnetização média pelo número de *spins* em função da temperatura. Nota-se que a magnetização mostra uma diferença mais aparente que as redes maiores produzem nas curvas. As quedas abruptas nos valores da magnetização não podem ser necessariamente atribuídas a uma transição de fase, pois o modelo de *Ising* costuma formar ilhas ou domínios, que são regiões onde o sistema pode estar alinhado com *spin up* ou estar alinhado com *spin down*. Caso esses domínios possuam tamanhos semelhantes, a soma dos *spins up* e dos *spins down* tende a valores muito baixos, mesmo que o sistema esteja bem alinhado. A transição de fase é melhor vista nos gráficos da capacidade térmica e da suscetibilidade magnética.

A Figura 2.16(a) mostra a capacidade térmica pelo número de *spins* em função da temperatura. É esperado que ocorra uma divergência na transição de fase, no entanto, o que é visto é a formação de um pico à medida que a rede aumenta de tamanho. A falta de uma divergência é explicada pelas limitações que uma rede finita possui. O pico para cada curva fica mais pronunciado à medida que a rede aumenta e representa o ponto onde há a transição de fase, ou seja, o sistema passa de um fase ordenada do lado esquerdo, para um estado desordenado do lado direito. A temperatura prevista pela literatura para a transição de fase é $T_{Rc} = 2.269$.

O comportamento da suscetibilidade magnética pelo número de *spins* em função da temperatura (Figura 2.16(b)) é semelhante ao comportamento da capacidade térmica: para rede maiores os picos se tornam mais altos e estreitos e o seus valores próximos à

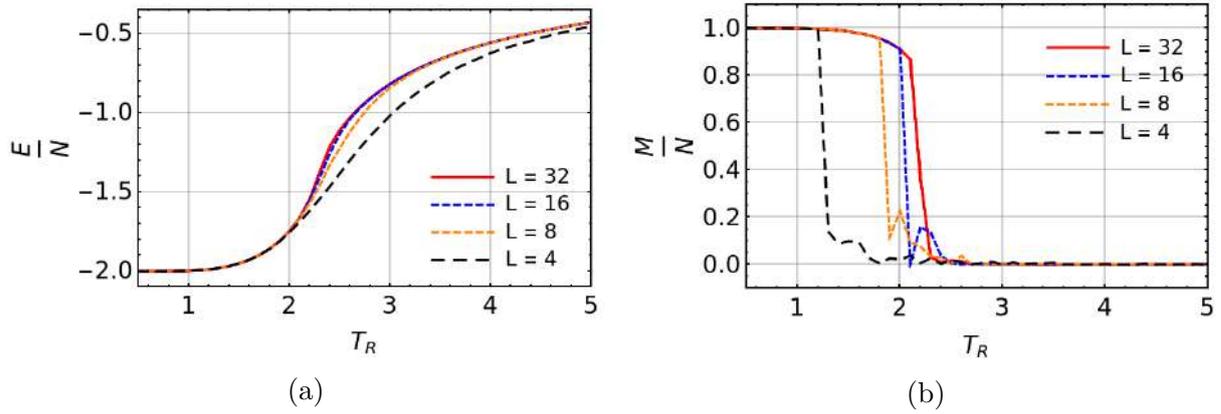


Figura 2.15: Variação da energia (a) e variação da magnetização (b) relação à temperatura pelo método de Monte Carlo para redes 4×4 , 8×8 , 16×16 e 32×32 . Fonte: Autor.

temperatura de temperatura crítica.

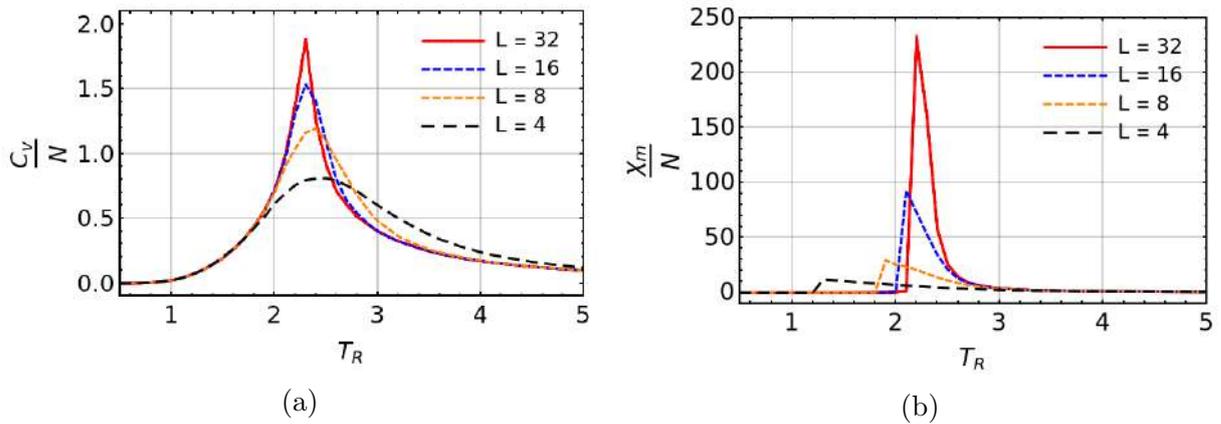


Figura 2.16: Variação da capacidade térmica (a) e variação a suscetibilidade magnética (b) relação à temperatura pelo método de Monte Carlo para redes 4×4 , 8×8 , 16×16 e 32×32 . Fonte: Autor.

Capítulo 3

CRISTAIS LÍQUIDOS CONFINADOS EM GEOMETRIAS ESFÉRICAS

A descoberta de novos moduladores e *displays* eletro-ópticos baseados em cristais líquidos dispersos em polímeros impulsionou os estudos sobre as gotas de cristal líquido a partir da década de 1980. Muitos trabalhos teóricos e experimentais publicados foram dedicados ao estudo das propriedades físicas de vários tipos de gotas e seu comportamento quando estímulos externos são aplicados, que incluem temperatura, interações químicas e campos externos. As gotas de cristais líquidos possuem grande relevância por conterem regiões onde o parâmetro de ordem ou campo diretor é indefinido. Dessa forma, o confinamento de cristais líquidos em geometrias esféricas impõe restrições topológicas inevitáveis em \vec{n} , que muitas vezes resultam na presença de defeitos, os quais são caracterizados por uma carga topológica que diz quantas vezes o diretor \vec{n} gira em torno do núcleo do defeito. Assim, devido às configurações de defeitos estáveis e complexas que ocorrem por conta da ruptura da ordem orientacional local e das suas condições de contorno externas, a área de cristais líquidos confinados em geometrias esféricas tem recebido muita atenção; de grande interesse são as configurações dos defeitos topológicos que caracterizam os estados fundamentais desses sistemas [24, 26, 32, 33, 34].

3.1 Gotas de cristal líquido

Uma gota esférica pode conter diferentes e complexos arranjos conforme a combinação de muitos fatores, como, por exemplo, o ancoramento da superfície, tamanho da gota, quiralidade, propriedades elásticas do cristal líquido e influências externas [22, 35]. O tipo de alinhamento da superfície é frequentemente utilizado para classificar as gotas de cristal líquido. No caso nemático, quando a superfície de uma gota possui um ancoramento

homeotrópico, são geralmente encontradas configurações de gota radial com padrão tipo *hedgehog*. Neste caso, o Teorema de Gauss exige que as estruturas de defeitos encontrados no volume deve ter carga topológica total igual a $+1$. Para o caso colestérico, conforme a quiralidade aumenta, a estrutura muda de um *hedgehog* central para um anel equatorial e eventualmente assume uma estrutura bipolar com uma linha de defeito que circula a gota [22, 35, 36]. Além do ancoramento homeotrópico, o ancoramento da superfície pode ser planar. Se a gota for planar, a configuração do estado de equilíbrio é a de uma gota bipolar. O alinhamento planar leva a defeitos topológicos que ocorrem na superfície da gota e, pelo Teorema de Poincaré-Hopf, a carga topológica total na superfície deve ser igual a $+2$, o que é verificado pela presença de dois *boojums*, cada um com carga $+1$ [22, 33]. Para o caso colestérico, existe uma grande variedade de estruturas geralmente observadas para a gota planar. Para medir o grau de quiralidade é importante usar um parâmetro relacionado ao tamanho da gota (R) e o passo colestérico (p). Por meio da definição $N = 4R/p$, é possível contar a quantidade de vezes que a hélice do colestérico completa meio passo. Tipicamente, para quiralidade baixa ($N \approx 1$), a estrutura bipolar torcida é observada. Quando a quiralidade aumenta para próximo de $N \approx 4$, os *boojums* não são mais antipodais, formando uma estrutura conhecida como bipolar dobrada [22, 27, 35]. Ao aumentar ainda mais a quiralidade, a gota assume a configuração radial, onde os dois *boojums* ficam em um dos polos da gota, e duas linhas $\lambda^{+1/2}$ surgem no volume [27, 36].

3.2 Shells

Cristais líquidos confinados em geometrias esféricas podem ser fabricados como gotas ou também como *shells* de cristais líquidos. Nos últimos anos, vários grupos teóricos e experimentais se dedicaram a estudar as gotas, por serem mais simples de se fabricar e estudar computacionalmente. As *shells* são formadas por duas esferas concêntricas preenchidas pelo cristal líquido. Tipicamente, as *shells* são fabricadas mediante um método de microfluídica, onde tubos concêntricos expõem fluidos imiscíveis (cristais líquidos e água, por exemplo) com diferentes taxas que se encontram em um certo ponto, formando assim as *shells*. Mais informações podem ser obtidas, por exemplo, na Ref. [37]. Quando temos um sistema onde o cristal líquido está confinado entre duas superfícies esféricas, as condições de contorno para o diretor \vec{n} podem ser estabelecidas de forma independente nas duas superfícies esféricas, resultando no aumento da quantidade de configurações de defeitos topológicos possíveis, se comparado com as gotas de cristal líquido. Esse efeito é observado, por exemplo, quando uma gota de água está confinada em uma gota de cristal líquido [24, 34]. A Figura 3.1 mostra uma imagem em um microscópio de luz polarizada de uma *shell* com ancoramento planar em ambas as superfícies, que possui quatro linhas de disclinação $m = +1/2$. Os próximos tópicos serão dedicados a uma explicação

mais detalhada das configurações de defeitos para diferentes condições de contorno nas superfícies interna e externa.

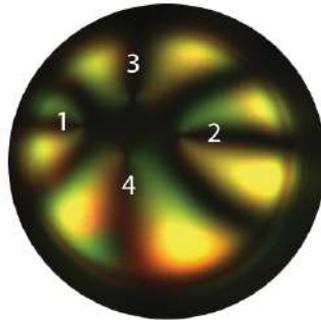


Figura 3.1: Exemplo de uma *shell* com condições de contorno planares em ambas as superfícies. O Raio externo é $R = 25\mu m$ e a espessura é $h = 2.5\mu m$. Adaptada da Ref. [32].

3.2.1 *Shells* nemáticas

Conforme as condições de contorno em cada superfície, as *shells* podem ser divididas em homeotrópicas, planares e híbridas.

Shells homeotrópicas

Para as *shells* homeotrópicas, as condições de contorno são normais ou homeotrópicas nas superfícies interna e externa. As moléculas em ambas as superfícies estão dispostas de forma radial com um padrão tipo *hedgehog*. Nesse caso, a carga topológica $m = +1$ é exigida pelo Teorema de Gauss, sendo fornecida pela gota interna, a qual desempenha o mesmo papel de um defeito do tipo *hedgehog*. A textura formada é essencialmente de uma gota radial como pode ser visto na Figura 3.2.

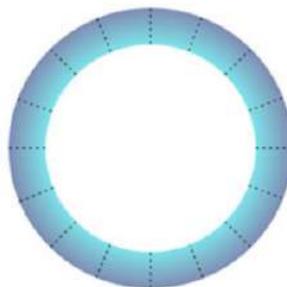


Figura 3.2: Quando a ancoragem molecular é normal nas superfícies de confinamento interna e externa, a gota interna desempenha o papel de um *hedgehog* radial. Adaptada da Ref. [33].

Shells planares

Quando as condições de contorno são tangenciais ou planares em ambas as superfícies, a estrutura e as configurações dos defeitos dependem fortemente do tamanho da gota interna. Para *shells* em que $a/R < 0.5$, onde a é o raio da gota interna e R o raio externo, a *shell* é caracterizada pela presença de dois *boojums*, sendo que há um par de *boojums* em cada superfície (Figura 3.3). Em geral, a gota interna não fica localizada no centro da *shell*, pois a elasticidade nemática desloca a gota em direção a um dos *boojums* da superfície externa. O deslocamento da gota interna acaba por produzir uma *shell* com uma espessura não homogênea.

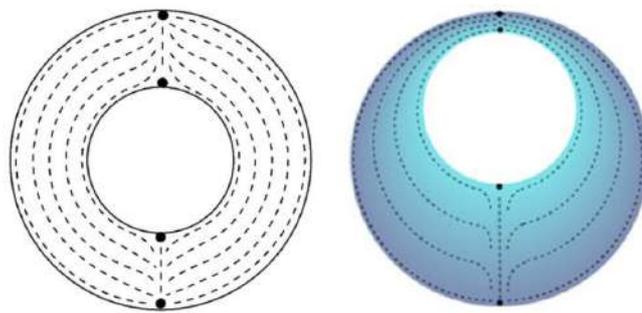


Figura 3.3: Para condições de contorno planares e *shells* grossas, há a formação de uma estrutura bipolar (*shell* bipolar) com dois pares de defeitos $m = +1$. Do lado esquerdo uma *shell* com espessura homogênea e do lado direito um *shell* com a gota interna deslocada do centro. Figura do lado esquerdo retirada da Ref. [24] e a figura do lado direito retirada da Ref. [33].

Para *shells* onde o raio externo e interno possuem dimensões semelhantes, novas estruturas com diferentes configurações de defeitos são formadas. As novas configurações de defeitos diferem tanto pela quantidade como também por sua carga topológica. As novas configurações são:

- (I) quatro linhas de disclinação $m = +1/2$ abrangendo a espessura da *shell*, mostradas na Figura 3.4(a);
- (II) dois pares de *boojums* $m = +1$ no topo da *shell*, um par em cada superfície, como mostrado na Figura 3.4(b);
- (III) um par de *boojums* $m = +1$ e duas linhas de disclinação $m = +1/2$, como mostra a Figura 3.4(c).

Em *shells* cuja espessura não é homogênea, as linhas de disclinação estão todas localizadas na região mais fina da *shell*. Uma distância de equilíbrio entre as linhas, resultante do equilíbrio entre a minimização da energia do núcleo, associado às linhas e repulsão entre os defeitos, favorece que elas fiquem na parte mais fina da *shell*. Algo interessante é que, caso a *shell* tenha espessura homogênea, os quatro defeitos $m = +1/2$ são previstos

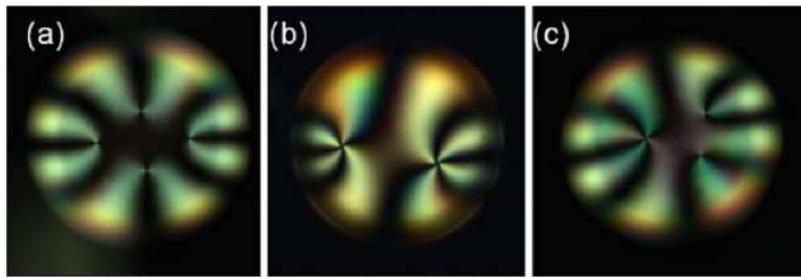


Figura 3.4: Em (a) *shell* com quatro linhas de disclinação $m = +1/2$ abrangendo a espessura da *shell*. Em (b) *shell* com dois pares de *boojums* $m = +1$. Em (c) *shell* com um par de *boojums* $m = +1$ e duas linhas de disclinação $m = +1/2$. Adaptada da Ref. [33].

para serem dispostos nos vértices de um tetraedro, desde que K_{11} e K_{33} não sejam muito diferentes.

Caso híbrido

Quando uma das superfícies é mantida com ancoramento planar e a outra é mantida com ancoramento homeotrópico, tem-se o que é chamado de *shell* híbrida. Existem poucos estudos publicados sobre o caso híbrido. Em 2009, T. Lopez-Leon e A. Fernandez-Nieves realizaram um estudo experimental sobre os defeitos em *shells* bipolares de cristal líquido que evoluem quando as condições de contorno para o diretor nemático \vec{n} na superfície externa da *shell* são alteradas de planar para homeotrópica [24]. Em 2012, T. Lopez-Leon, M. A. Bates e A. Fernandez-Nieves realizaram uma investigação por meio de experimentos e simulações de Monte Carlo sobre a coalescência de quatro defeitos topológicos $m = +1/2$ em cristais líquidos nemáticos confinados, que estão presentes devido às restrições topológicas impostas pela superfície esférica. Eles coalescem aos pares após mudar a orientação molecular na superfície externa de planar para homeotrópico [32]. Na Ref. [38] os autores realizaram um estudo experimental e por meio de simulações de Landau-de Gennes de *shells* radiais (ancoramento homeotrópico na superfície externa) com partículas coloidais completamente esféricas e partículas elipsoidais. Para o caso das partículas esféricas, o ancoramento homeotrópico das partículas não afeta o campo diretor, enquanto o ancoramento planar leva a formação de uma configuração radial híbrida, que pode produzir uma estrutura torcida. Os autores verificaram as partículas com ancoramento homeotrópico tendem a se localizar no centro da *shell*, enquanto as partículas com ancoramento planar tendem a ficar fora do centro. No caso do alinhamento planar da partícula, a estrutura torcida apresenta dois defeitos pontuais antipodais ao longo do eixo de torção, ao passo que, em partículas deslocadas do centro, o defeito central, característico da gota homeotrópica, é deslocado pela partícula. Além disso, os autores também investigaram o que acontece quando partículas elipsoidais são confinadas na gota radial. Para esse caso, os autores verificaram pequenas partículas tendem a ficarem presas no

centro da *shell*, e os dois defeitos pontuais tendem a se localizar nas extremidades das partículas elipsoidais. Nessa configuração, a competição entre a energia do volume da gota e a energia de superfície das partículas leva à formação de configurações torcidas.

De forma geral, em uma *shell* cujo ancoramento da superfície interna é planar e o ancoramento da superfície externa é homeotrópico, a estrutura resultante geral apresenta dois defeitos pontuais que ficam localizados na superfície interna. O caráter tridimensional desses dois defeitos de superfície difere: enquanto um é um *hedgehog* meio hiperbólico, o outro é um *hedgehog* meio radial, como mostra a Figura 3.5. Neste caso a carga total é $m_{total} = +2$ na esfera interna e a carga topológica $+1$ no volume é fornecida pela gota interna. O caso contrário, no qual a estrutura interna é homeotrópica e a externa planar até hoje não foi estudado na literatura.

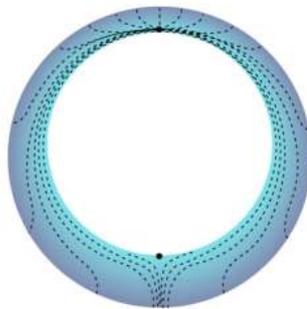


Figura 3.5: Ilustração da seção transversal de uma *shell* bipolar híbrida com um *hedgehog* meio hiperbólico e um *hedgehog* meio radial. Adaptada da Ref. [24].

3.2.2 *Shells* colestéricas

Um artigo experimental e por meio de simulações de Landau–de Gennes foi realizado em 2016 por Darmon *et al.* [26]. Os autores estudaram defeitos topológicos em *shells* colestéricas com condições de contorno planares em ambas as superfícies. Por conta da quiralidade molecular, os cristais líquidos colestéricos apresentam uma organização helicoidal, com uma distância repetida chamada de passo helicoidal ou passo do colestérico. Ao mudar a relação entre a espessura da *shell* e o passo do cristal líquido, é possível ajustar a quiralidade do sistema. Em alta quiralidade, a *shell* exibe um defeito radial com uma intrincada estrutura de dupla hélice, formada por *boojums* nas superfícies e linhas λ no volume. Em baixa quiralidade, a *shell* é caracterizada por defeitos de volume e de superfície [26], assim como o caso nemático. Como discutido anteriormente, o Teorema de Poincaré-Hopf estabelece que as cargas topológicas dos defeitos devem ser igual à característica de Euler da superfície χ , que no caso de uma esfera é igual a $+2$. Na Ref. [26], os autores observaram cinco configurações de defeitos nas *shells* colestéricas:

- (1) quatro defeitos $+1/2$, mostrado na Figura 3.6(b);

- (2) um defeito +1 e dois defeitos +1/2, mostrado na Figura 3.6(c);
- (3) dois defeitos +1, mostrado na Figura 3.6(d);
- (4) um defeito +3/2 e um defeito +1/2, mostrado na Figura 3.6(e);
- (5) um único defeito +2, mostrado na Figura 3.6(f);

ou seja, duas configurações a mais que as nemáticas.

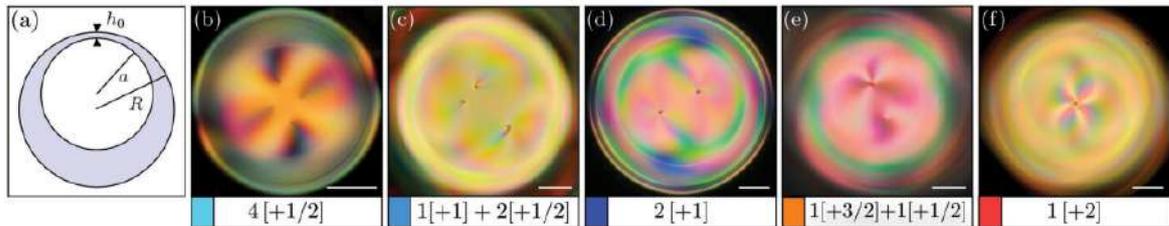


Figura 3.6: Em (a), esquema mostrando uma vista lateral de uma *shell*. Em (b–f), são as configurações de defeitos que podem aparecer em *shell* colestéricas. Figura retirada da Ref. [26].

De maneira mais geral, em *shell* grossas e baixa quiralidade, as configurações (3) e (5) são as que mais aparecem. Em *shell* cuja espessura é menor e a quiralidade é maior, grande parte dos defeitos são formados pelas configurações (1) e (4). As *shells* com configurações intermediárias de espessura e quiralidade são geralmente formadas pelas mesmas configurações que aparecem nos nemáticos. Com relação a *shells* híbridas, ou *shells* com ancoramento homeotrópico em ambas superfícies, não existem trabalhos reportados até o momento para colestéricos.

SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO DE *SHELLS* NEMÁTICAS E COLESTÉRICAS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos via simulações de Monte Carlo realizadas para *shells* de cristal líquido. Os resultados abordam *shells* nemáticas e *shells* nemáticas quirais com baixa quiralidade.

4.1 Detalhes computacionais

Para realizar as simulações de Monte Carlo deste trabalho utilizou-se o MCLICS (*Monte Carlo LIquid Crystal Simulator*). Este é um *software* desenvolvido no grupo para estudar os efeitos do resfriamento térmico em cristais líquidos objetivando encontrar os estados de equilíbrio de diversos sistemas [39]. O MCLICS possui os potenciais de LL e GHRL, discutidos no Capítulo 2, já implementados. Além disso, o *software* possibilita a implementação de novos potenciais de interação e outros modos, além do térmico (como por passos de Monte Carlo, campo elétrico, etc), de analisar a evolução do sistema.

Com relação às geometrias, por padrão, o programa conta com as geometrias *bulk*, *slab* e esfera; no entanto, pode-se, via um arquivo de *input*, implementar uma nova geometria para realizar as simulações. Discutiremos na próxima subseção como foi desenvolvida a geometria usada para realizar as simulações deste trabalho.

Durante as simulações é possível operar o programa no modo térmico, onde a temperatura é mudada em pequenos passos e, para cada temperatura, uma quantidade de passos de Monte Carlo (*MCS*) é realizada. Em todo intervalo de temperatura é gerado um arquivo com as informações do sistema; este é o modo adequado para estudar o comportamento do sistema quando submetido a um resfriamento. Além da variação de temperatura, o MCLICS também permite a variação das constantes elásticas do cristal

líquido e podemos ajustar a quiralidade no cristal líquido através do passo.

Quanto à execução dos códigos, podemos fazê-la de duas forma: podemos executar os códigos em paralelo utilizando uma CPU, ou podemos usar uma GPU. Para mais detalhes sobre o MCLICS, confira a referência [39].

4.1.1 A geometria confinadora *shell*

Inicialmente, para criar a geometria, podemos usar uma rede de dimensões Nx , Ny e Nz . Definindo Cx , Cy e Cz como sendo o centro da rede, utilizamos, então, a equação de uma esfera,

$$\left[\frac{(i - Cx)}{a} \right]^2 + \left[\frac{(j - Cy)}{a} \right]^2 + \left[\frac{(k - Cz)}{a} \right]^2 = 1, \quad (4.1)$$

para criar a geometria, onde a é o raio da esfera; i , j e k são as coordenadas de um ponto qualquer.

Em seguida, precisamos de duas esferas, uma maior e outra menor. As dimensões da esfera maior devem ser iguais às dimensões da rede Nx , Ny e Nz , enquanto as dimensões da esfera menor, podem ser ajustadas conforme a espessura que estamos querendo estudar. Em um primeiro momento, ambas são centradas em Cx , Cy e Cz ; para definir o centro da rede basta dividir as dimensões da rede por dois. Nas nossas simulações, $Nx = Ny = Nz$, o que significa que sempre usamos uma rede cúbica.

Para montar a geometria e realizar as simulações de Monte Carlo, definimos um valor para os pontos conforme a sua localização na rede. Se o ponto estiver localizado entre as duas superfícies esféricas, receberá o valor igual a 1. Se o ponto estiver na superfície da esfera menor, receberá valor igual a 2. Se o ponto estiver localizado na superfície da esfera maior, receberá valor igual a 3. Pontos fora da geometria, recebem valor igual a 0 e não são utilizados nas simulações; como estamos tratando aqui de uma casca esférica, os pontos que recebem o valor 0 são os que estejam no interior da esfera menor, além dos pontos cuja distância do centro seja maior que o raio da esfera exterior. Além disso, vale destacar que é importante definir valores diferentes para pontos localizados nas superfícies interna e externa, pois assim podemos ajustar o tipo de ancoramento e força do ancoramento de forma independente para cada superfície. A Figura 4.1 esquerda mostra um esquema de como fica a geometria de uma *shell*, as superfícies interna e externa foram pintadas em amarelo e o ancoramento nessas superfícies pode ser homeotrópico (normal) ou planar degenerado. A Figura 4.1 direita representa um mapa do arquivo *input* colorido conforme os pontos usados para a simulação, no caso, pontos em azul a superfície interna, pontos em amarelo a superfície externa e a parte preta representa os pontos fora da simulação. O cristal líquido confinado entre elas está representado em roxo, o raio interno é representado por a e o raio externo é representado por R .

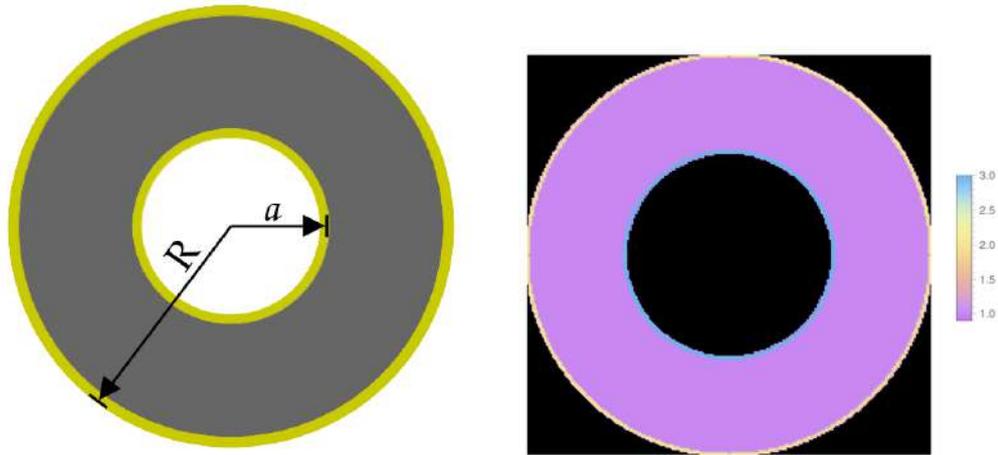


Figura 4.1: Figura esquerda: Representação esquemática de uma *shell*. As superfícies interna e externa estão destacadas em amarelo, enquanto cristal líquido confinado entre elas está representado em cinza. Figura direita: Mapa de cores com o arquivo input de uma *shell*. Aqui, os pontos em roxo representam o volume, pontos em azul a superfície interna, pontos em amarelo a superfície externa e a parte preta representa os pontos fora da simulação. Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

4.2 A Simulação

Durante as simulações, as constantes elásticas foram mantidas fixas, onde as proporções entre as deformações *Splay/Twist* e *Bend/Twist* são $K_{11}/K_{22} = 1.48$ e $K_{33}/K_{22} = 2.28$, respectivamente. Essas são constantes elásticas do cristal líquido E7. Nas simulações, foram utilizadas quatro configurações de ancoramento:

- homeotrópico em ambas as superfícies;
- planar degenerado em ambas as superfícies;
- homeotrópico na superfície interna e planar degenerado na superfície externa;
- planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa.

No volume da amostra, os diretores interagem por meio do potencial de GHRL. A interação entre a superfície e a amostra é dada pelo potencial de Lebwohl–Lasher. Em todas as simulações utilizamos ancoramento forte, ou seja, $J_s = 1.0$. O raio da superfície externa da *shell* foi mantido fixo em $R = 40$. Para o raio da superfície interna usamos os valores $a = 0$ (gota), 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 27 e 30. O número de voltas, para as *shells* colestéricas, é dada por N , escrito como

$$N = \frac{4(R - a)}{P}, \quad (4.2)$$

onde P é o passo da amostra em questão.

Para as *shells* $N = 0$ e $N = 1$, começamos com uma temperatura inicial¹ de $T_i = 0.80$ e resfriamos até uma temperatura final de $T_f = 0.04$ com uma taxa de resfriamento de 0.05. Ao aumentar a quiralidade faz com que, frequentemente, o sistema em estudo fique preso em estados metaestáveis. Visando melhorar os nossos resultados, para as *shells* $N = 2$, começamos com uma temperatura inicial de $T_i = 1.10$ e resfriamos até uma temperatura final de $T_f = 0.04$ com uma taxa de resfriamento de 0.025. Para cada temperatura é realizada uma quantidade de passos de Monte Carlo (*MCS*). Em todas as *shells* simuladas neste trabalho, foram utilizados $MCS = 1.5 \times 10^5$.

Objetivando estudar as deformações elásticas em *shells* de espessura não homogênea, também fizemos simulações com a gota interna deslocada. Nas simulações, a esfera interna foi inicialmente simulada com o centro coincidindo com o centro da esfera maior. Após, foram realizadas simulações com a esfera interna deslocada do centro da esfera maior variando 5 unidades a cada simulação, indo de 5 até 30. O objetivo principal das simulações com *shells* com espessura não homogênea é analisar como as deformações elásticas de Frank são afetadas pelo deslocamento da gota interna e, assim, determinar qual configuração é provável do ponto de vista elástico. A configuração dos diretores para os casos deslocados são mostradas no apêndice A.

Para analisar os resultados, utilizamos isosuperfícies e *snapshots* da rede. Também calculamos a densidade de energia de cada tipo de deformação diretamente da energia livre de Frank, onde os *spins* são considerados uma versão discretizada do campo diretor \vec{n} . As isosuperfícies e as imagens da rede foram confeccionadas utilizando o *ParaView*, e os gráficos de densidade de energia foram confeccionados no *Wolfram Mathematica*. Na confecção das figuras, foram usados cortes que melhor descrevem os detalhes de cada configuração estudada.

4.3 *Shells* $N = 0$

A Figura 4.2 mostra os resultados das simulações de Monte Carlo por meio de isosuperfícies para uma gota nemática e para *shells* com diferentes espessuras com condições de contorno planares em ambas a superfícies. As linhas em vermelho destacam as regiões de defeitos topológicos. Para $a = 0$, ou seja, uma gota nemática, temos uma configuração formada por dois *boojums* diametrais na superfície da gota, formando uma gota bipolar. À medida que o raio interno aumenta, novas configurações de defeitos vão se formando, com uma próxima configuração de defeitos vista para a *shell* com raio interno $a = 5$, formada

¹As temperaturas usadas nas simulações são temperaturas reduzidas $T_R = k_B T / |\nu|$. Nas nossas simulações, para atingir os estados estáveis, nós iniciamos com temperatura próxima, mas abaixo da transição nemático-isotrópico. Para obter estados estáveis nos casos colestericos por meio de estados aleatórios, partir estados com alta desordem parece ser útil, pois reduz a possibilidade de os sistemas ficarem presos em estados metaestáveis. Na Ref. [36] podem ser encontrados os valores de temperatura de transição de fase para cristas líquidos com diferentes valores de constantes elásticas.

por dois pares de *boojums* em cada superfície da *shell*, formando uma *shell* bipolar. Uma nova configuração é formada quando a *shell* possui raio interno igual a $a = 7$, formada por duas linhas de disclinação e um *boojum* em cada superfície. Na de *shell* com o raio interno $a = 10$, há a formação de uma configuração com quatro linhas de disclinação e este padrão se repete para *shells* com raios internos maiores, onde é possível notar que quanto mais o raio interno aumenta, mais as linhas de disclinação se afastam umas das outras. O afastamento das linhas é explicado pelo fato de elas possuírem a mesma carga topológica $+1/2$, ou seja, como as cargas possuem o mesmo sinal, elas acabam repelindo umas às outras. Desta forma, quanto mais aumenta o raio da esfera interna, mais a configuração dos defeitos se aproxima de uma estrutura tetraédrica, pois assim a separação entre os defeitos é maximizada. É interessante notar também que todas essas configurações de defeitos topológicos satisfazem o Teorema de Poincaré-Hopf [24, 26, 32, 33], visto que nos casos onde não existem *boojums* as linhas com carga $+1/2$ terminam nas superfícies, resultando em uma carga topológica total igual a $+2$ em cada superfície.

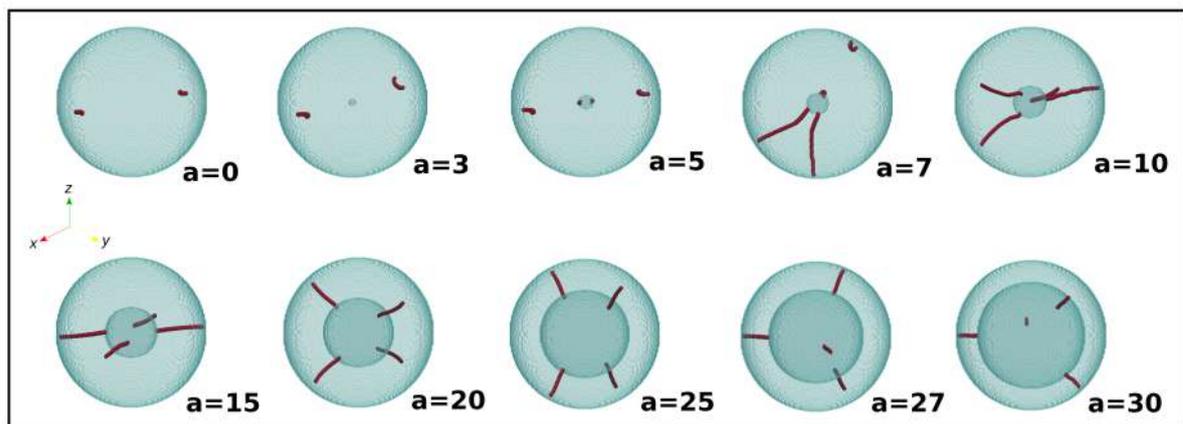


Figura 4.2: Isosuperfícies de uma gota nemática e *shells* nemáticas centradas. Em vermelho são regiões de defeitos topológicos. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

No que diz respeito aos tipos de deformações elásticas, as deformações tipo *Splay* e *Bend* são as maiores, enquanto a quantidade de deformação *Twist* é desprezível em comparação com os outros tipos de *shells*. Mostraremos a densidade de energia em cada caso por meio de um mapa de energia, onde, quanto mais claro, maior a densidade de energia em um certo ponto, e, quanto mais escuro, menor a densidade de energia. Note que o mapa é feito com os valores máximo e mínimo em cada caso, ou seja, cada mapa demonstra como estão as densidades daquele caso, e não deve ser usado para comparar as energias entre casos diferentes. Além disso, mostramos as isosuperfícies que representam as componentes n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) com valor de corte mínimo de 0.9, ou seja, as isosuperfícies indicam regiões onde os diretores têm uma direção preferencial representada pela cor correspondente, e é uma boa maneira de visualização molecular nas gotas, visto que nem sempre os cortes em cada eixo dão uma clara representação de como diretores se comportam em 3D. A Figura 4.3 mostra com mais detalhes configurações de

defeitos para uma gota nemática e *shells* nemáticas com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies. Na imagem principal, os diretores são coloridos em vermelho se estiverem apontando paralelamente ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que apontam perpendicularmente ao plano da página. Para uma gota nemática bipolar, onde aparecem dois *boojums* na superfície (Figura 4.3(a)), é possível observar nos gráficos de densidade de energia que a energia de *Splay* é a maior, e estão localizadas próximas aos *boojums*, onde os diretores convergem. As deformações do tipo *Bend* são localizadas nas proximidades da superfície, pois nessas regiões os diretores dobram-se por conta da geometria esférica. Notamos que para a gota, a isosuperfície verde é a única que aparece, indicando a tendência dos diretores em se orientarem no eixo x na área central da gota até os polos onde estão os *boojums*. Para as *shells* bipolares (Figura 4.3(b)), nas quais aparecem um par de *boojums* em cada superfície, o comportamento é semelhante ao caso anterior, a energia de *Splay* é maior próxima aos *boojums*, enquanto a energia *Bend* está nas proximidades das duas superfícies por conta da geometria esférica. Semelhantemente ao caso anterior, a isosuperfície verde conecta os dois *boojums* da superfície externa, demonstrando que *shells* grossas são essencialmente gotas com distorções locais onde se encontra a esfera interna, semelhante a uma partícula coloidal. No caso da *shell* que possui um par de *boojums* e duas linhas de disclinação (Figura 4.3(c)), a densidade de energia *Splay* é maior perto dos *boojums*, enquanto a energia *Bend* é maior próxima às linhas de disclinação. É possível notar que as isosuperfícies verde e amarela próximas ao *boojum* da superfície externa e próximas às linhas de disclinação, indicando uma grande mudança na organização molecular com relação aos casos anteriores, e que apenas nas regiões com verde e amarelo existe uma orientação preferencial majoritária. Na configuração que apresenta as quatro linhas de disclinação (Figura 4.3(d)) a energia *Splay* e a energia *Bend* ficam próximas às regiões de defeitos, pois próximo das linhas de disclinação há uma mudança abrupta na direção que causam regiões de espalhamento dos diretores, além de fazer com que os diretores se dobrem em regiões próximas das linhas de defeitos. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde) e n_z^2 (amarelo), mostram que a estrutura n_x^2 se localiza na região central, e n_z^2 se localiza próxima aos polos. Assim, notamos que a região verde representa a região onde os diretores estão em vermelho na figura principal, enquanto a região amarela representa a região com diretores em amarelo.

Além das configurações dos diretores, fizemos um estudo de como as energias elásticas totais *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total variam com o deslocamento da gota interna, onde valores das energias elásticas estão divididos pelos volumes (dados em nm^3) das suas respectivas amostras. Para evitar prolixidade, vamos nos referir apenas como energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total. A Figura 4.4 mostra os gráficos com as energias *Splay*, *Bend* e energia Total como função do deslocamento da gota interna para vários tamanhos de raios internos quando as condições de contorno são planares em ambas as superfícies. No gráfico da energia *Splay*, é possível notar que as energias

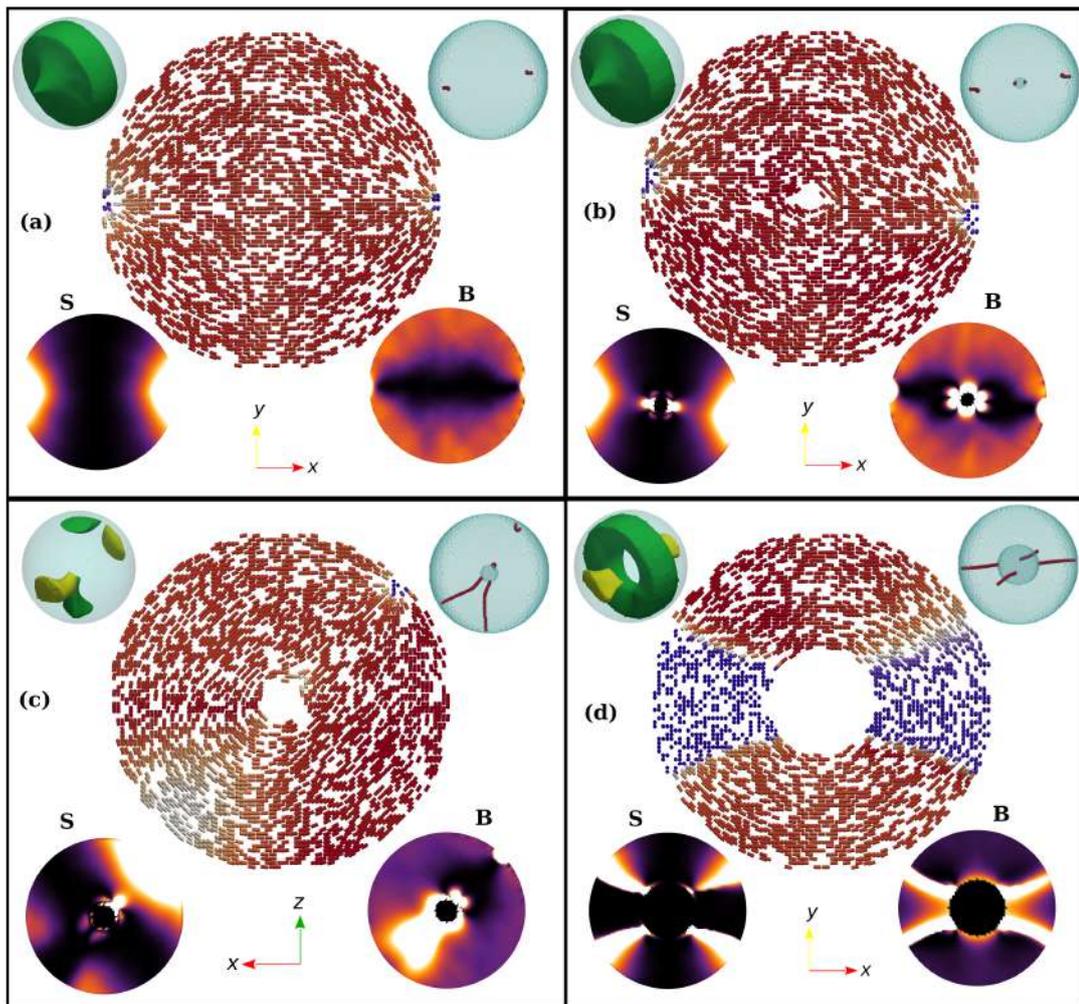


Figura 4.3: Gota e *shells* nemáticas com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies. Em (a) uma gota nemática com uma estrutura formada por dois *boojums*. Em (b) uma *shell* nemática com raio interno $a = 5$ que possui dois pares de *boojums*. Em (c) uma *shell* com raio interno $a = 7$ que possui dois *boojums* e duas linhas de disclinação $+1/2$. Em (d) uma *shell* nemática com raio interno $a = 15$ que possui quatro linhas de disclinação $+1/2$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte efetuado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto superior direito. No canto superior esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde) e n_z^2 (amarelo). As figuras na parte de inferior mostram as densidades de energia para um mesmo corte na região central da figura principal. Na figura o “S” designa as densidades de energias *Splay* e o “B” designa as densidades de energias *Bend*, nessa figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (distorção), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

são maiores quanto menor for o raio interno e os valores das energias permanecem muito próximos independentemente da posição da gota interna, embora se note uma tendência de aumento para as *shells* com raio interno maiores. No gráfico da energia *Bend*, as energias das *shells* com raios interno maiores possuem uma tendência a cair com o deslocamento

da gota interna. Isso acontece porque os pontos com maiores distorções do tipo *Bend* ocorrem próximos às linhas de defeito. Desta forma, ao se deslocar a gota interna, os defeitos se reduzem e conseqüentemente a energia de *Bend* se reduz. A energia Total não muda muito com o deslocamento, é possível notar que a configuração que possui a menor energia é a configuração para o maior raio interno e que apresenta as quatro linhas de disclinação $+1/2$, já a de maior energia é aquela que possui o menor raio interno com as quatro linhas de disclinação $+1/2$, o que novamente pode ser entendido em termos das energias associadas aos defeitos.

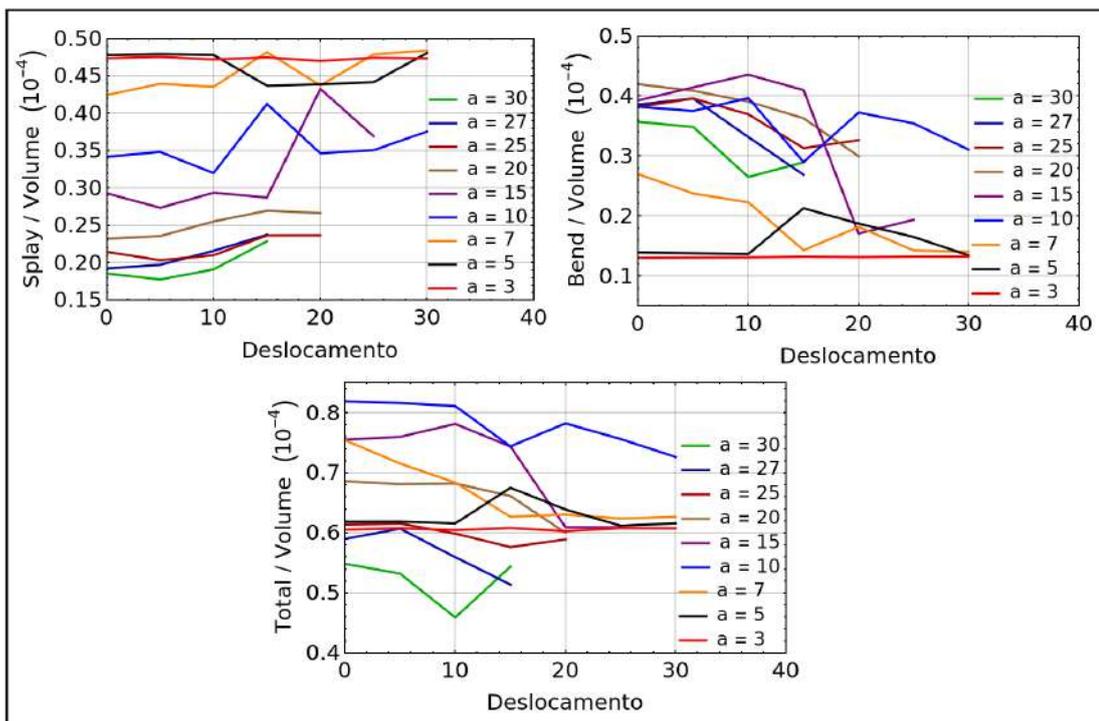


Figura 4.4: Energias *Splay*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* com condições de contorno planar degenerado em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos.

A Figura 4.5 mostra *shells* com condições de contorno homeotrópicas em ambas as superfícies. É possível observar a formação de um padrão radial. Note que não se obtém um defeito pontual do tipo *hedgehog*, mas sim um anel (*hedgehog* fechado), que topologicamente é similar ao *hedgehog* pontual [23]. No caso das *shells*, como observado nas duas últimas configurações, a carga topológica exigida pelo Teorema de Gauss é fornecida pela gota interna, a qual desempenha o mesmo papel de um *hedgehog* [33]. A Figura 4.6 mostra os gráficos da densidade de energia, onde é possível observar que a maioria das deformações do tipo *Splay* ocorrem na gota (Figura 4.6(a)), onde há um espalhamento dos diretores, dando origem à deformação tipo *Splay* para satisfazer as condições de contorno. As deformações do tipo *Bend* estão localizadas perto do centro da gota, causadas por diretores girando em torno do anel de defeito. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2

(azul) e n_z^2 (amarelo) são radiais, e apenas a componente azul passa pelo anel de defeito. Comportamento semelhante ao da gota é observado para a *shell* (Figura 4.6(b)), onde a energia *Splay* é maior nas proximidades da superfície interna, por conta do espalhamento dos diretores causado pelo ancoramento homeotrópico. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) também são radiais, porém, apresentam uma quebra onde a esfera interna está localizada.

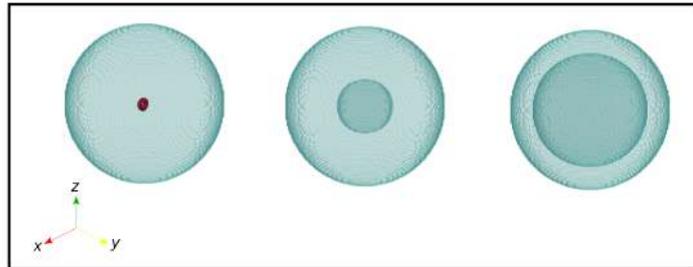


Figura 4.5: Isosuperfícies de uma gota nemática e *shells* nemáticas centradas com condições de contorno homeotrópicas. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 0, 15, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

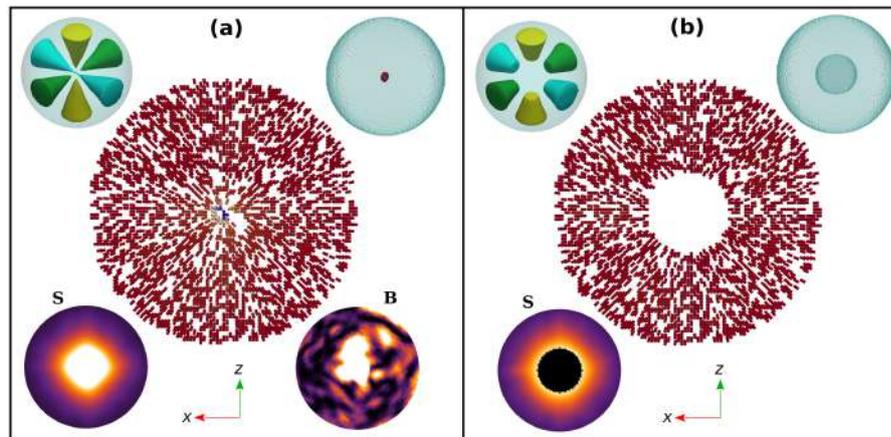


Figura 4.6: Em (a) uma gota nemática homeotrópica com um *hedgehog* fechado no centro. Em (b) uma *shell* que possui raio interno $a = 15$ e ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte realizado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto superior direito. No canto superior esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). As figuras na parte inferior mostram as densidades de energia para um mesmo corte na região central da figura principal. Na figura o “S” designa as densidades de energias *Splay* e o “B” designa as densidades de energias *Bend*; nessa figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

Além das configurações dos diretores, fizemos um estudo de como as energias se com-

portam em função do deslocamento da gota interna. Na Figura 4.7 estão os gráficos das energias *Splay*, *Bend* e energia Total em função do deslocamento da gota interna para vários tamanhos de raios internos. Nota-se que a energia *Splay* é a maior quanto menor for o raio interno e permanece constante com o deslocamento da gota interna. Por outro lado, a energia *Bend* aumenta com o deslocamento da gota interna, e quanto maior o raio interno, mais rápido o valor da energia *Bend* aumenta. A energia Total é inicialmente influenciada pela energia *Splay* e, conforme o deslocamento aumenta, a energia total vai sofrendo influência da energia *Bend*, ou seja, a energia Total é maior quanto menor o raio interno e vai aumentando conforme a gota vai sendo deslocada, indicando que o estado de menor energia é aquele no qual a gota interna fica localizada no centro da *shell*.

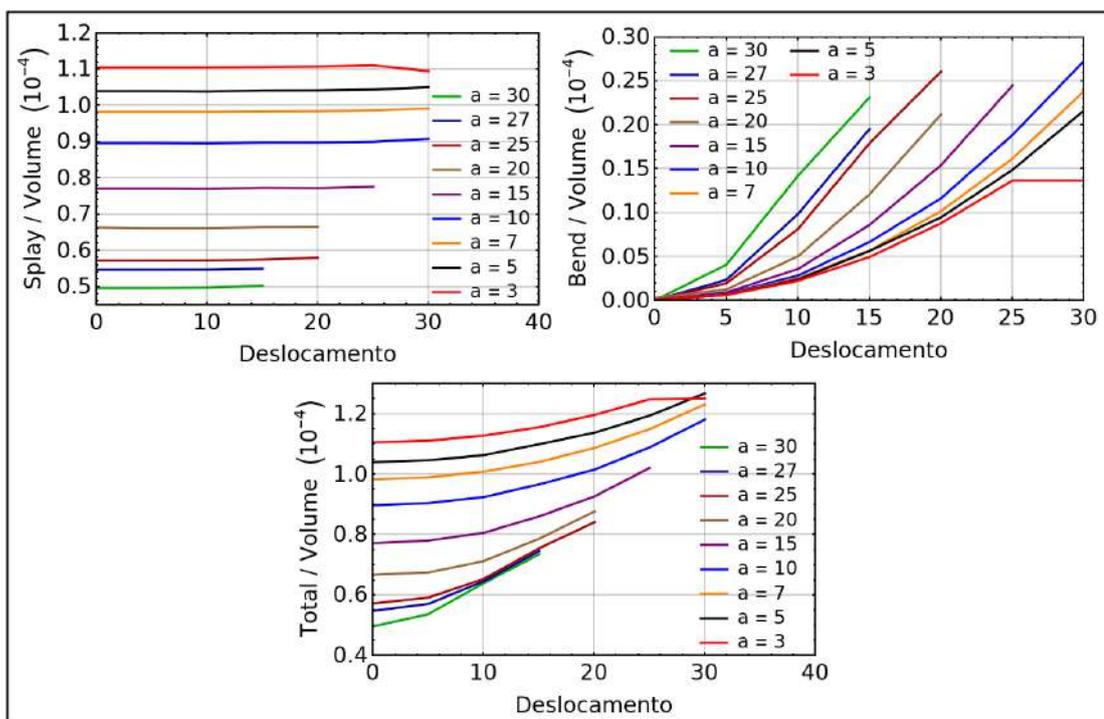


Figura 4.7: Energias *Splay*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* com condições de contorno homotrópicas em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos.

A Figura 4.8 mostra *shells* com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa. Pelas isosuperfícies é possível notar a presença de dois defeitos próximos à superfície interna. Nos casos em que o raio interno é pequeno, a natureza dos dois defeitos diferem: enquanto um é um *hedgheg* radial, o outro é um *hedgheg* hiperbólico [24]. Conforme o raio interno aumenta, os dois defeitos próximos à superfície interna se tornam similares, assumindo a forma de um *hedgheg* hiperbólico.

Pela Figura 4.9 é possível observar que a densidade de energia *Splay* e *Bend* são maiores perto da superfície interna, região onde há um espalhamento dos diretores pouco antes deles se dobrarem para satisfazer o ancoramento planar degenerado da superfície

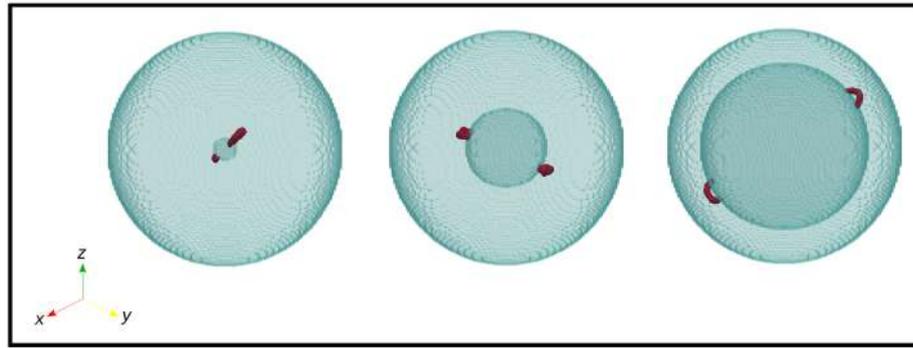


Figura 4.8: Isosuperfícies de uma gota nemática e *shells* nemáticas centradas com condições de contorno planar degenerada na superfície interna e homeotrópica na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 5, 15, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

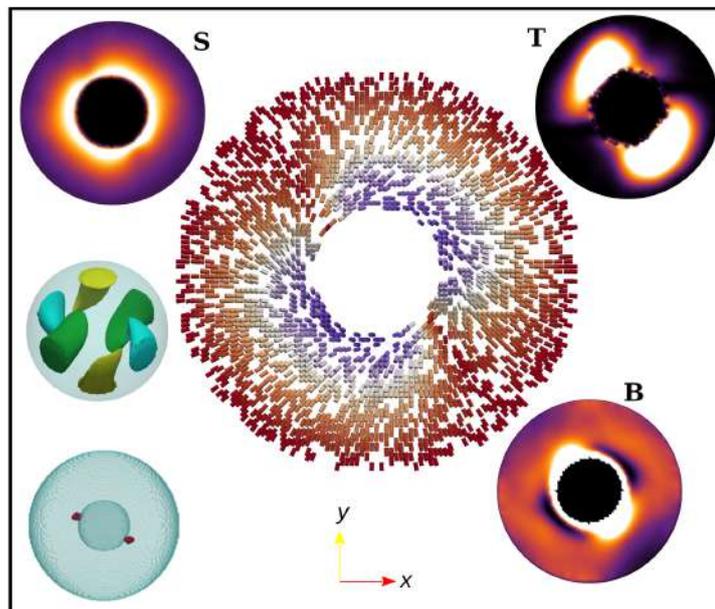


Figura 4.9: *Shell* nemática com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa, com raio interno $a = 15$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte efetuado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No canto esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energias *Twist* e o “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

interna. Também é possível notar uma maior densidade de energia *Twist* e *Bend* próxima aos defeitos da superfície interna. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo), demonstram uma estrutura radial torcida, ou seja, os diretores partem

radialmente da superfície externa, como na gota homeotrópica (Figura 4.6) mas precisam torcer ao redor da superfície interna para satisfazer as condições de contorno planar. Logo, as isosuperfícies demonstram a razão pela qual a energia de *Bend* é alta e energia de *Twist* não é desprezível (como no caso em que ambas superfícies são homeotrópicas) para esta *shell*, visto que os diretores precisam se torcer e dobrar para satisfazer as condições de contorno. Uma análise nos gráficos da Figura 4.10 revela que as energias *Splay*, *Bend* e a energia Total tendem a cair com o deslocamento quando os raios da gota interna são maiores, ao passo que para raios menores os valores não mudam muito com o deslocamento. A energia *Twist* cai abruptamente quando a gota interna é deslocada do centro e, de forma geral, se torna muito pequena se comparada às outras energias. Além disso, da Figura 4.10, é possível notar que as energias são maiores para *shells* mais finas e são menores para as *shells* mais grossas. Dessa forma, do ponto de vista elástico, é esperado que *shells* finas se tornem não-homogêneas.

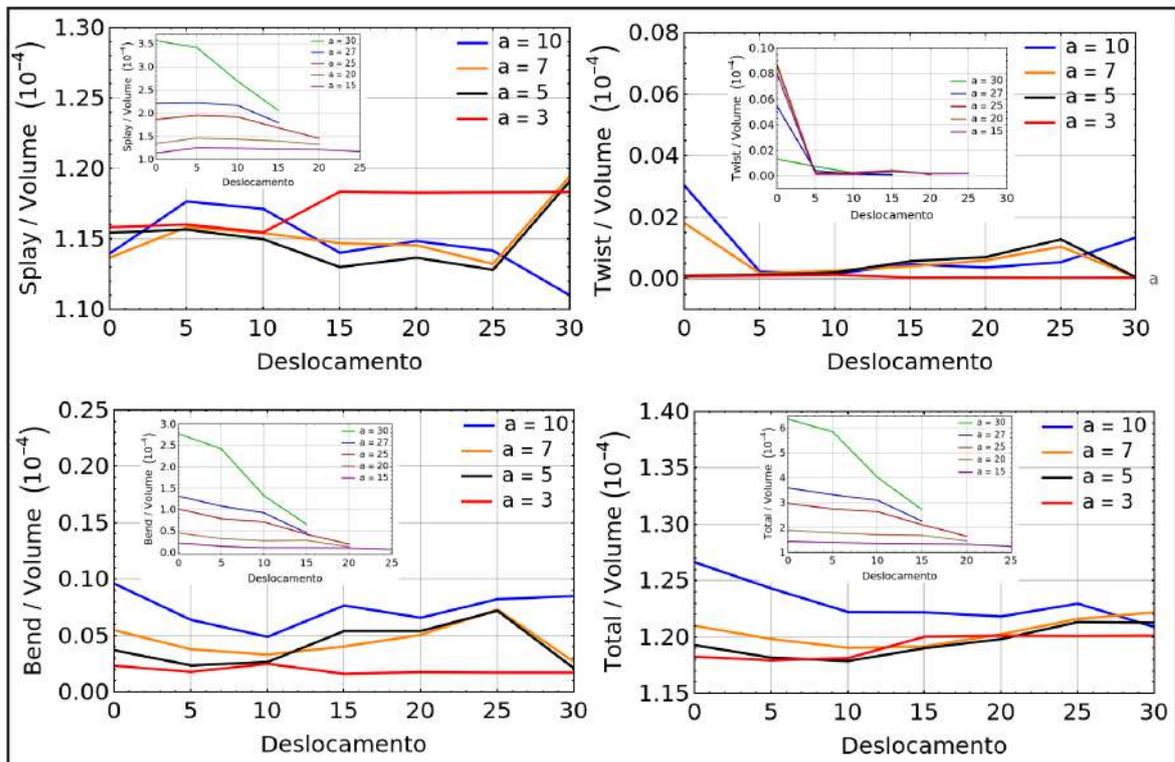


Figura 4.10: Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna para vários tamanhos de raios internos da *shell* com condições de contorno planar na superfície interna e homeotrópica na superfície externa.

A Figura 4.11 mostra *shells* com condições de contorno homotrópica na superfície interna e planar degenerada na superfície externa. É possível notar duas configurações de defeitos diferentes: para *shells* com raios internos menores há dois defeitos do tipo *meio-hedgehog* (arco) na superfície externa e um anel ao redor da superfície interna da *shell*, também conhecido como defeito *anel de saturno*; para *shells* com raios internos maiores, o anel de disclinação não é mais visto e permanecem apenas os dois *meio-hedgehog* na

superfície externa. Contudo, para esses casos, um dos meio-*hedgehogs* está localizado apenas próximo à superfície externa, enquanto o outro se expande até próximo à superfície interna. Na Figura 4.12 podemos ver como estão distribuídas as densidades de energia

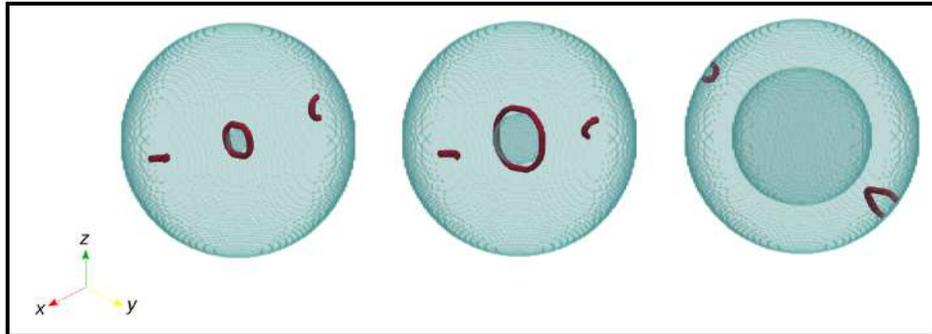


Figura 4.11: Isosuperfícies de uma gota nemática e *shells* nemáticas centradas com condições de contorno homeotrópica na superfície interna e planar degenerada na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 5, 10, 25$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

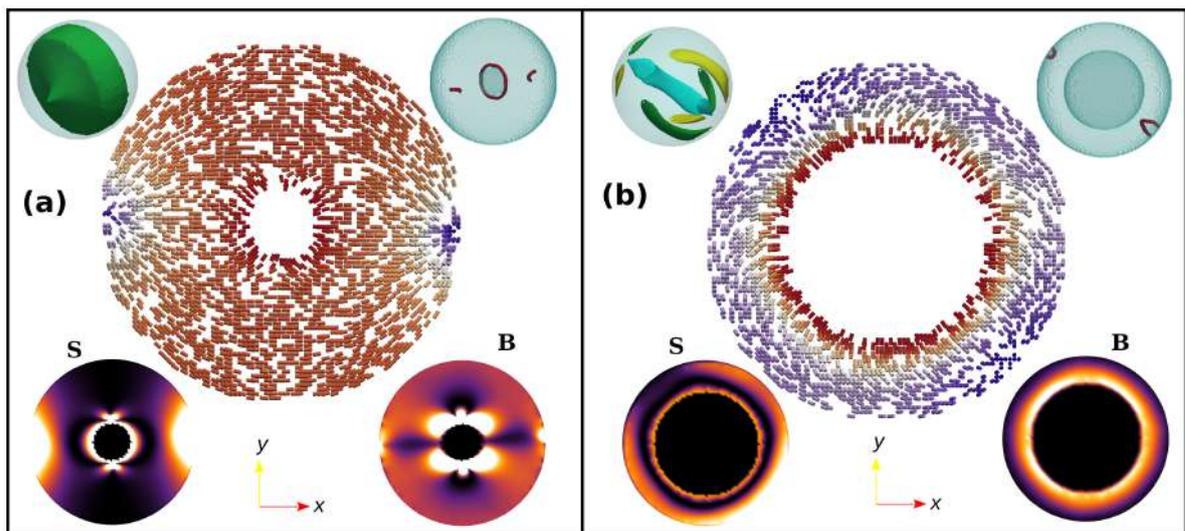


Figura 4.12: Em (a) uma *shell* nemática com raio interno $a = 10$ e ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar degenerado na superfície externa. Em (b) uma *shell* nemática com raio interno $a = 25$ e ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar degenerado na superfície externa. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto superior direito. No canto superior esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). As figuras na parte de baixo mostram as densidades de energia para um mesmo corte na região central da figura principal. Na figura o “S” designa as densidades de energias *Splay* e o “B” designa as densidades de energias *Bend*; nessa figuras as partes mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as ares mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

nas *shells* $a = 10$ e $a = 25$, onde se nota que a densidade de energia *Splay* é maior próxima

ao defeito em anel e aos defeitos da superfície externa, por haver um espalhamento dos diretores nessas regiões. Na *shell* $a = 10$ (Figura 4.12(a)) a região com maior concentração de energia *Bend* é a região em torno do defeito em forma de anel e ao redor da superfície externa, devido ao ancoramento planar. Além disso, a isosuperfície verde conecta os dois defeitos da superfície externa, semelhante ao que acontece na gota planar. Isso indica que para *shells* grossas, a organização geral é ditada pela superfície externa, o que pode ser entendido pelo fato de que o ancoramento planar favorece distorções do tipo *Bend* que, para o sistema em estudo, corresponde ao maior custo energético pois $K_{33} > K_{11} > K_{22}$. Na *shell* $a = 25$ (Figura 4.12(b)), as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) mostram uma organização complexa, onde as orientações principais ocorrem nas proximidades dos defeitos, direcionadas de um polo ao outro pela superfície externa. Uma inspeção nos gráficos das energias da Figura 4.13 mostra que as energias *Splay*, *Bend*

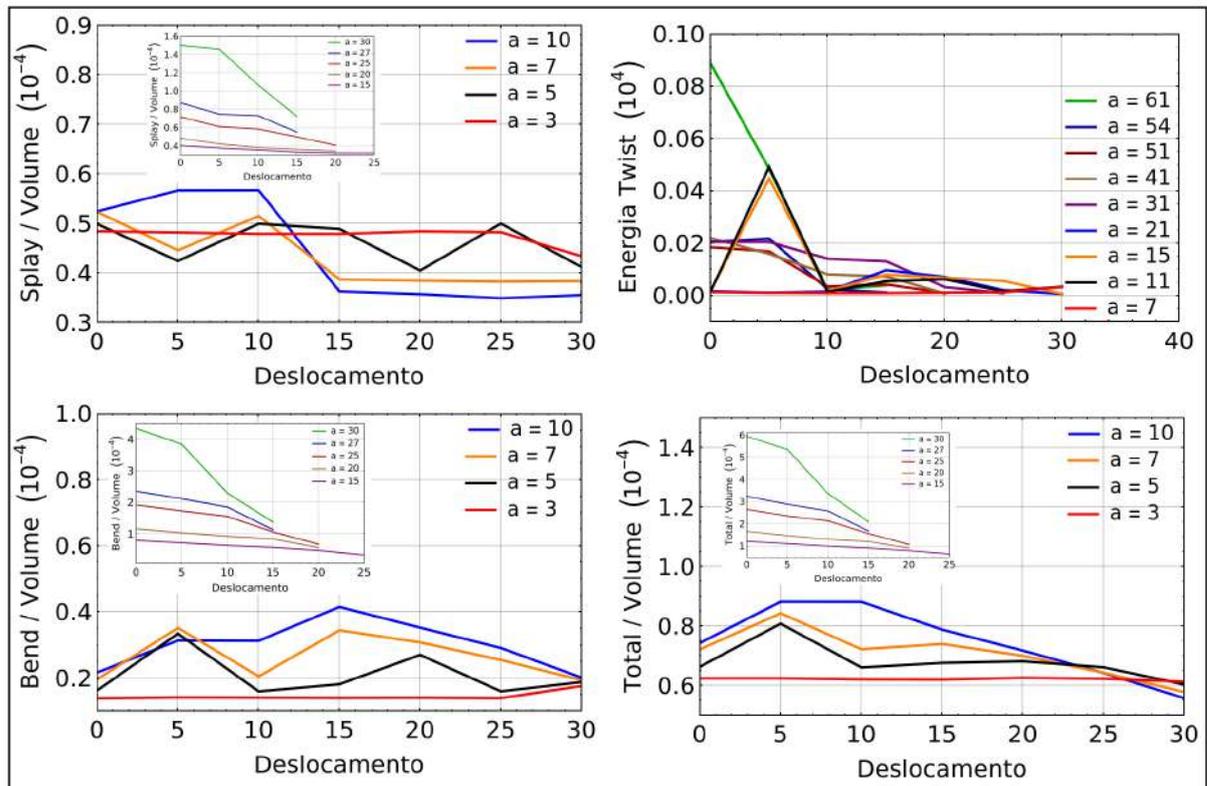


Figura 4.13: Energias *Splay*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna para vários tamanhos de raios internos da *shell* com condições de contorno homotrópica na superfície interna e planar na superfície externa.

e a energia Total são maiores para *shells* mais finas e menores para *shells* mais grossas. Nota-se também que o comportamento das curvas com o deslocamento é semelhante ao outro caso híbrido, sendo que para raios maiores as energias tendem a cair com o deslocamento. Espera-se, portanto, que a parte interna esteja deslocada para estes tipos de *shells*. Isso se deve ao fato de que quando a esfera interna é deslocada, o defeito da superfície externa próximo à superfície interna deslocada desaparece. Isso acontece

também para as *shells* com raio interno pequeno, e daí decorre o comportamento global de que a energia Total cai para todas as *shells*.

Realizamos também o estudo de como as energias elásticas por volume variam com o raio interno da *shell* para cada configuração de ancoramento das superfícies. Na Figura 4.14 as curvas em verde representam a condição planar na superfície interna e homeotrópica na externa (PH). A curva em azul representa a condição planar em ambas as superfícies (PP). A curva em vermelho representa a condição homeotrópica na superfície interna e planar na externa (HP). A curva em laranja representa a condição em que ambas as superfícies são mantidas com ancoramento homeotrópico (HH). Uma análise nessas curvas mostra que as *shells* com ancoramento PH apresentam um aumento nas energias *Splay*, *Bend* e Total conforme o raio interno aumenta. Comportamento semelhante é visto na *shell* HP, com a diferença que enquanto energia *Splay* é maior em PH do que em HP, a energia *Bend* é maior em HP do que em PH, mas a energia Total possui valores próximos nos dois casos. No caso das *shells* com condições HH, a energia *Splay* e a energia Total caem com o aumento do raio interno, enquanto a energia *Bend* se mantém praticamente constante com o aumento dos raios internos. As energias das *shells* PP possuem poucas variações quando os raios internos aumentam, a energia *Splay* apresenta uma leve queda com o aumento do raio interno e as energias *Bend* permanecem praticamente constantes. Concluímos, portanto, que no caso das *shells* PP e HH, aumentar o raio interno faz com que as condições de contorno fiquem mais facilmente ajustadas, ou seja, uma espessura pequena faz com que o efeito de curvatura seja reduzido, e, portanto, a energia total decresça. Os casos híbridos, contudo, se tornam cada vez mais frustradas com o aumento do raio interno, visto que as condições de contorno são muito diferentes. Assim, esta frustração resulta em um aumento da energia elástica total para as gotas PH e HP. Como comportamento geral, podemos perceber que as *shells* PP e HH têm energia total reduzida com o aumento do raio interno, o que é compreensível, pois as condições de contorno são mais facilmente satisfeitas, e o efeito da curvatura da gota diminuído. Por outro lado, aumentar o raio interno produz um aumento da energia elástica das *shells* híbridas (PH e HP), como esperado pela incompatibilidade dos ancoramentos das gotas interna e externa. Com exceção das *shells* HH, que têm *Twist* desprezível, os valores das energias de *Twist* das *shells* com condições de contorno PH, PP, HP são parecidos e mudam com o aumento da gota interna. No entanto, a energia *Twist* dessas configurações é muito menor quando comparada com as outras energias elásticas.

4.4 *Shells* $N = 1$

A Figura 4.15 mostra as isosuperfícies de *shells* $N = 1$ centradas com ancoramento planar em ambas as superfícies. As configurações de defeitos são as mesmas que aparecem no caso $N = 0$, ou seja: um par de *boojums*; dois pares de *boojums*; um par de *boojums*

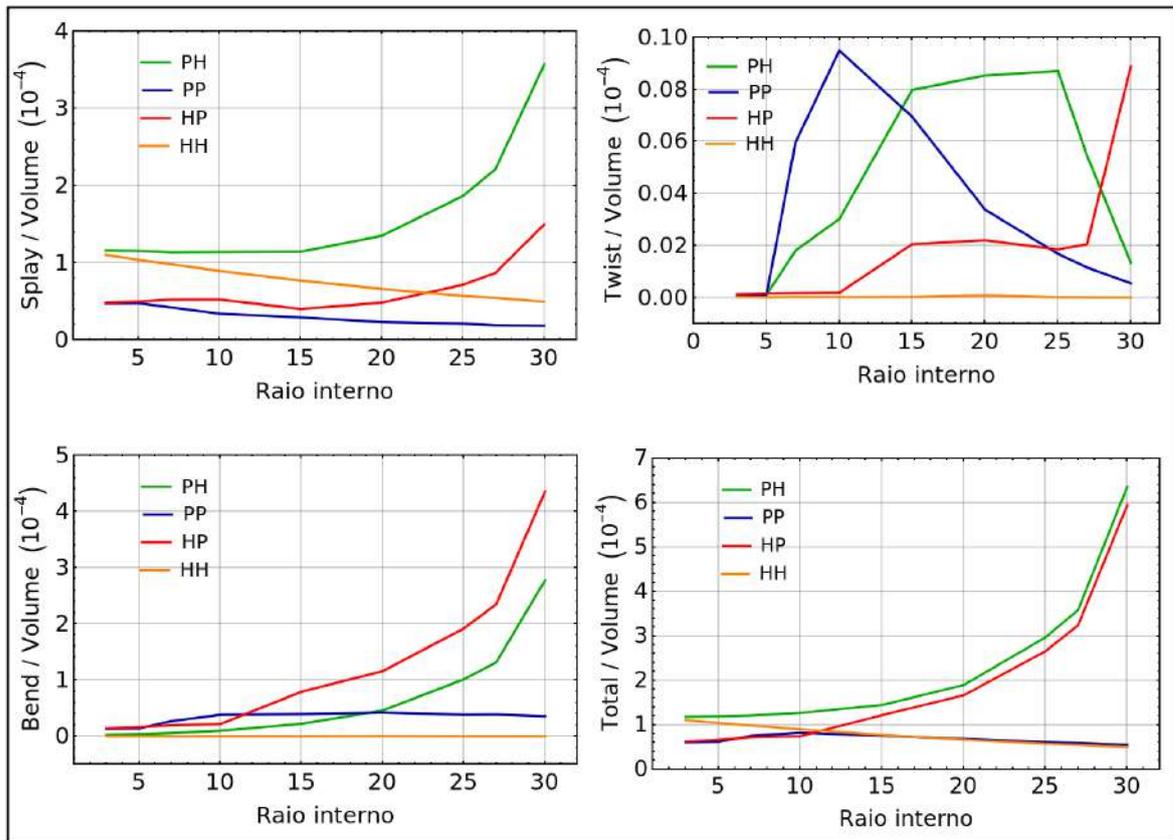


Figura 4.14: Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do raio interno para *shells* nemáticas com condições de contorno PH, PP, HP, HH.

e duas linhas de disclinação e quatro linhas de disclinação. No entanto, aqui existe uma diferença com relação à quantidade de vezes que os defeitos aparecem. Enquanto nas nemáticas havia apenas uma *shell* com dois pares de *boojums*, para $N = 1$ tem-se três casos em que essa configuração aparece. Além disso, há uma diminuição na quantidade de *shells* com quatro linhas de disclinação, passando de seis, no caso nemático, para quatro, no caso $N = 1$. Isso também é observado experimentalmente, onde no caso para baixa quiralidade os mesmos tipos de defeitos que o caso nemático são observados, porém, os regimes de raio interno onde cada defeito é observado mudam [26]. Observa-se que nos casos onde existem quatro linhas, a estrutura tetraédrica permanece, visto que as linhas de defeito se repelem assim como no caso $N = 0$. Além disso, observa-se que as quatro linhas surgem quando $R/a \approx 2$, como reportado na literatura [40].

A Figura 4.16 detalha configurações de defeitos para uma gota e *shells* $N = 1$ com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies. Para uma gota bipolar (Figura 4.16(a)), onde aparecem dois *boojums* na superfície, é possível observar que a energia de *Splay* está localizada próxima aos *boojums*, onde os diretores convergem. As deformações do tipo *Bend* também são localizadas próximas aos *boojums* e nas proximidades da superfície em regiões onde os diretores se doblam por conta da geometria esférica. Note que agora existe também uma energia associada a *Twist*, visto que a hélice colestérica

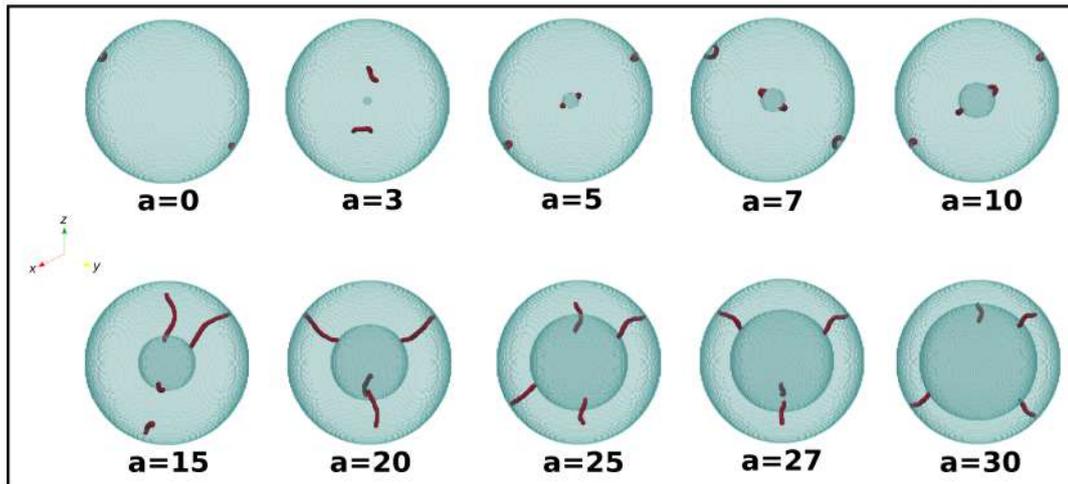


Figura 4.15: Isosuperfícies de uma gota e *shells* $N=1$ centradas com condições de contorno planares em ambas as superfícies. Em vermelho são regiões de defeitos topológicos. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

não é compatível com a estrutura esférica, causando compressões e alargamento da hélice. Para as *shells* bipolares, que ocorrem para raio interno pequeno (Figura 4.16(b)), nas quais aparecem um par de *boojums* em cada superfície, o comportamento é semelhante ao caso anterior, a energia de *Splay* é maior próxima dos *boojums*, enquanto a energia *Bend* está nas proximidades das duas superfícies por conta da geometria esférica. No caso das *shells* que possuem um par de *boojums* e duas linhas de disclinação, (Figura 4.16(c)), a densidade de energia *Splay* é maior perto do *boojums* enquanto a energia *Bend* é maior nas proximidades da superfície interna, a densidade de energia *Twist* é maior nas proximidades da superfície externa. Na configuração que apresenta as quatro linhas de disclinação, com estrutura tetraédrica (Figura 4.16(d)), a energia *Splay* e a energia *Bend* ficam próximas às regiões de defeitos. Para todas as configurações, a energia *Twist* apresenta aumento próximo das regiões de defeitos, principalmente próximo aos *boojums*. Para a gota e para a *shell* $a = 7$, as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) revelam a natureza quiral dos sistemas: a orientação preferencial em cada direção se alterna ao longo da superfície externa, ao mesmo passo que torce indo de um polo ao outro. Para a *shell* $a = 15$, as isosuperfícies mostram formas torcidas incompletas que se encontram no *boojum* da superfície externa, ao passo que próximo das linhas de defeito não chegam até o polo. Para a *shell* $a = 20$ a isosuperfície amarela forma um loop na região equatorial, enquanto a isosuperfície azul (direção y) está localizada entre a superfície interna e os polos e liga as duas linhas de defeito. Nos gráficos das energias elásticas mostrados na Figura 4.17 é possível observar que, para *shells* centradas, a energia *Splay* é menor quanto maior for o raio interno da *shell*, e, excetuando os casos $a = 3$ e $a = 5$, as energias possuem grandes variações quando a gota interna é deslocada, mas, de forma geral, percebe-se uma tendência de diminuir com o deslocamento. A energia

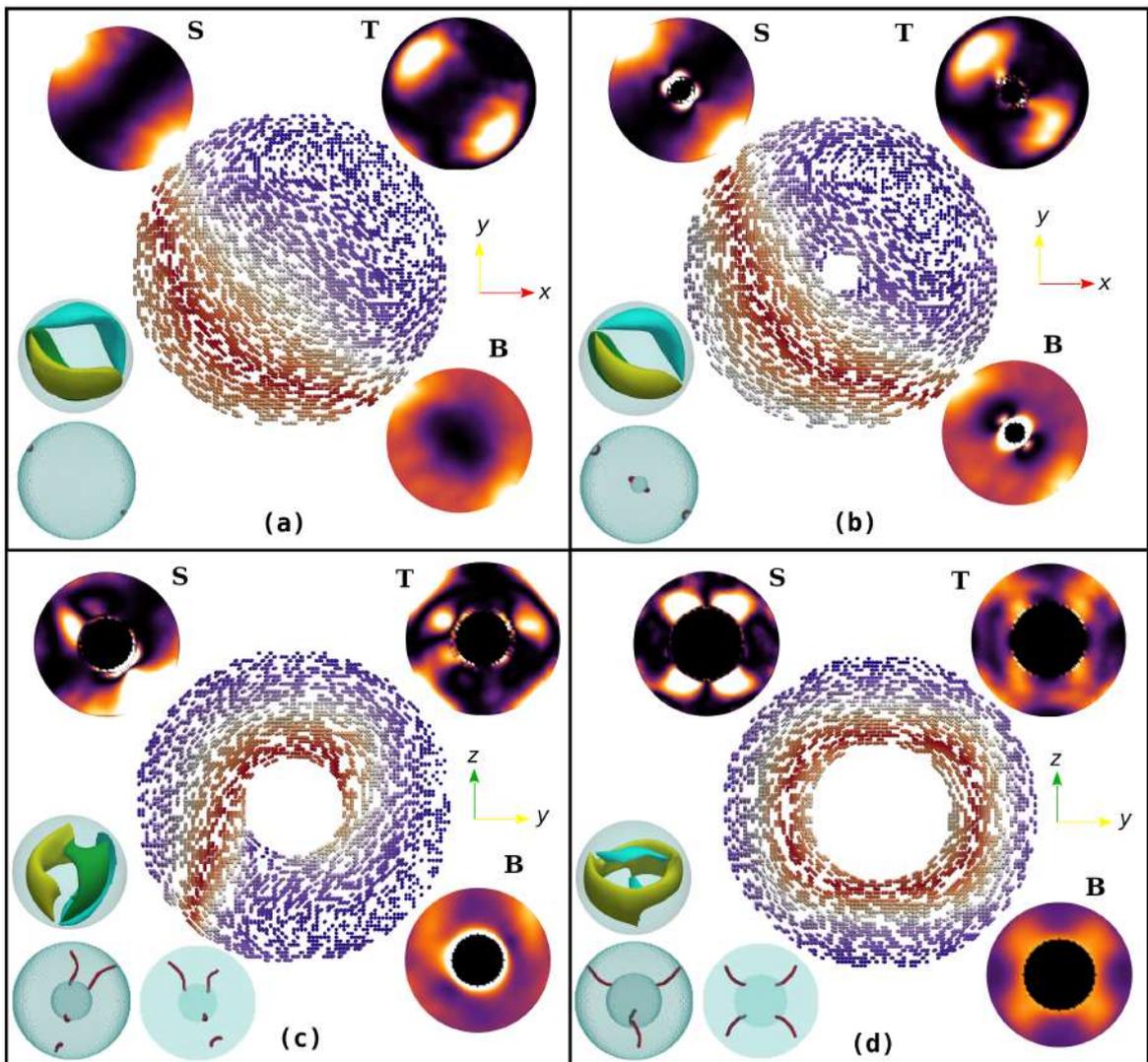


Figura 4.16: Gota e *shells* $N = 1$ com ancoramento planar em ambas as superfícies. Em (a) uma gota com uma estrutura formada por dois *boojums*. Em (b) uma *shell* com raio interno $a = 7$ que possui dois pares de *boojums*. Em (c) uma *shell* com raio interno $a = 15$ que possui dois *boojums* e duas linhas de disclinação. Em (d) uma *shell* com raio interno $a = 20$ que possui quatro linhas de disclinação. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte efetuado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que ficar no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “S” designa as densidades de energias *Splay*, “T” designa as densidades de energia *Twist* e “B” designa as densidades de energias *Bend*; nessa figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia, já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

Twist é maior para *shells* com raios internos maiores e tende a se manter constante com o deslocamento da gota interna para *shells* grossas e finas e a cair para *shells* com raios internos intermediários. A energia *Bend* se mantém constante com o deslocamento para

os casos $a = 3$ e $a = 5$. Para as demais *shells*, há grande variação nos valores, mas a tendência geral é diminuir com o deslocamento. O comportamento das curvas de energia Total é influenciada principalmente pela energia *Bend*, ou seja, permanece constante para *shells* mais grossas e tende a diminuir para *shells* mais finas. Para os casos em que o raio interno é pequeno, ou seja, os casos bipolares, há pouca mudança com o deslocamento da gota interna. Contudo, observa-se que para os casos com estrutura tetraédrica, assim como no caso nemático, a energia total diminui com o deslocamento da gota interna, pois os defeitos diminuem de tamanho ao se deslocarem para as regiões mais finas das *shells*, o que conseqüentemente diminui a energia das distorções.

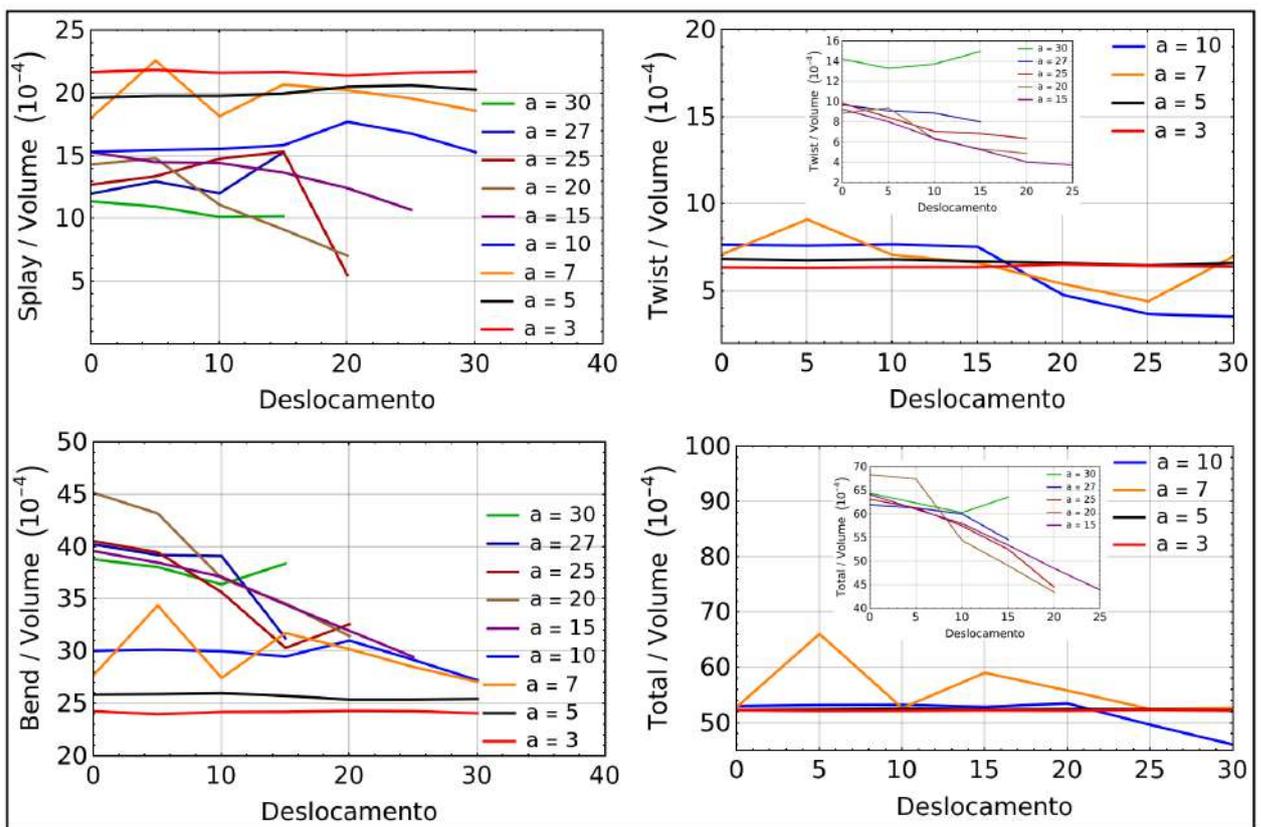


Figura 4.17: Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno planares em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos.

A Figura 4.18 mostra o caso $N = 1$ com condições de contorno homeotrópicas em ambas as superfícies. Semelhantemente ao caso nemático, nota-se a formação de um padrão radial. Inicialmente observa-se a formação de um defeito anelar, quando temos uma simples gota, destacado em vermelho no centro da gota do tipo *hedgehog*. Quando o cristal líquido fica confinado entre as duas superfícies homeotrópicas (*shell*), a carga topológica exigida pelo Teorema de Gauss é fornecida pela gota interna, a qual desempenha o mesmo papel de um *hedgehog* [33]. Da Figura 4.19, onde vemos uma gota homeotrópica (Figura 4.19(a)), e uma *shell* com a esfera interior centrada (Figura 4.19(b)), tem-se que energia a

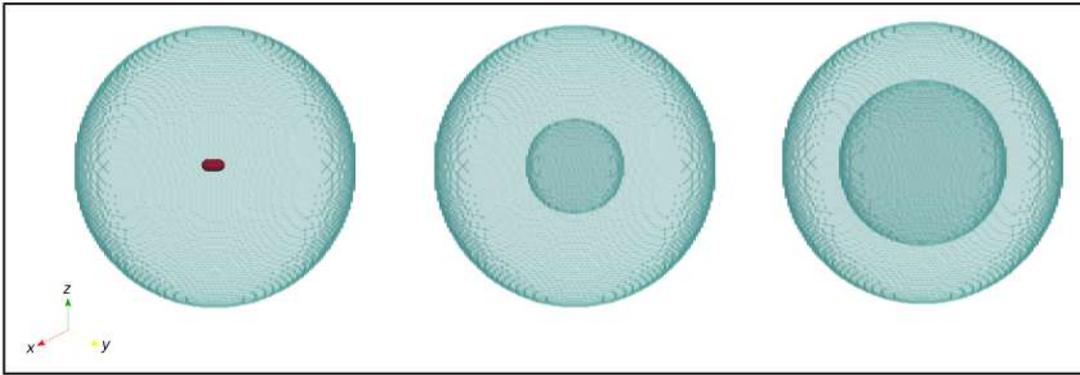


Figura 4.18: Isosuperfícies de *shells* $N = 1$ centradas com condições de contorno homeotrópicas. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 0, 15, 25$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Twist não é mais negligenciável como ocorria no caso nemático. Isso ocorre porque a hélice colestérica é suprimida pelas condições de contorno. Logo, o sistema permanece desenrolado e, portanto, frustrado, resultando em uma alta energia elástica de *Twist*. Observa-se também que a maioria das deformações do tipo *Splay* ocorrem no centro da gota e próximo à superfície interna no caso da *shell*, onde há um espalhamento dos diretores, dando origem à deformação tipo *Splay* para satisfazer as condições de contorno. As deformações do tipo *Bend* estão localizadas perto do centro, causadas por diretores girando em torno do anel de defeito, no caso da gota. No caso das *shells*, a ausência do defeito central faz com que a energia de *Bend* seja desprezível, como mostra a Figura 4.19(b). Na Figura 4.19(c) e na Figura 4.19(d) vemos duas *shells* com deslocamento da esfera central em 25 unidades. A do lado esquerdo, com $a = 3$, e a do lado direito com $a = 15$. Quando a *shell* é grossa ($a = 3$), vemos que ao deslocar a esfera central para baixo resulta na volta do *hedgehog* central, característico da esfera. Isso quer dizer que a *shell* central se comporta como uma partícula coloidal, e que a presença dos dois defeitos (*hedgehog* e na esfera central) aumenta a energia elástica do sistema. Do lado direito, vemos uma *shell* mais fina ($a = 15$) também deslocada 25 unidades. Podemos notar uma leve mudança na coloração dos diretores. Isso representa uma pequena torção que existe em decorrência da quiralidade do sistema. Consequentemente, a energia de *Twist* diminui ao deslocar-se a esfera central. Contudo, a energia de *Bend* deixa de ser desprezível, e fica concentrada na parte inferior da *shell*. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) no caso da gota e da *shell* centrada apresentam comportamento semelhante ao visto no caso nemático, com a diferença que agora a isosuperfície amarela que atravessa o anel de defeito central. Esse comportamento igual ao caso nemático indica que a hélice está totalmente desenrolada nesses casos. No caso deslocado $a = 3$, a isosuperfície verde atravessa a anel de defeito central, mostrando que o deslocamento muda a orientação do defeito central; é possível se observar a distorção causada pelo esfera deslocada na isosuperfície amarela. No caso deslocado $a = 15$, as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde),

n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) indicam uma estrutura com simetria radial em z , porém, nas direções x e y , a estrutura é radial torcida, como consequência do maior espaço disponível para torção requerida pela quiralidade do sistema.

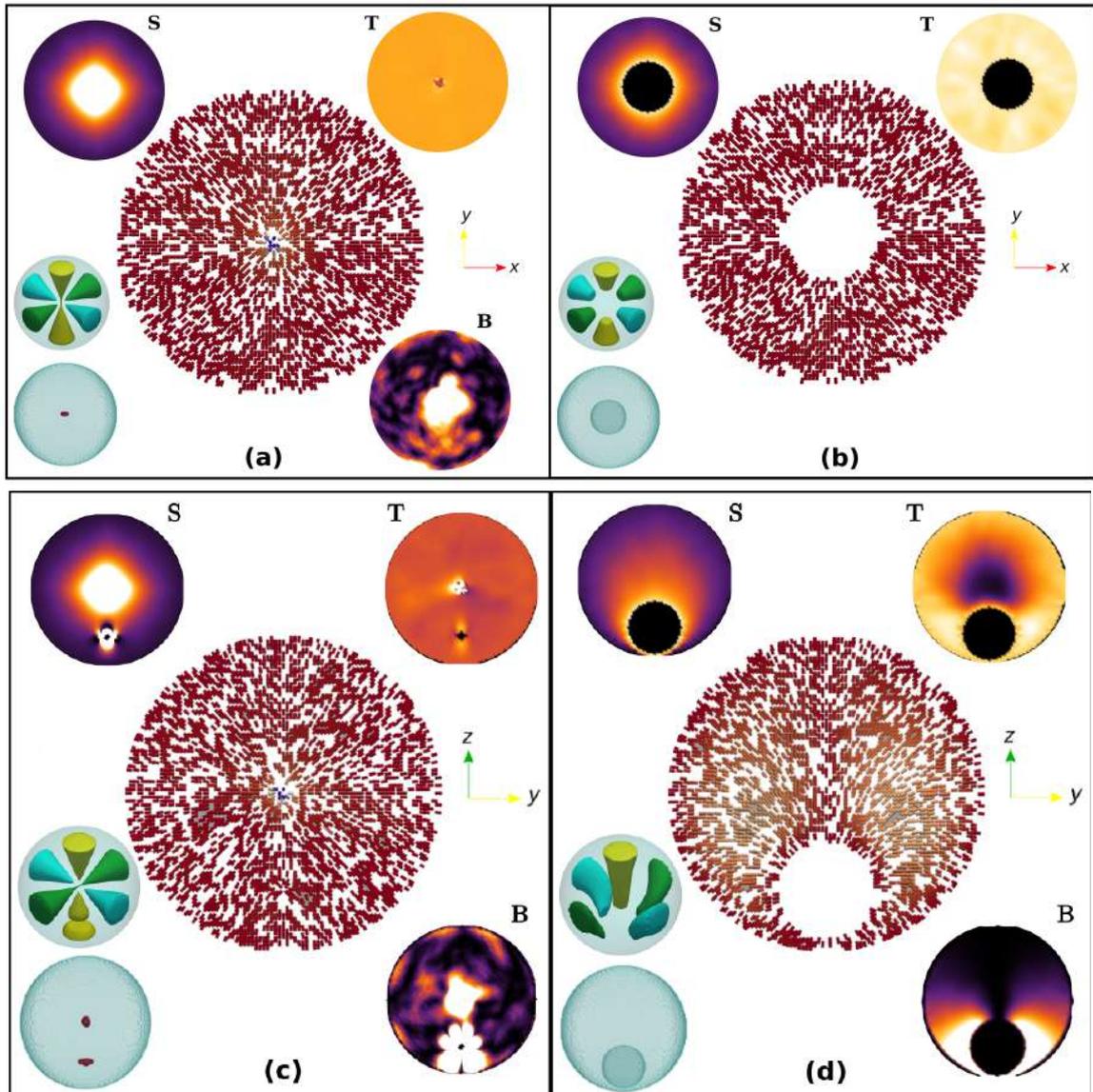


Figura 4.19: Em (a) uma gota $N = 1$ homeotrópica com um *boojum* na região central. Em (b) uma *shell* $N = 1$ com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies e raio interno $a = 15$. Em (c) representação do deslocamento da esfera central em 25 unidades de uma *shell* homeotrópica com $a = 3$. Em (d) representação do deslocamento da esfera central em 25 unidades de uma *shell* homeotrópica com $a = 15$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “S” designa as densidades de energias *Splay*, “T” designa as densidades de energia *Twist* e “B” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

Ao analisar as curvas da Figura 4.20, nota-se que a energia *Splay* é maior quanto menor o raio e , excetuando o caso $a = 3$, permanece constante com o deslocamento de gota interna. A energia *Bend* aumenta com o deslocamento da gota interna e quanto maior o valor da gota interna, mais rápido o valor da energia cresce com o deslocamento. A energia *Twist* decresce com o deslocamento da gota interna. Isso porque conforme a gota interna se afasta do centro, começa a existir espaço suficiente para a hélice colestérica começar a torcer, o que por sua vez reduz a energia elástica de *Twist*. O gráfico da energia Total mostra que todas as curvas tendem a aumentar com o deslocamento da gota interna, revelando que no estado de mínima energia a gota interna tende a ficar no centro. Além disso, nota-se que para as *shells* centradas, quanto maior o valor do raio interno, menor é a sua energia elástica Total.

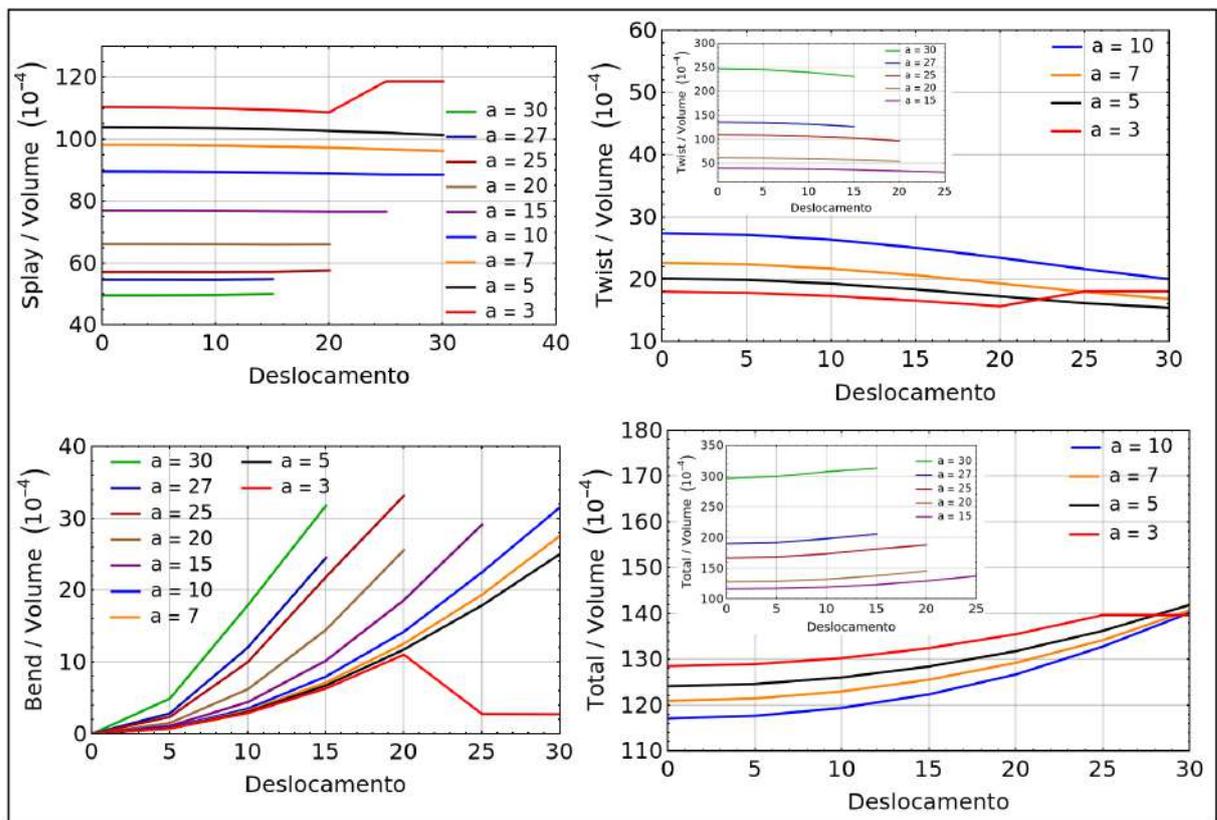


Figura 4.20: Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno homotrópicas em ambas as superfícies para vários tamanhos de raios internos.

A Figura 4.21 esquematiza *shells* $N = 1$ com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa. A configuração dos defeitos é semelhante ao caso nemático, onde, pelas isosuperfícies, nota-se o aparecimento de dois defeitos na superfície interna. No entanto, no caso $a = 30$, além dos dois defeitos, há o aparecimento de um defeito em forma de *loop* torcido.

Pela Figura 4.22(a), caso $a = 10$, é possível observar que a densidade de energia *Splay*

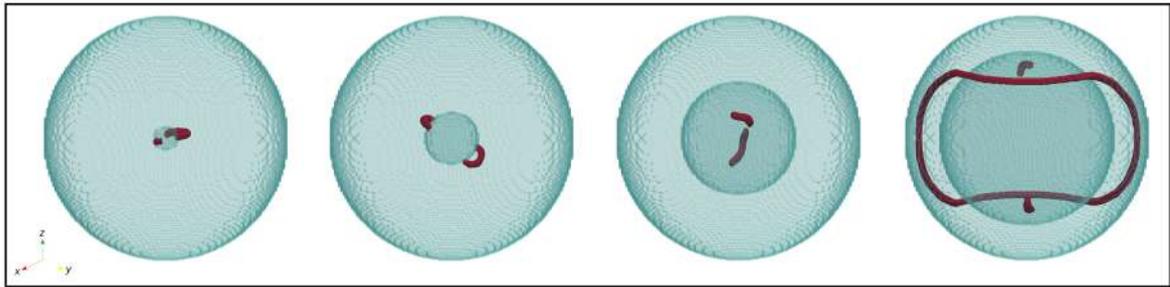


Figura 4.21: Isosuperfícies de *shells* $N = 1$ centradas com condições de contorno planar degenerada na superfície interna e homeotrópica na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios interno são: $a = 5, 10, 20, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

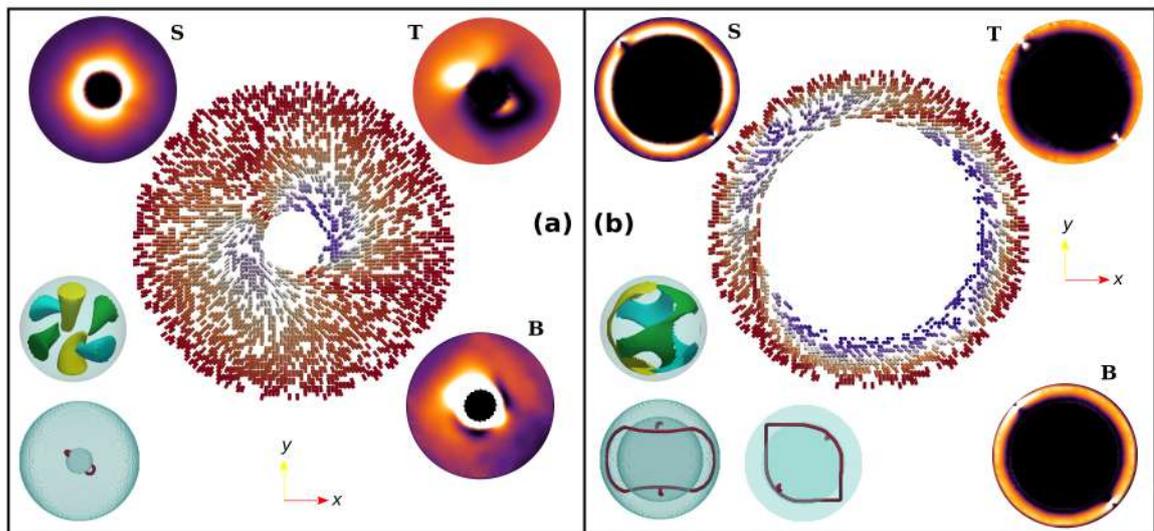


Figura 4.22: Em (a) uma *shell* $N = 1$ com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa e raio interno $a = 10$. Em (b) *shell* $N = 1$ com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa e raio interno $a = 30$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte realizado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “S” designa as densidades de energias *Splay*, “T” designa as densidades de energia *Twist* e “B” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

e *Bend* são maiores perto da superfície interna. A energia de *Splay* é proveniente da convergência dos diretores devida ao ancoramento homeotrópico na superfície externa, enquanto a energia de *Bend* é causada pela flexão dos diretores ao se ajustarem ao ancoramento planar na superfície interna. A densidade de energia *Twist*, por sua vez, é muito diferente do caso nemático. Com exceção de regiões próximas à superfície interna, onde

a mudança do ancoramento homeotrópico para o planar permite a torção da hélice coles-térica, no restante da *shell* a hélice é suprimida, aumentando assim consideravelmente a contribuição de *Twist*. Para o caso $a = 30$ (Figura 4.22(b)), as energias têm comporta-mento semelhante ao caso $a = 10$, no entanto, é possível notar que nas extremidades do defeito que circula a gota interna, há um aumento em todas as energias elásticas próximo à superfície externa. Para o caso $a = 10$, as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) mostram que, no caso $a = 10$, o padrão radial torcido ocorre, permitindo assim satisfazer as condições de contorno e a quiralidade do sistema. No caso $a = 30$, as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) mostram que há uma estrutura complexa, que indica uma simetria torcida com domínios (representada pelos diretores em azul na figura principal, por exemplo) nas 3 direções cartesianas que contornam a gota interna.

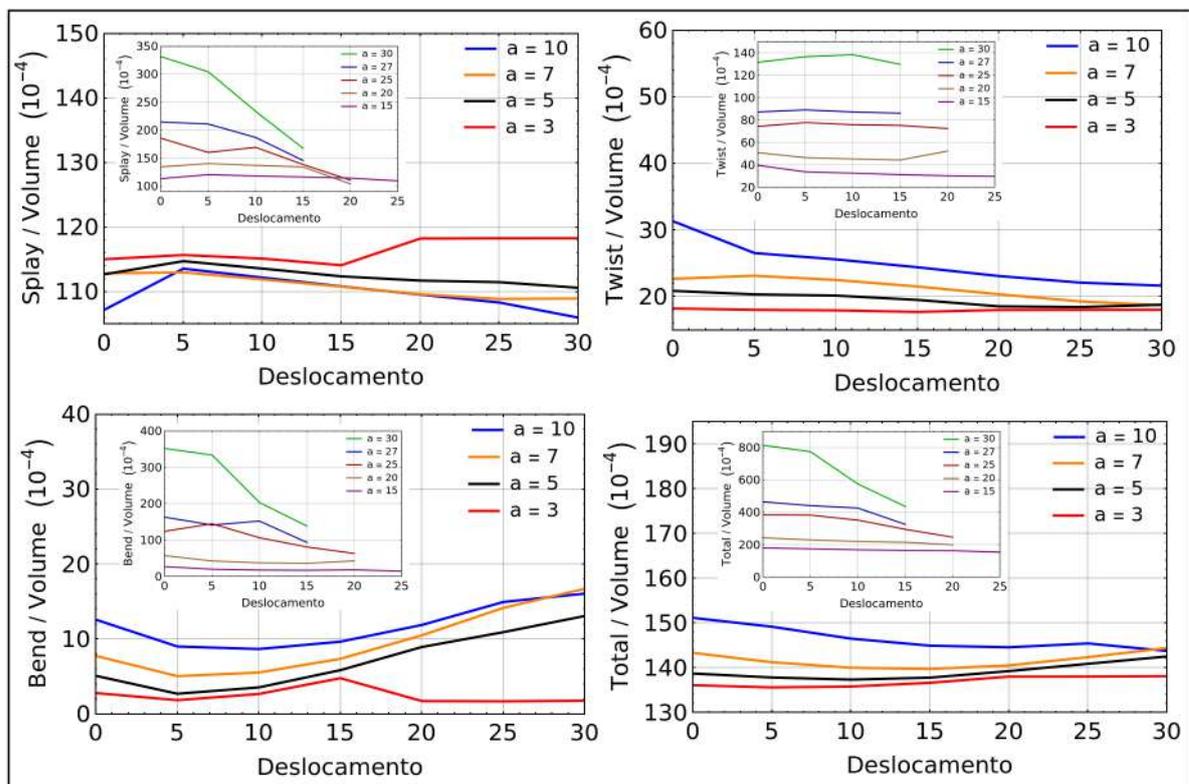


Figura 4.23: Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno planar na superfície interna e homeotrópico na superfície externa para vários tamanhos de raios internos.

Analisando os gráficos de energia da Figura 4.23, nota-se que a energia *Splay* possui valores de energia que são muito próximos para *shells* que possuem raio interno menores, além de não haver grandes variações nos valores das energias com o deslocamento da gota interna; em *shells* com raios interno maiores a energia *Splay* aumenta com o raio interno e tende a diminuir com o deslocamento da gota interna. A energia *Twist* aumenta com o raio interno em *shells* centradas e, principalmente em *shells* com raios internos menores,

não há grandes variações nos valores das energias quando a gota interna é deslocada do centro. A energia *Bend* em *shells* centradas é maior quando maior o raio interno. A energia *Bend* para *shells* com raios internos menores tende inicialmente a diminuir com o deslocamento, mas depois voltam a crescer, pois o assim como nas *shells* com condições de contorno homeotrópicas em ambas as superfícies, ao deslocar a gota interna, o forte ancoramento homeotrópico da superfície externa faz com que haja um aumento da energia *Bend* em regiões mais finas da *shell*. Por outro lado, A energia *Bend* em *shells* com raios internos maiores tendem a cair com o deslocamento. Os valores da energia Total para *shells* com raios internos menores tendem a não apresentar grandes variações com o deslocamento da gota interna; para *shells* com raio interno maior, principalmente o caso $a = 30$, esses valores tendem a cair com o deslocamento.

A Figura 4.24 mostra *shells* $N = 1$ com condições de contorno homeotrópica na superfície interna e planar degenerada na superfície externa. A configuração de defeitos vista é a mesma vista para *shells* nemáticas com raios internos pequenos, onde há dois defeitos do tipo *boojum* na superfície externa e um anel de defeito na região equatorial na *shell*. Entretanto, diferentemente no que ocorre nas *shells* nemáticas, onde o anel de disclinação não é visto para *shells* com raios interno maiores, aqui ele permanece mesmo para *shells* mais finas.

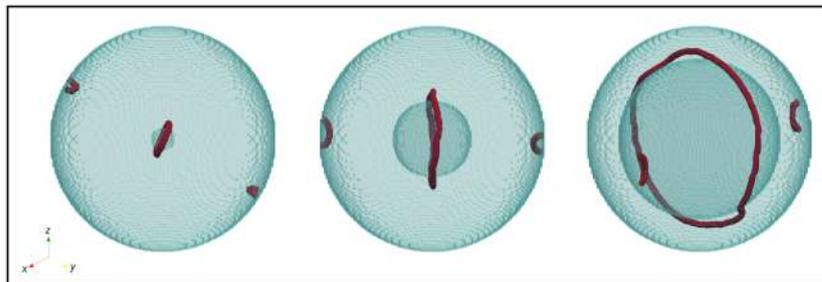


Figura 4.24: Isosuperfícies de *shells* $N = 1$ centradas com condições de contorno homeotrópica na superfície interna e planar degenerada na superfície externa. Em vermelho são regiões de defeitos. Da esquerda para a direita, os raios internos são: $a = 5, 15, 30$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Na Figura 4.25 podemos ver a configuração dos diretores, formando uma espécie de estrutura bipolar com um defeito tipo anel no centro, e como estão distribuídas as densidades de energia na *shell*. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) indicam que ao longo da direção z os diretores assumem a mesma orientação que uma estrutura bipolar. Contudo, as orientações em x e y apresentam pequenas intrusões ao redor da esfera central, causadas pelo anel de defeito. Nota-se que a densidade de energia *Splay* é maior principalmente próximo aos *boojums* da superfície externa, por haver um espalhamento dos diretores nessas regiões. A região com maior concentração de energia *Bend* é a região em torno do defeito em forma de anel. Assim como a densidade de energia *Splay*, a densidade de energia *Twist* é maior nas proximidades dos *boojums*. É

interessante notar como a estrutura difere com relação ao caso oposto, em que a superfície de fora é homeotrópica enquanto a interna é planar. Aqui, a hélice colestérica consegue rotacionar próximo às superfícies externas, reduzindo a energia de *Twist*.

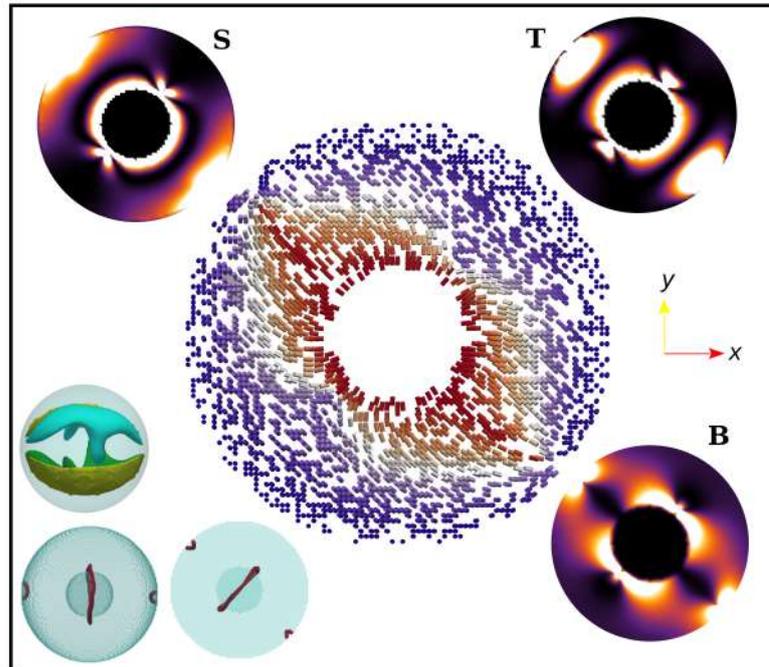


Figura 4.25: *Shell* $N = 1$ com ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa e raio interno $a = 15$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte realizado na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No lado esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

Uma análise nos gráficos da Figura 4.26 revela que os valores de energia de *Splay* não sofrem muita variação com o deslocamento da gota interna para *shells* com raios internos menores. Por outro lado, para *shells* com raios interno maiores, a energia *Splay* tende a cair com o deslocamento. De forma geral, a energia *Twist* aumenta com o raio interno em *shells* centradas, e tende a diminuir com o deslocamento principalmente em *shells* com raios internos maiores. A energia *Bend* é maior quanto maior o raio interno e tende a diminuir com o deslocamento em *shells* com raios internos maiores. O gráfico da energia Total mostra que a energia aumenta com o aumento do raio interno e tende a cair com o deslocamento da gota interna.

O estudo de como as energias elásticas por volume variam com o raio interno das *shells* $N = 1$ para cada configuração de ancoramento das superfícies é mostrado na Figura 4.27.

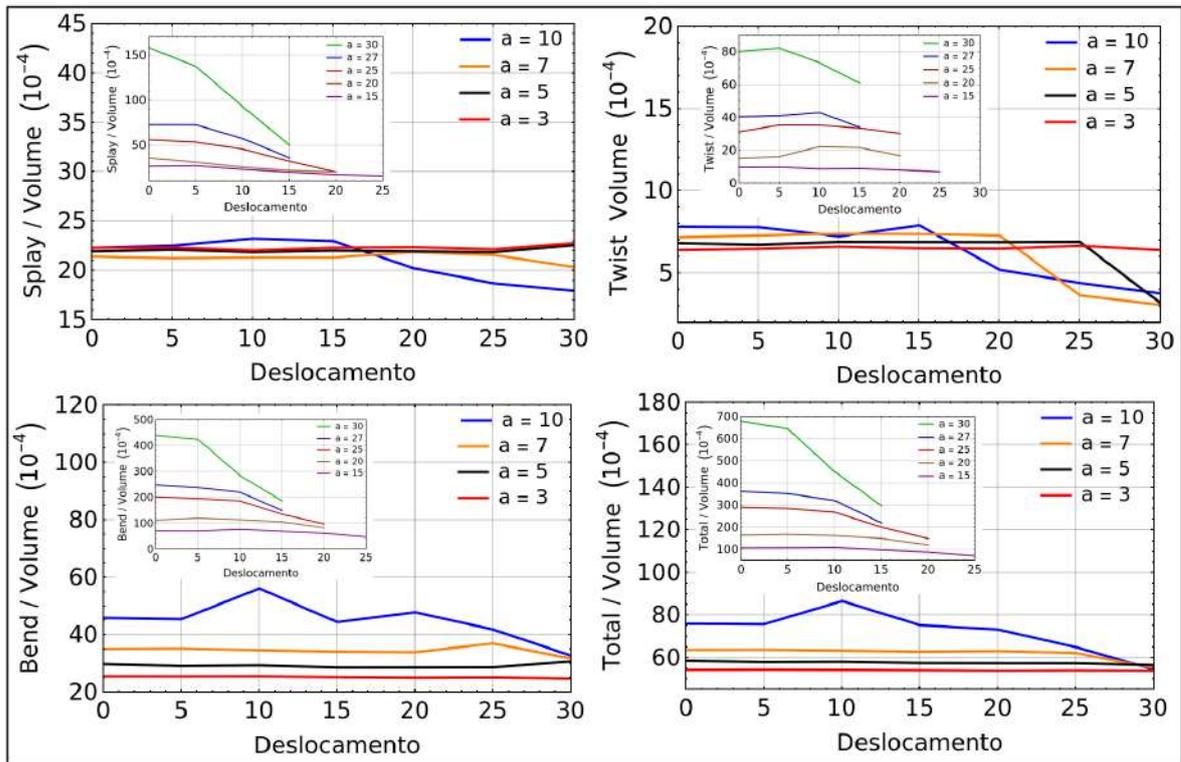


Figura 4.26: Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do deslocamento da gota interna da *shell* $N = 1$ com condições de contorno homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa para vários tamanhos de raios internos.

As curvas em verde representam a condição planar na superfície interna e homeotrópica na externa (PH). A curva em azul representa a condição planar em ambas as superfícies (PP). A curva em vermelho representa a condição homeotrópica na superfície interna e planar na externa (HP). A curva em laranja representa a condição em que ambas as superfícies são mantidas com ancoramento homeotrópico (HH). Uma inspeção nessas curvas mostra que as *shells* com ancoramento PH apresentam um aumento nas energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e Total conforme o raio interno aumenta. Comportamento semelhante é visto na *shell* HP, com a diferença que enquanto energias *Splay*, *Twist* e Total são maiores em PH do que em HP e a energia *Bend* é maior em HP do que em PH. No caso das *shells* com condições HH, a energia *Splay* cai com o aumento do raio interno, as energias *Twist* e Total aumentam com o raio interno e a energia *Bend* permanece constante em zero. As energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e Total das *shells* PP permanecem praticamente constantes com o aumento do raio interno.

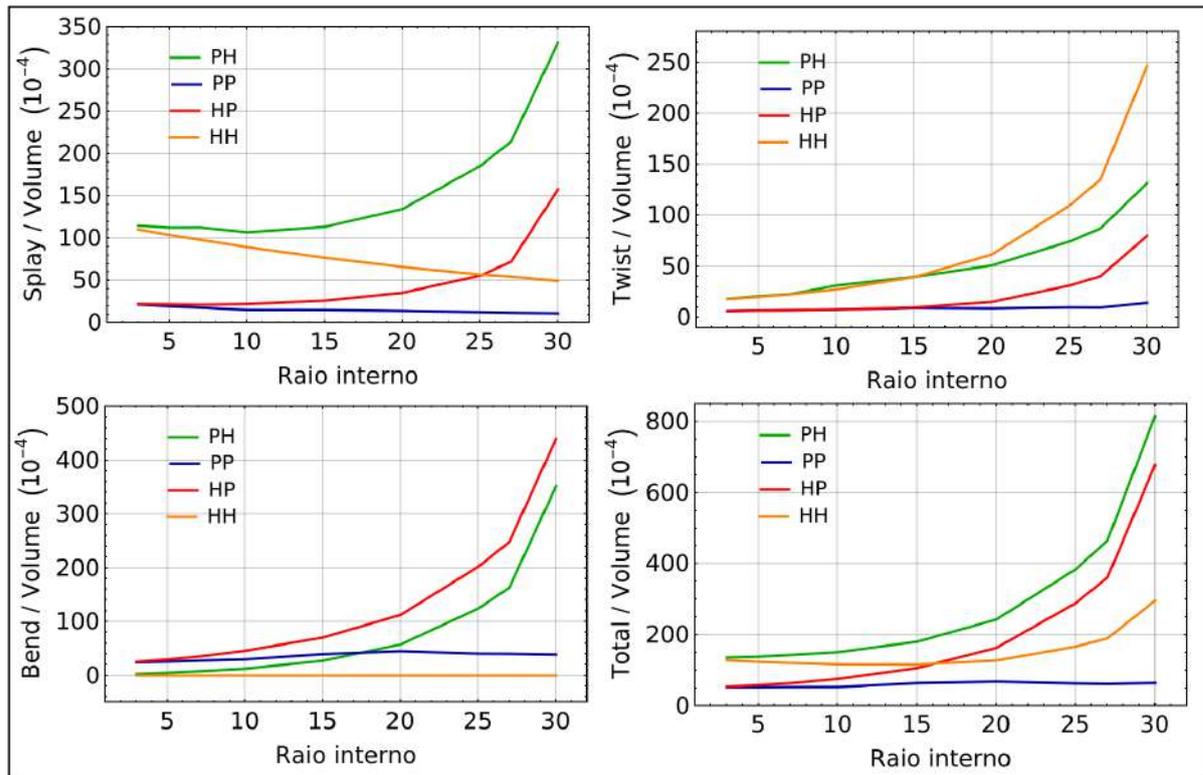


Figura 4.27: Energias *Splay*, *Twist*, *Bend* e energia elástica Total em função do raio interno para *shells* $N = 1$ com condições de contorno PH, PP, HP, HH.

4.5 *Shells* $N = 2$

Nesta seção apresentamos os dois casos híbridos, para os quais a quiralidade do sistema é aumentada para $N = 2$. Como aumentar a quiralidade faz com que o sistema fique frequentemente preso em estados metaestáveis, apresentaremos apenas dois casos em que o estado final encontrado parece coerente com o que se espera (e sem a presença de diretores desorganizados como acontece com frequência nestes estados metaestáveis). Além disso, não apresentaremos o caso com ambas as superfícies planares, ou ambas homeotrópicas, pois essas situações já foram estudadas anteriormente na literatura. Na Figura 4.28 é visto o caso da *shell* $N = 2$ com ancoramento planar na superfície interna e homeotrópico na superfície externa, a configuração estável apresenta dois *boojums* na superfície interna e há agora o aparecimento de um defeito em forma de anel localizado na região equatorial da *shell*. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) revelam que as isosuperfícies azul e a amarela se entrelaçam em torno do anel de defeito, ou seja, existe uma torção próxima à superfície externa causada pela quiralidade do sistema, enquanto a isosuperfície verde atravessa o meio do anel. Nota-se que além de ocorrerem próximas aos *boojums* da superfície interna, deformações *Splay* e *Bend* ocorrem em sua maioria nas regiões externas da *shell*, pois o forte ancoramento da superfície proíbe *Twist* e causa deformação *Splay* conforme a parte interna se enrola para satisfazer a quiralidade. É

possível notar que as deformações *Bend* ocorrem ao redor do anel de defeito.

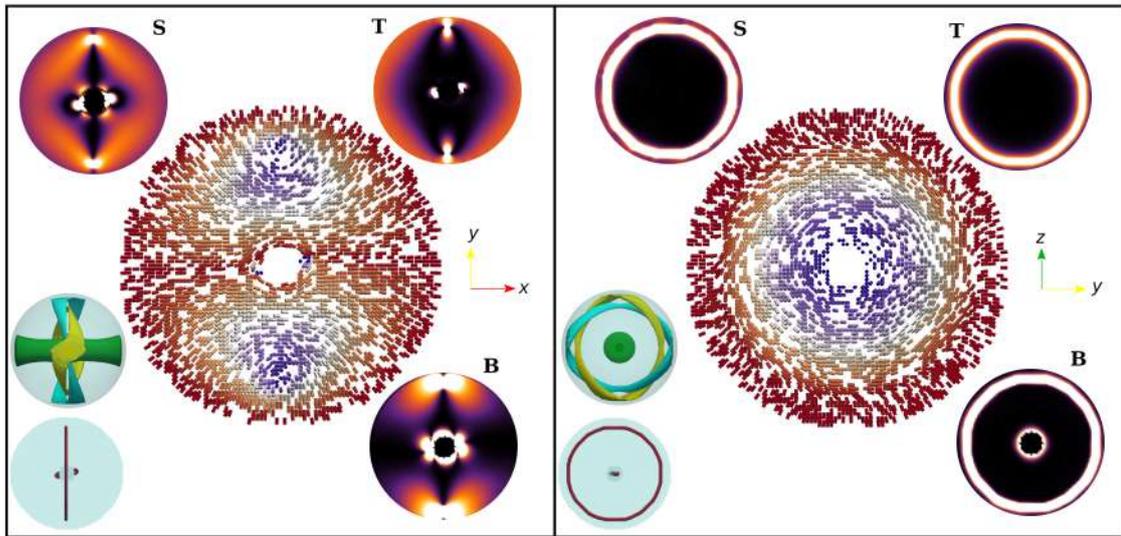


Figura 4.28: Dois cortes em direções diferentes na parte central de uma *Shell* $N = 2$ com ancoramento planar na superfície interna e homeotrópico na superfície externa e raio interno $a = 7$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No canto esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

A Figura 4.29 mostra o caso $N = 2$ em que o ancoramento na superfície interna é homeotrópico e planar na superfície externa. A configuração é semelhante ao que foi observado nos caso nemático e para $N = 1$, possuindo dois *boojums* na superfície externa e um anel de disclinação próximo à superfície interna. As isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo) mostram que no centro as isosuperfícies assumem uma forma elíptica (bipolar) e se encontram nos *boojums* da superfície externa. Porém, a estrutura bipolar está localizada próximo à estrutura central, enquanto próximo à superfície externa existe uma rotação com simetria tetraédrica. As deformações de *Splay* estão localizadas próximas aos *boojums* e próximas da superfície interna. As deformações de *Twist* e *Bend* estão localizadas nas proximidades da superfície interna.

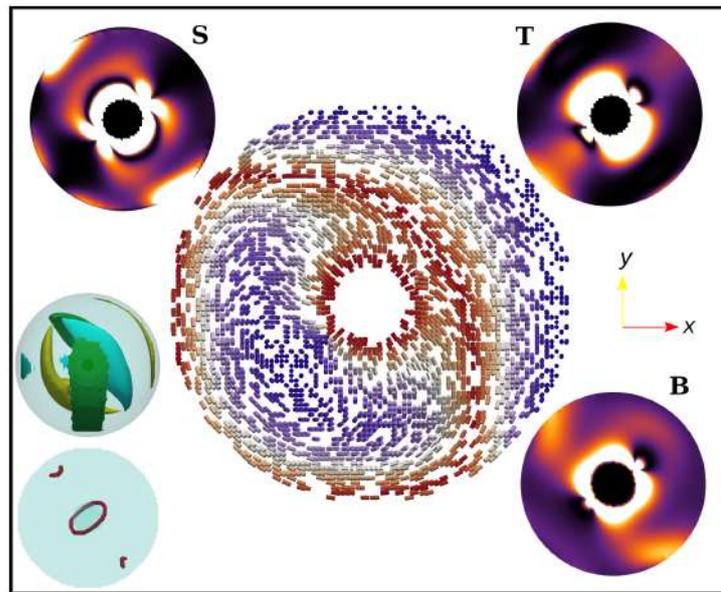


Figura 4.29: *Shell* $N = 2$ com ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa e raio interno $a = 10$. A figura central é uma *snapshot* que mostra a configuração dos diretores em corte efetuada na região central. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página. As regiões defeituosas são mostradas na figura que fica no canto inferior esquerdo. No canto esquerdo estão as isosuperfícies dos parâmetros n_x^2 (verde), n_y^2 (azul) e n_z^2 (amarelo). Na figura o “**S**” designa as densidades de energias *Splay*, “**T**” designa as densidades de energia *Twist* e “**B**” designa as densidades de energias *Bend*; nessas figuras as áreas mais claras são as regiões com maior energia (deformação), já as áreas mais escuras são as regiões com menor energia. Fonte: Imagem produzida pelo autor

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho apresentamos as simulações computacionais de *shells* nemáticas e nemáticas quirais por meio do método de Monte Carlo. A primeira parte do trabalho foi dedicada a uma revisão bibliográfica sobre os cristais líquidos e sobre os cristais líquidos confinados em geometrias esféricas. Abordamos conceitos de classificação dos cristais líquidos, parâmetro de ordem, teoria elástica, efeitos de superfície, potenciais de interação e defeitos topológicos.

A segunda parte do trabalho foi dedicada à apresentação dos resultados das simulações. Uma amostra de cristal líquido foi confinada entre duas superfícies esféricas, onde foram utilizadas quatro configurações de ancoramento das superfícies: homeotrópico em ambas; planar em ambas; homeotrópico na superfície interna e planar na externa; planar na superfície interna e homeotrópico na superfície externa. As *shell* simuladas foram obtidas por meio de Método de Monte Carlo em conjunto com o potencial GHRL, utilizando-se o *software* produzido pelo grupo *MCLICS*.

Com as simulações realizadas no trabalho foi possível investigar *shells* com vários tamanhos da gota interna e a quiralidade afetam a configuração dos defeitos topológicos e do arranjo molecular para cada condição de contorno das superfícies interna e externa.

Para as *shells* com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies verificamos a formação de um padrão radial com a gota interna desempenhando o papel de um *hedgheg*; para esse caso o aumento da quiralidade não afetou essa configuração.

Quando o ancoramento é planar em ambas as superfícies, observamos três configurações de defeitos diferentes: dois pares de *boojums* em cada superfície da *shell*, formando uma *shell* bipolar; um *boojum* em cada superfície e duas linhas de disclinação; quatro linhas de disclinação. Nesse caso o aumento de quiralidade mudou a quantidade de vezes que cada defeito aparece conforme o raio interno da *shell*, sendo que houve uma diminuição no número de *shells* com quatro linhas de disclinação e um aumento de *shells* com dois pares de *boojums* quando a quiralidade passa de $N = 0$ para $N = 1$.

O caso híbrido em que o ancoramento da superfície interna é homeotrópico e planar

na superfície externa, para *shells* $N = 0$ duas configurações são vistas: para *shells* mais grossas, um anel de disclinação próximo à superfície interna e dois *boojums* na superfície externa e outra que ocorre para *shells* mais finas onde o anel de defeito não é visto e há apenas os dois *boojums* na superfície externa. Para *shells* $N = 1$ e $N = 2$, há apenas a configuração que apresenta anel de disclinação próximo à superfície interna e dois *boojums* na superfície externa.

Para o outro caso híbrido, onde ancoramento da superfície interna é planar e homeotrópico na superfície externa, a configuração estável permanece a mesma para $N = 0$ e $N = 1$, sendo formada por dois *boojums* localizados na superfície interna, exceto pela *shell* com raio interno $a = 30$, no qual, além de dois defeitos na superfície interna, há o aparecimento de um defeito em *loop* torcido. Entretanto, quando a quiralidade aumenta para $N = 2$, além dos *boojums* da superfície interna, há o aparecimento de um defeito em forma de anel na região equatorial da *shell*.

Com o uso de gráficos de densidade de energia conseguimos “mapear” os tipos de deformações geradas por todas as configurações de *shells* apresentadas. Foi possível também ampliar o estudo das *shells* com ancoramento híbrido, um caso que até agora foi pouco explorado na literatura das *shells*. Além disso, conseguimos analisar como o deslocamento da gota interna afeta as energias elásticas para cada condição de contorno das *shells*, revelando quais são as condições de contorno nas quais as energias são maiores ou menores.

Espera-se que este trabalho contribua para aumentar o conhecimento a respeito das *shells* e que esses conhecimentos possam inspirar novas pesquisas no sentido de serem utilizados para o desenvolvimento de novos dispositivos para as mais variadas aplicações.

Algumas perspectivas futuras do trabalho são:

1. Comparar as simulações de Monte Carlo deste trabalho com outros tipos de simulações, como, por exemplo, simulações de Landau-de Gennes;
2. Estudar efeitos de elipticidade nas estruturas esféricas;
3. Aumentar a quiralidade nas simulações das *shells*.

REFERÊNCIAS

- [1] Denis Andrienko. “Introduction to liquid crystals”. Em: *Journal of Molecular Liquids* 267 (2018), pp. 520–541.
- [2] Pierre-Gilles De Gennes e Jacques Prost. *The physics of liquid crystals*. 83. Oxford university press, 1993.
- [3] Iam-Choon Khoo. *Liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2022.
- [4] Renan Lafayette Biagio. “Formação de listras na transição de fase isotrópica-colestérica pelo método de Monte Carlo”. Diss. de mest. Universidade Estadual de Maringá, 2016.
- [5] Shri Singh. *Liquid crystals: fundamentals*. World Scientific, 2002.
- [6] Mariana Ferrareze Casaroto. “Formação de padrões em células híbridas com eixo-fácil planar variando no espaço em amostras nemáticas quirais”. Diss. de mest. Universidade Estadual de Maringá, 2021.
- [7] Rafael S Zola. “Effects of electric field, surface alignment and guest materials in cholesteric liquid crystals”. Tese de dout. Kent State University, 2012.
- [8] Giovanni Barbero e Luiz Roberto Evangelista. *An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals*. Vol. 3. World Scientific Publishing Company, 2000.
- [9] Frederick C Frank. “I. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals”. Em: *Discussions of the Faraday Society* 25 (1958), pp. 19–28.
- [10] Antal Jákli e Alfred Saupe. *One-and two-dimensional fluids: properties of smectic, lamellar and columnar liquid crystals*. CRC Press, 2006.
- [11] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. 2005.
- [12] RT DE SOUZA. “Efeitos de superfície em nemáticos confinados: Simulação computacional e teoria elástica. 2012. 108 f”. Tese de dout. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

- [13] Scott J Woltman, Gregory Philip Crawford e Gregory D Jay. *Liquid crystals: frontiers in biomedical applications*. World Scientific, 2007.
- [14] Giovanni Barbero e Luiz Roberto Evangelista. *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. CRC press, 2005.
- [15] S Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1992.
- [16] Paul A Lebwohl e Gordon Lasher. “Nematic-liquid-crystal order—a Monte Carlo calculation”. Em: *Physical Review A* 6.1 (1972), p. 426.
- [17] T Gruhn e S Hess. “Monte Carlo simulation of the director field of a nematic liquid crystal with three elastic coefficients”. Em: *Zeitschrift für Naturforschung A* 51.1-2 (1996), pp. 1–9.
- [18] GR Luckhurst e S Romano. “Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential”. Em: *Liquid crystals* 26.6 (1999), pp. 871–884.
- [19] Geoffrey R Luckhurst e Giacomo Saielli. “A pairwise additive potential for the elastic interaction energy of a chiral nematic”. Em: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 395.1 (2003), pp. 183–192.
- [20] S Romano. “Elastic constants and pair potentials for nematogenic lattice models”. Em: *International Journal of Modern Physics B* 12.22 (1998), pp. 2305–2323.
- [21] RL Biagio et al. “Role of the surface anchoring energy on the spontaneous modulated pattern formation of hybrid aligned cholesteric liquid crystals”. Em: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 657.1 (2017), pp. 107–115.
- [22] Renan Lafayette Biagio. “A Study of Pattern Formation in Confined Cholesteric Samples by Monte Carlo Simulations”. Tese de dout. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2020.
- [23] Maurice Kleman e Oleg D Lavrentovich. *Soft matter physics: an introduction*. Springer, 2003.
- [24] T Lopez-Leon e A Fernandez-Nieves. “Topological transformations in bipolar shells of nematic liquid crystals”. Em: *Physical Review E* 79.2 (2009), p. 021707.
- [25] Lev M Blinov. *Structure and properties of liquid crystals*. Vol. 123. Springer Science & Business Media, 2010.
- [26] Alexandre Darmon et al. “Topological defects in cholesteric liquid crystal shells”. Em: *Soft Matter* 12.46 (2016), pp. 9280–9288.
- [27] David Seč et al. “Geometrical frustration of chiral ordering in cholesteric droplets”. Em: *Soft Matter* 8.48 (2012), pp. 11982–11988.

- [28] Randall D Kamien. “The geometry of soft materials: a primer”. Em: *Reviews of Modern physics* 74.4 (2002), p. 953.
- [29] Robert L Harrison. “Introduction to monte carlo simulation”. Em: *AIP conference proceedings*. Vol. 1204. 1. American Institute of Physics. 2010, pp. 17–21.
- [30] Sílvio RA Salinas. *Introdução a física estatística vol. 09*. Edusp, 1997.
- [31] Jacques Kotze. “Introduction to Monte Carlo methods for an Ising Model of a Ferromagnet”. Em: *arXiv preprint arXiv:0803.0217* (2008).
- [32] Teresa Lopez-Leon, Martin A Bates e Alberto Fernandez-Nieves. “Defect coalescence in spherical nematic shells”. Em: *Physical Review E* 86.3 (2012), p. 030702.
- [33] Teresa Lopez-Leon e Alberto Fernandez-Nieves. “Drops and shells of liquid crystal”. Em: *Colloid and Polymer Science* 289.4 (2011), pp. 345–359.
- [34] Charlie R Wand e Martin A Bates. “Monte Carlo simulations of nematic and chiral nematic shells”. Em: *Physical Review E* 91.1 (2015), p. 012502.
- [35] Renan L. Biagio et al. “Frustrated structures and pattern formation after thermal quenches in cholesteric liquid crystal droplets”. Em: *J. Mater. Chem. C* 9 (27 2021), pp. 8623–8639. DOI: 10.1039/D1TC02056K. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D1TC02056K>.
- [36] E. K. Omori et al. “Monte Carlo simulations of chiral and achiral nematic droplets: thermal quenches and role of the elastic constants”. Em: *Liquid Crystals* 0.0 (2023), pp. 1–14. DOI: 10.1080/02678292.2023.2168080. eprint: <https://doi.org/10.1080/02678292.2023.2168080>. URL: <https://doi.org/10.1080/02678292.2023.2168080>.
- [37] Jing Fan et al. “Light-directing omnidirectional circularly polarized reflection from liquid-crystal droplets”. Em: *Angewandte Chemie* 127.7 (2015), pp. 2188–2192.
- [38] Monirosadat Sadati et al. “Spherical nematic shells with a prolate ellipsoidal core”. Em: *Soft Matter* 13.41 (2017), pp. 7465–7472.
- [39] Eric Koudhi Omori. “Métodos numéricos aplicados nos estudos de fluidos complexos”. Tese de dout. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2023.
- [40] Ye Zhou et al. “Mesoscale structure of chiral nematic shells”. Em: *Soft Matter* 12 (44 2016), pp. 8983–8989. DOI: 10.1039/C6SM01284A. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6SM01284A>.

Apêndice A

Shells com a gota interna deslocada

Mostraremos aqui os casos das *shells* com a gota interna deslocada. Os cortes na região central das *shells* mostram a configuração dos diretores em uma dada direção. Os diretores são coloridos em vermelho se estiverem apontando paralelamente ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que apontam perpendicularmente ao plano da página. Seleccionamos três cortes para cada configuração: o primeiro é uma configuração centrada; o segundo é um *shell* deslocada em 15 unidades; a última é uma *shell* deslocada em 30 unidades.

A.1 *Shells* $N = 0$ deslocadas

A Figura A.1 mostra *shells* nemáticas deslocadas com ancoramento planar em ambas as superfícies. As regiões em que os diretores passam de vermelho para azul são as regiões com as linhas de disclinação. Nota-se que, com o deslocamento da gota interna, a região em azul (e, conseqüentemente, as linhas de disclinação também) se desloca para a região mais fina da *shell*.

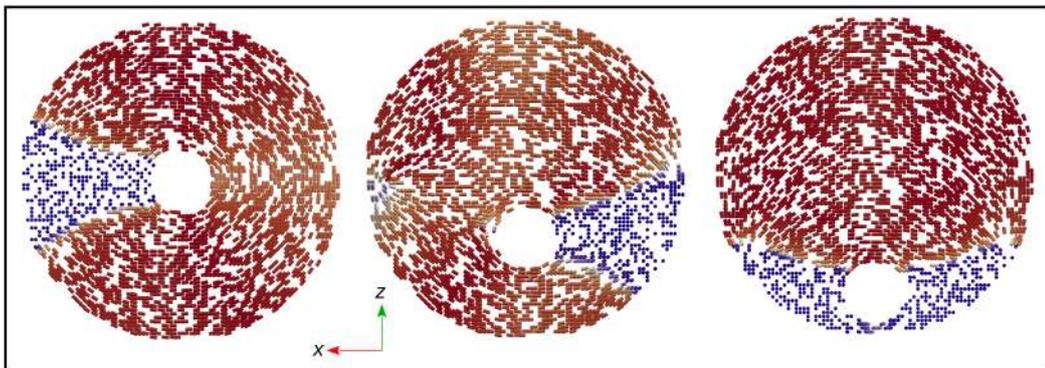


Figura A.1: *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.

A Figura A.2 mostra a *shells* deslocadas nemáticas com ancoramento planar em ambas as superfícies. Para essa configuração, o deslocamento da gota interna aumenta as distorções do tipo *Bend*.

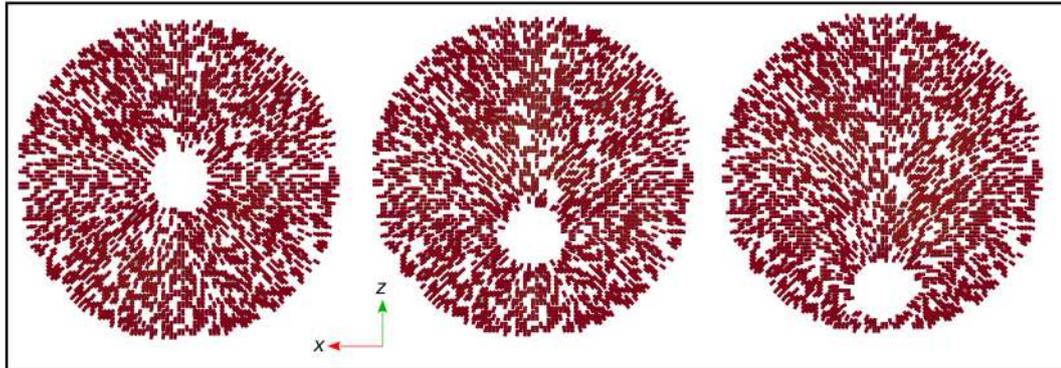


Figura A.2: *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.

A Figura A.3 mostra o caso híbrido deslocado em que o ancoramento da superfície interna é homeotrópico e o ancoramento da superfície externa é planar. Para esse caso, a gota se desloca em direção a um dos defeitos da superfície externa, fazendo com que o defeito em anel que circula a gota interna e um dos defeitos da superfície externa desapareçam, diminuindo assim a energia elástica das distorções.

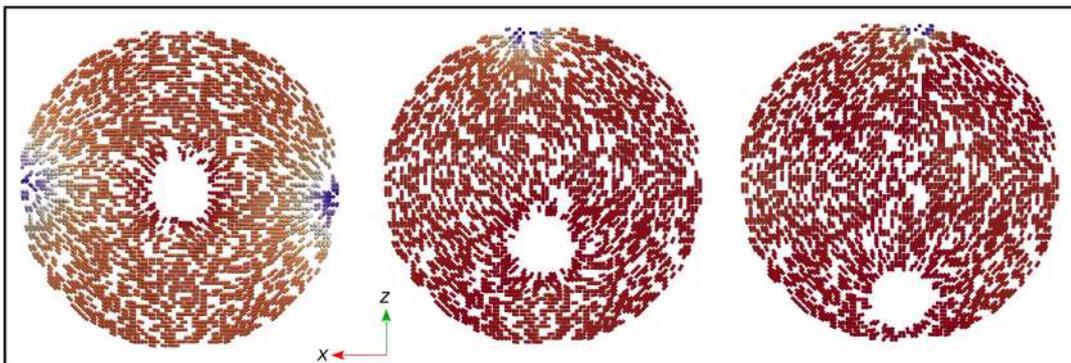


Figura A.3: *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.

A Figura A.4 exhibe o caso híbrido deslocado onde o ancoramento da superfície interna é planar e o da superfície externa é homeotrópico. Nesse caso, ao deslocar a gota interna, um dos *hedgehogs* da superfície interna é alongado até o centro da *shell*, enquanto o outro se divide em duas pequenas linhas.

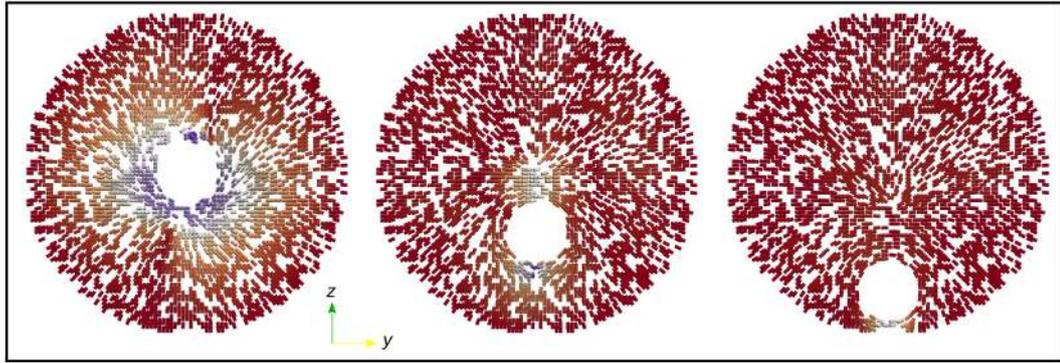


Figura A.4: *Shells* nemáticas deslocadas com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.

A.2 *Shells* $N = 1$ deslocadas

A Figura A.5 mostra *shells* $N = 1$ deslocadas com condições de contorno planares em ambas as superfícies. Para essa configuração a gota interna “atrapalha” o comportamento que seria visto em uma gota planar. Além disso, é possível observar que o deslocamento da gota interna muda a direção do eixo de torção do colestérico.

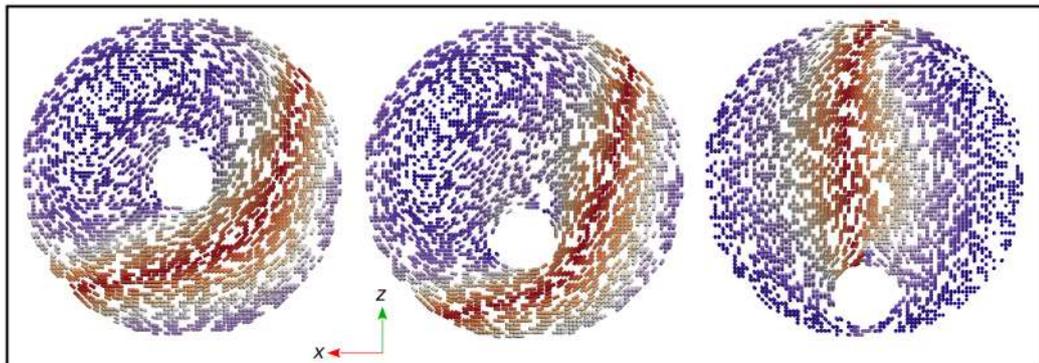


Figura A.5: *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento planar degenerado em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.

A Figura A.6 mostra *shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies. Para esse caso, o deslocamento da gota interna faz com que haja mais espaço para a hélice no colestérico torcer, o que diminui a energia de *Twist*. Por outro lado, há um aumento da energia *Bend* nas regiões mais finas da *shells*.

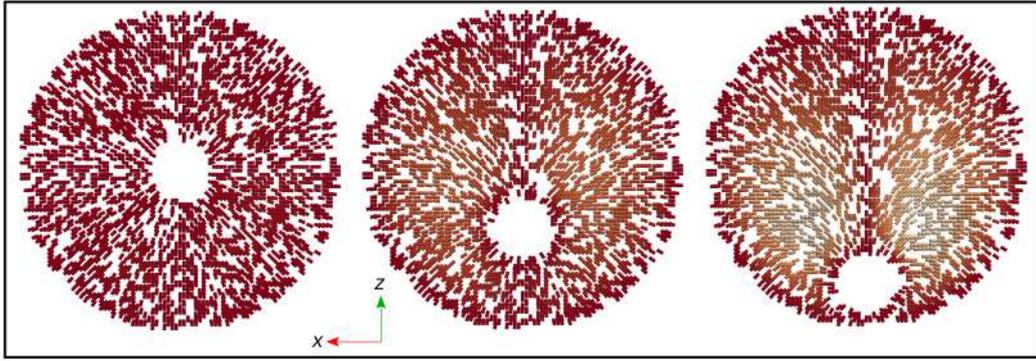


Figura A.6: *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies e raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.

A Figura A.7 mostra *shells* $N = 1$ com ancoramento homeotrópico na superfície interna e planar degenerado na superfície externa. Nota-se que o comportamento é semelhante ao visto caso $N = 1$ com condições de contorno planares em ambas as superfícies, indicando o ancoramento planar da superfície externa é o que domina a configuração.

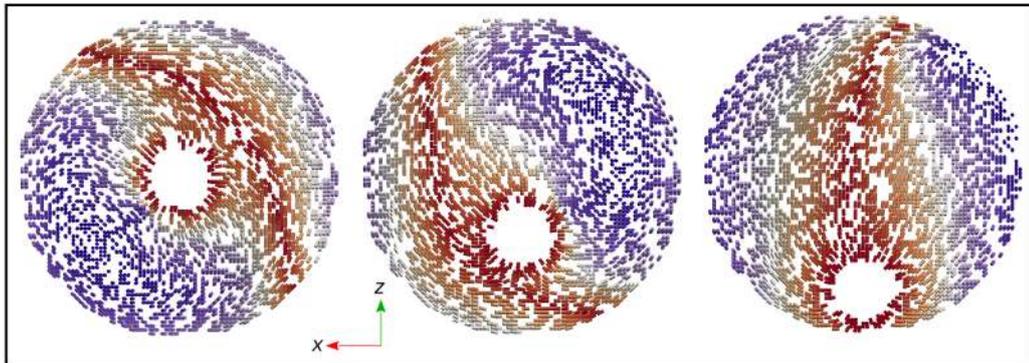


Figura A.7: *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento homeotrópico na superfície externa e planar degenerado na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.

A Figura A.8 mostra *shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento planar na superfície interna e homeotrópico na superfície externa. Esse caso é semelhante ao visto no caso com ancoramento homeotrópico em ambas as superfícies, onde o deslocamento da gota interna permite regiões em que ocorre a torção natural do cristal líquido colestérico, o que diminui a energia *Twist*.

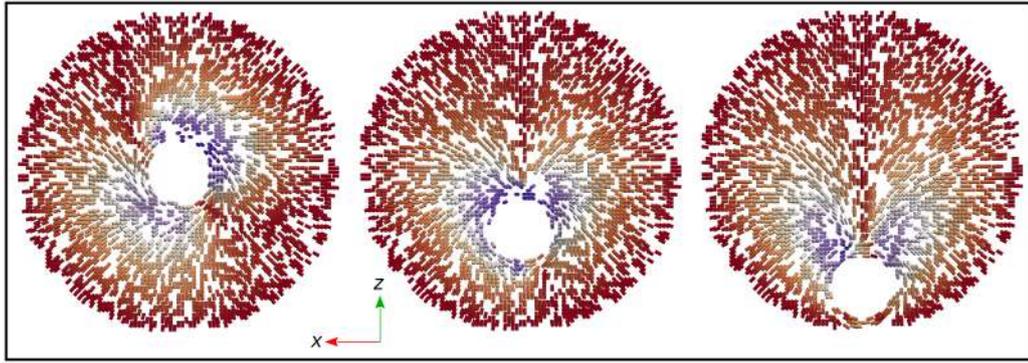


Figura A.8: *Shells* $N = 1$ deslocadas com ancoramento planar degenerado na superfície interna e homeotrópico na superfície externa com raio interno $a = 10$. Os diretores são coloridos em vermelhos se forem paralelos ao plano da página e vão sendo coloridos em azul à medida que ficam perpendiculares ao plano da página.