



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

Tese de Doutorado

Estudos Computacionais na Formação de Texturas e Defeitos em Cristais Líquidos

Mariana Ferrareze Casaroto

Maringá

2026

Mariana Ferrareze Casaroto

Estudos Computacionais na Formação de Texturas e Defeitos em Cristais Líquidos

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física, do Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Rafael Soares Zola

Coorientador: Rodolfo Teixeira de Souza

Aprovado em: 05/03/2026

Maringá

2026

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

C335e

Casaroto, Mariana Ferrareze

Estudos computacionais na formação de texturas e defeitos em cristais líquidos /
Mariana Ferrareze Casaroto. -- Maringá, PR, 2026.
112 f. : il. color., figs.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola.

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas,
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Cristais líquidos nemáticos - Defeitos. 2. Simulações de Monte Carlo. 3. Cristais
líquidos colestéricos. 4. Matéria ativa. 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

MARIANA FERRAREZE CASAROTO

**ESTUDOS COMPUTACIONAIS NA FORMAÇÃO DE TEXTURAS E DEFEITOS EM
CRISTAIS LÍQUIDOS**

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

Aprovado em: Maringá, 05 de março de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



RAFAEL SOARES ZOLA

Data: 05/03/2026 16:45:21-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rafael Soares Zola – UFTPR/Apucarana
Programa de Pós-Graduação em Física - PFI/UEM
Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente



RODOLFO TEIXEIRA DE SOUZA

Data: 06/03/2026 20:17:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza – UFTPR/Apucarana
Programa de Pós-Graduação em Física - PFI/UEM
Coorientador

Documento assinado digitalmente



ERVIN KAMINSKI LENZI

Data: 09/03/2026 13:05:13-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi – PFI/UEM
Membro/UEM

Documento assinado digitalmente



BRUNO LUIZ SANTANA VICENTINI

Data: 06/03/2026 18:50:39-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bruno Luiz Santana Vicentini – UFTPR/Apucarana
Membro/Externo

Documento assinado digitalmente

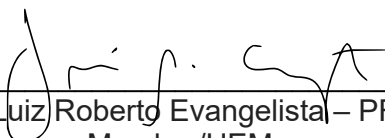


RENATO RIBEIRO GUIMARAES

Data: 05/03/2026 17:28:00-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renato Ribeiro Guimarães – UNIOESTE
Membro/Externo


Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista – PFI/UEM
Membro/UEM

“No início, o universo foi criado. Isso irritou profundamente muitas pessoas e, no geral, foi encarado como uma péssima ideia.”

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade de realizar minha graduação, meu mestrado e meu doutorado, bem como a todo o corpo docente que contribuiu para minha formação acadêmica. À CAPES, pelo financiamento que possibilitou minha dedicação exclusiva à pesquisa desenvolvida neste trabalho e viabilizou a realização do doutorado sanduíche na Johns Hopkins University.

À Johns Hopkins University, pelo apoio institucional e financeiro. Em especial, ao professor Daniel Beller, pelos ensinamentos, pela generosidade intelectual e pelo suporte que tornou possível a apresentação de parte desta pesquisa em evento internacional. Estendo também meu reconhecimento a todos que conheci durante o período do doutorado sanduíche, cujo apoio foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. Rafael Soares Zola e Dr. Rodolfo Teixeira de Souza, minha profunda gratidão pela orientação, pela paciência e pelos ensinamentos ao longo desta trajetória.

Aos meus pais, Maria Angela Ferrareze Casaroto e Luis Antônio Casaroto, pelo amor, incentivo constante e apoio incondicional, que me permitiram dedicar-me integralmente à minha formação.

Aos meus familiares, especialmente às minhas primas Bianca Casaroto Bezerra e Natalia Zacanini Casaroto, e à minha irmã Maria Clara Ferrareze Casaroto, pelo companheirismo e presença ao longo de toda a minha vida.

Aos amigos e colegas que compartilharam comigo esta caminhada acadêmica, em especial Milena, Farinha, Tel, Vini, Arianne, Sussu e Marcola, pela parceria e pelos momentos que tornaram o percurso mais leve.

À Bruna Ribeiro, por estar ao meu lado nos momentos mais desafiadores e por atravessar comigo o continente durante o doutorado sanduíche.

A todos que fizeram parte da minha formação, deixo meu sincero agradecimento.

Resumo

O trabalho visa apresentar e discutir três pesquisas sobre cristais líquidos, além de uma introdução teórica sobre matéria ativa. O foco inicial é a formação de defeitos pontuais e lineares em filmes de cristal líquido nemático com um padrão de tabuleiro de xadrez, resultante de ancoramento híbrido. A análise de simulações de Monte Carlo revelou que os defeitos pontuais se formam e se aniquilam mais rapidamente, enquanto os defeitos lineares persistem mais tempo e podem se aniquilar após interação. A intensidade do ancoramento influencia a posição e a profundidade desses defeitos, que variam com o tamanho dos domínios. Em filmes híbridos de cristais líquidos colestéricos, padrões complexos foram formados usando substratos com alinhamento planar variado. Quatro padrões distintos para o substrato planar foram estudados: *Plaid*, *Triangle*, *Pennant* e *Jumbo-Dot*. A geometria do substrato e o número de domínios afetam a complexidade dos padrões. A energia elástica associada a cada padrão foi calculada, mostrando variações na energia de *splay*, *bend* e *twist* com o número de domínios. Além disso, em outro estudo foi analisada a formação de padrões em colestéricos com diferentes constantes elásticas. Três estruturas principais foram observadas: cônica, helicoidal e listras deitadas. O diagrama de fases obtido fornece uma visão detalhada das condições para a formação dessas estruturas. Por fim, foi feita uma introdução sobre o uso de métodos computacionais para simular a matéria ativa.

Palavras-chave: Cristais Líquidos Nemáticos, Defeitos Pontuais e Lineares, Simulações de Monte Carlo, Padrões em Cristais Líquidos Colestéricos, Matéria Ativa, Nemáticos Ativos.

Abstract

This work aims to present and discuss three studies on liquid crystals, in addition to a theoretical introduction to active matter. The initial focus is on the formation of point and line defects in nematic liquid crystal films with a checkerboard pattern resulting from hybrid anchoring conditions. Monte Carlo simulation analysis revealed that point defects form and annihilate more rapidly in small domains, whereas line defects persist for longer times and may annihilate after interacting. The anchoring strength influences the position and depth of these defects, which vary with domain size.

In hybrid films of cholesteric liquid crystals, complex patterns were formed using substrates with varied planar alignment. Four distinct planar substrate patterns were investigated: *Plaid*, *Triangle*, *Pennant*, and *Jumbo-Dot*. The substrate geometry and the number of domains affect the complexity of the resulting patterns. The elastic energy associated with each pattern was calculated, showing variations in *splay*, *bend*, and *twist* energies as a function of the number of domains.

In an additional study, pattern formation in cholesteric with different elastic constants was analyzed. Four main structures were observed: conical, helical, lying stripes, and double helix. The resulting phase diagram provides a detailed view of the conditions required for the formation of these structures. Finally, an introduction to the use of computational methods for simulating active matter is presented.

Keywords: Nematic Liquid Crystals, Point and Line Defects, Monte Carlo Simulations, Patterns in Cholesteric Liquid Crystals, Active Matter, Active Nematics.

Sumário

Resumo	7
Introdução	11
1 Aspectos Teóricos dos Cristais Líquidos	13
1.1 Classificação dos Cristais Líquidos	14
1.2 Parâmetros de Ordem	18
1.3 Distorções Elásticas do Diretor	21
1.4 Defeitos em Cristais Líquidos	24
1.5 Energia de Landau-de Gennes	26
1.6 Texturas Ópticas Simuladas	31
1.7 Célula Híbrida	36
1.8 Métodos Computacionais	39
1.8.1 Método de Monte Carlo e o Algoritmo de Metropolis	39
1.8.2 Métodos de Diferenças Finitas e Integração Temporal	41
2 Defeitos Pontuais e Lineares em Filmes Híbridos com Padrão de Tabuleiro de Xadrez em Cristais Líquidos Nemáticos	44
3 Formação de padrões em Filmes Híbridos com Padrão de Tabuleiro de Xadrez em Cristais Líquidos Colestéricos	53
4 Influência das Razões das Constantes Elásticas nas Estruturas Formadas em Cristais Líquidos Colestéricos Confinados	65
5 Matéria Ativa	73
5.1 Cristais Líquidos Nemáticos Ativos	76
5.1.1 Evolução Temporal dos Nemáticos Ativos	83

5.2	Números adimensionais	89
5.3	Turbulência Ativa e Estabilidade Hidrodinâmica	89
5.4	A Dinâmica de Defeitos nos nemáticos ativos; Mistura de fluido e trançamento de defeitos	91
	Considerações Finais	101
	Referências Bibliográficas	103
	Apêndices	110
A	Energia Livre de Frank-Oseen	111

Introdução

Cristais líquidos são materiais que exibem propriedades tanto de líquidos quanto de sólidos, sendo conhecidos por sua capacidade de fluxo e organização a nível molecular. Eles têm sido amplamente estudados devido às suas aplicações em displays, sistemas ópticos e até em biotecnologia. Além disso, os cristais líquidos desempenham um papel fundamental em sistemas que envolvem transições de fase e defeitos topológicos, os quais são características de grande interesse tanto na física quanto na engenharia de materiais. A matéria ativa, por sua vez, refere-se a sistemas que consomem energia para manter sua ordem ou movimento, sendo um campo emergente que engloba desde biologia até física estatística. O estudo desses materiais abre novas possibilidades em áreas como transporte de partículas, dinâmica de fluido e até mesmo em processos biológicos e sintéticos que imitam comportamentos naturais.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos. No Capítulo 1, são discutidos os principais conceitos teóricos sobre cristais líquidos, incluindo suas classificações, parâmetros de ordem, interação com a superfície e a formação de defeitos, culminando na análise da transição isotrópica-nemática e seus aspectos fundamentais. Abordou-se também a evolução temporal de cristais líquidos na transição isotrópica-nemática e a dinâmica de defeitos do sistema por meio de diferenças finitas e utilizando o modelo A. Os Capítulos 2, 3 e 4 apresentam trabalhos originais utilizando o método de Monte Carlo para simular a relaxação de cristais líquidos confinados. Dois destes trabalhos foram publicados e um está em processo de escrita.

O Capítulo 2, publicado no periódico *Physical Review E*, traz simulações com dos defeitos pontuais e lineares em filmes híbridos com padrão de tabuleiro de xadrez em cristais líquidos nemáticos. O Capítulo 3, foi publicado na revista *Liquid Crystals*, e trata sobre cristais líquidos colestéricos confinados em substratos híbridos com ancoramento planar modulado com padrão de tabuleiro de xadrez. Já o Capítulo 4, que está em processo de escrita, discute a formação de padrões em filmes híbridos com cristais líquidos colestéricos (CLC) e a influência das razões das constantes elásticas nas estruturas formadas. Essas contribuições buscam avançar o entendimento da dinâmica de defeitos e a interação de cristais líquidos com

diferentes substratos, ampliando o conhecimento sobre as propriedades fundamentais desses materiais.

O Capítulo 5, é dedicada à matéria ativa, tema central do programa de Doutorado Sanduíche realizado pela autora deste trabalho na Johns Hopkins University, em Baltimore, Estados Unidos. A matéria ativa é um campo emergente no Brasil, com poucos materiais disponíveis em português. Assim, o objetivo desta seção é oferecer uma referência em português sobre o assunto, contribuindo para o aprofundamento e a disseminação do conhecimento nesta área no país. O capítulo aborda os conceitos básicos da matéria ativa, com ênfase nos cristais líquidos nemáticos ativos. Nesse capítulo são discutidos conceitos como equações de movimento, turbulência, estabilidade hidrodinâmica, dinâmica de defeitos, entre outros.

Por fim, o trabalho é finalizado com as considerações finais, referências e apêndices.

Capítulo 1

Aspectos Teóricos dos Cristais Líquidos

A primeira observação dos cristais líquidos é atribuída ao botânico e químico austríaco Friedrich Reinitzer, que, em 1888, investigou as propriedades físico-químicas de derivados de colesterol. Reinitzer observou que o benzoato de colesteril possui dois pontos de fusão, indicando a existência de uma fase intermediária, posteriormente conhecida como fase líquida cristalina. Continuando os estudos de Reinitzer, Otto Lehmann observou que essa fase intermediária difusa era fluida, mas apresentava características de um sólido [1, 2].

Após a Segunda Guerra Mundial, os estudos sobre cristais líquidos foram retomados na Europa, com pesquisadores como George William Gray sintetizando e catalogando diversos materiais com características líquido-cristalinas [3]. Em 1965, a primeira Conferência Internacional de cristais líquidos marcou o início dos estudos aprofundados na área, culminando em diversas aplicações práticas [4]. Em 1991, Pierre-Gilles de Gennes foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física por suas investigações sobre os fenômenos de ordenação em sistemas simples, incluindo os cristais líquidos [3].

Para compreender os cristais líquidos, é essencial definir os conceitos de transição de fase e estados da matéria. Uma transição de fase pode ser descrita como uma alteração macroscópica no sistema, provocada por um parâmetro relevante [5]. Os estados da matéria mais comumente conhecidos são sólido, líquido e gasoso, e a mudança entre esses estados é uma transição de fase [6]. Os sólidos cristalinos, por exemplo, ao serem aquecidos, podem transitar para a fase líquida isotrópica. Esses sólidos são caracterizados pela disposição periódica dos átomos, exibindo ordem orientacional e posicional, além de birrefringência. Por outro lado, os líquidos isotrópicos são fluidos que não possuem ordem orientacional,

apresentando propriedades físicas independentes da direção de observação [6, 7].

Alguns materiais, entretanto, não sofrem uma transição de fase direta entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. À medida que a temperatura aumenta, observa-se uma transição das moléculas de uma distribuição ordenada para uma desordenada. Durante este processo, os cristais líquidos passam por uma fase intermediária, conhecida como mesofase, que mantém a orientação média das moléculas em torno de uma única direção preferencial, com pouca ou nenhuma ordem posicional [8]. Isso confere aos cristais líquidos propriedades únicas, que combinam a ordem orientacional característica dos sólidos com a fluidez típica dos líquidos (Figura 1.1).

A interação molecular nos cristais líquidos nemáticos resulta em moléculas que tendem a se alinhar na mesma direção média. Essa direção é representada pelo vetor diretor $\vec{n}$, que é simétrico ($\vec{n} \equiv -\vec{n}$) e possui módulo unitário ($|\vec{n}| = 1$). A simetria $\vec{n} \equiv -\vec{n}$ implica que a orientação das moléculas é indistinguível ao longo do vetor diretor e na direção oposta, refletindo a natureza apolar dos cristais líquidos.

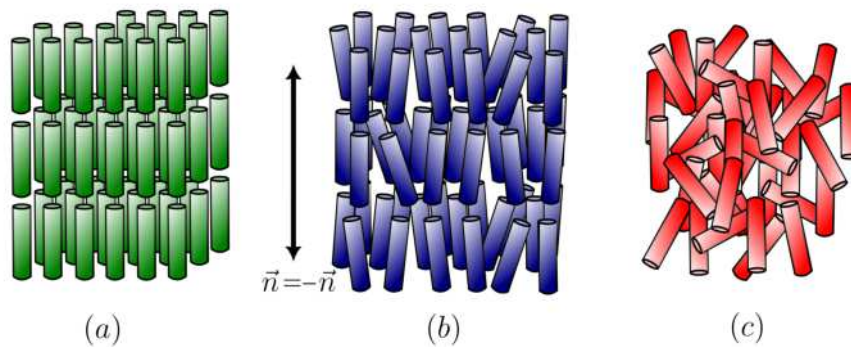


Figura 1.1: a) Na fase sólida cristalina, as moléculas estão rigidamente organizadas em uma estrutura periódica. b) Com o aumento da temperatura, a estrutura perde sua ordem posicional, mas mantém uma certa ordem orientacional, característica dos cristais líquidos. Aqui, a orientação média das moléculas é dada pelo vetor diretor $\vec{n}$. c) Eventualmente, com um aumento adicional de temperatura, a ordem orientacional também é perdida, resultando em um líquido isotrópico.

1.1 Classificação dos Cristais Líquidos

As moléculas em um cristal líquido podem se organizar de diversas formas distintas, criando condições específicas que afetam suas características. Por essa razão, os cristais líquidos podem ser divididos, ao menos, em três categorias principais: termotrópicos, liotrópicos e

poliméricos [3].

Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) são uma das classes mais amplamente estudadas e utilizadas de cristais líquidos. Eles são compostos por moléculas orgânicas anisométricas que podem assumir formas variadas, como cilindros, discos ou bananas [3, 8]. Essas moléculas exibem propriedades líquido-cristalinas em resposta a variações de temperatura, o que as torna particularmente úteis em diversas aplicações tecnológicas.

Embora as moléculas dos CLTs possam assumir formas exóticas, elas são frequentemente representadas como bastões rígidos, uma simplificação adotada neste estudo. Os CLTs exibem uma variedade de mesofases, cada uma com propriedades distintas que variam em função da temperatura. As principais mesofases incluem: nemática, esmética, colunar e blue phase [7–9].

A mesofase **nemática** dos CLTs é caracterizada por uma ordem orientacional, definida pelo vetor diretor $\vec{n}$, e uma ordem translacional de curto alcance [7, 8]. Esta mesofase é subdividida em quatro grupos principais, de acordo com a forma das moléculas:

- Nemática Calamítica: composta por moléculas alongadas, cujos eixos principais ($\vec{a}$) estão orientados, em média, ao longo do vetor diretor $\vec{n}$ (Figura 1.2 (a)).
- Nemática Discótica: nesta mesofase, as moléculas possuem forma de disco, e o alinhamento é perpendicular ao plano das moléculas (Figura 1.2 (b)).
- Nemática Biaxial: formada por moléculas em formato de caixas, apresenta uma segunda direção privilegiada, descrita pelo co-diretor $\vec{l}$ ($\vec{l} \equiv -\vec{l}$) (Figura 1.2 (c)). A presença de duas direções preferenciais de orientação resulta em propriedades anisotrópicas complexas.
- Nemática Colestérica ou Quiral: é composta por moléculas que não apresentam simetria especular e por moléculas em forma de banana. A ausência de simetria faz com que o vetor diretor sofra uma leve torção entre dois planos moleculares, formando uma estrutura helicoidal (Figura 1.2 (d)). O passo dessa hélice está relacionado com a temperatura e é da ordem do comprimento de onda da luz, permitindo que o material seja utilizado como um sensor de temperatura que filtra certos comprimentos de onda, entre outras aplicações [8–10].

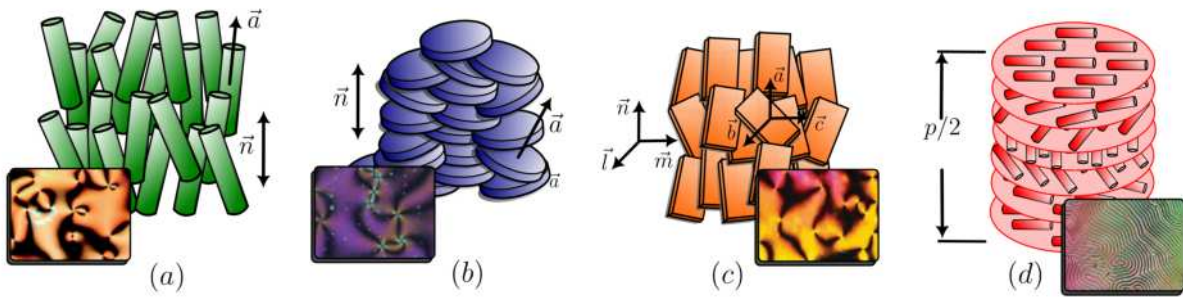


Figura 1.2: Representação esquemática e texturas geradas pela interação das moléculas do cristal líquido com a luz das mesofases nemáticas: (a) calamítica [11], (b) discótica [11], (c) biaxial [12] e (d) quiral [13].

Na mesofase **esmética**, as moléculas se organizam em camadas. Embora haja uma ordem translacional entre essas camadas e as moléculas apresentem uma orientação definida, dentro de cada camada as moléculas se distribuem de maneira irregular, semelhante a um líquido isotrópico [7]. Existem pelo menos três tipos de mesofase esmética: esmética A, esmética C e esmética C*. Na esmética A, as moléculas se alinham perpendicularmente ao plano das camadas. Na esmética C, as moléculas apresentam uma leve inclinação em relação à normal do plano das camadas. Já na mesofase esmética C*, composta por moléculas quirais, a direção média das moléculas, $\vec{n}$, sofre uma pequena torção entre cada plano molecular [9].

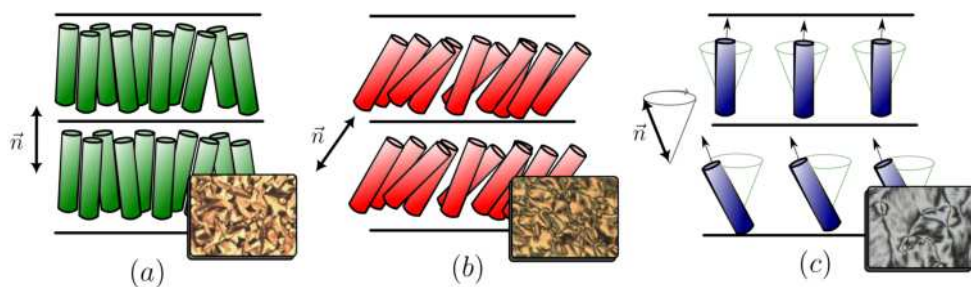


Figura 1.3: Representação esquemática e texturas geradas pela interação das moléculas do cristal líquido com a luz das mesofases esméticas: (a) esmética A [11], (b) esmética C [11] e (c) esmética C* [14].

A mesofase **colunar** é caracterizada por moléculas em forma de disco empilhadas, formando colunas. As posições das moléculas ao longo da coluna não apresentam correlação, mas há uma simetria de translação entre as colunas [8].

Uma das fases com arranjo molecular mais complexo é a **Blue Phase** (BP), que é composta por moléculas quirais nas quais o diretor, além de sofrer uma torção no plano

das moléculas, também sofre uma torção no plano perpendicular. Essa mesofase é dividida em três tipos, de acordo com o arranjo dos cilindros formados pela torção: BP I, BP II e BP III. Os arranjos de cada mesofase são, respectivamente: uma rede cúbica de corpo centrado; uma rede cúbica simples; e uma distribuição aleatória com flexibilidade, podendo entrelaçar-se [15].

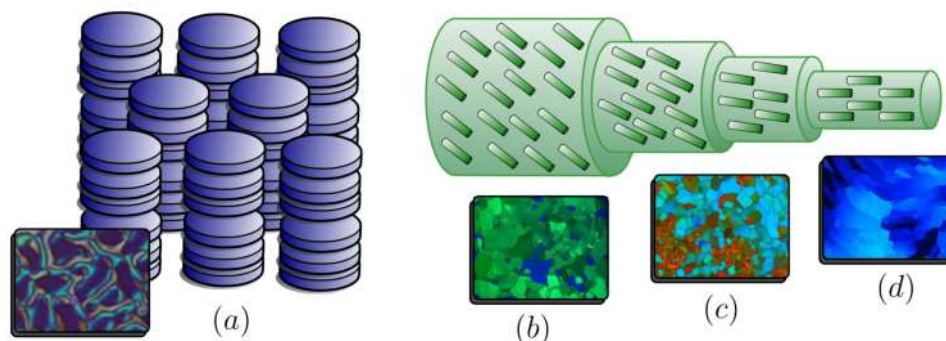


Figura 1.4: Representação esquemática e texturas geradas pela interação das moléculas do cristal líquido com a luz das mesofases (a) colunar [11] e (b) *BFI* [16], (c) *BFII* [16] e (d) *BFIII* [16]

Cristais Líquidos Liotrópicos e Poliméricos

Os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) são amplamente encontrados na natureza e são onipresentes em sistemas vivos. Esses cristais líquidos são formados a partir de compostos químicos dissolvidos em solventes. Os sistemas mais comuns utilizam água como solvente e micelas compostas por moléculas anfifílicas [3, 7]. As micelas constituem a base dos CLLs e podem assumir diferentes formas dependendo da concentração do solvente e da temperatura, resultando em diversas mesofases: nemática, lamelar, hexagonal, cúbica e esponja. É possível que duas mesofases coexistam dentro de um intervalo específico de composição e temperatura [9].

Assim como os CLTs, os CLLs também apresentam uma mesofase **nemática**, que pode ser subdividida em nemática calamítica, discótica, biaxial e colestérica. A principal diferença reside na composição do material. Na mesofase nemática calamítica, discótica e biaxial dos CLLs, as micelas se agregam em formas de bastões, discos e caixas, respectivamente. Na mesofase nemática colestérica, a orientação dos agregados de moléculas sofre uma torção em cada plano molecular, similar ao comportamento do diretor na mesofase nemática colestérica dos CLTs [8].

Na mesofase **lamelar**, as moléculas se organizam formando bicamadas, onde a parte hidrofílica constitui duas camadas preenchidas pela parte hidrofóbica da molécula [7, 15]. Quando as micelas formadas por moléculas anfífilas assumem a forma de longos cilindros dispostos de maneira a gerar uma rede hexagonal, a mesofase é denominada **hexagonal**. A mesofase **cúbica** é composta por micelas esféricas que se organizam em uma rede cúbica de corpo centrado ou de face centrada. Nessas micelas, a cabeça hidrofílica da molécula ocupa a superfície da esfera, enquanto a parte hidrofóbica preenche o interior [7, 15, 17]. Na mesofase **esponja**, as moléculas se agregam formando bicamadas que se fecham, criando superfícies irregulares que podem ou não conter buracos distribuídos aleatoriamente. Essa configuração é comparável ao formato de uma esponja [8, 15].

Os cristais líquidos poliméricos (CLPs) possuem uma estrutura molecular composta por monômeros. Monômeros são pequenas moléculas que se ligam a outros monômeros, formando longas cadeias conhecidas como polímeros [9].

Os CLPs podem ser classificados em três grupos principais, com base no grau de flexibilidade e no arranjo molecular. Os CLPs com menor flexibilidade são aqueles que possuem *cadeias polipeptídicas*¹. Por outro lado, os polímeros do tipo *Vinyl* apresentam maior flexibilidade. Os polímeros do tipo *Kevlar* são intermediários, possuindo uma semiflexibilidade [3].

1.2 Parâmetros de Ordem

A interação molecular nos cristais líquidos nemáticos faz com que as moléculas tendam a se alinhar na mesma direção média dentro de uma região, representada pelo vetor diretor $\vec{n}$, conforme discutido anteriormente. No entanto, essas moléculas podem estar dispersas de maneiras diferentes em torno desse vetor diretor, mantendo ainda assim a mesma orientação média. A dispersão molecular indica a fase em que o material se encontra: na fase sólido-cristalina, há um perfeito alinhamento, enquanto que na fase isotrópica, as moléculas não possuem nenhum alinhamento. Para demarcar essa transição e entender como a estrutura muda de uma fase a outra, transitando pela fase líquida-cristalina, precisamos de um parâmetro de ordem que quantifique essa dispersão molecular em torno da direção média, $\vec{n}$ [8, 9].

Para medir essa dispersão, utilizamos o valor médio do produto escalar entre o vetor diretor $\vec{n}$ e o vetor $\vec{a}$, que representa a direção de cada molécula, ambos os vetores unitários. O produto escalar $\vec{n} \cdot \vec{a}$ nos dá uma medida da projeção de $\vec{a}$ na direção de $\vec{n}$, sendo proporcional

¹Cadeia polipeptídica é a cadeia que resulta da união de vários aminoácidos.

ao cosseno do ângulo entre eles,

$$\vec{n} \cdot \vec{a} = \cos(\theta). \quad (1.1)$$

Esse valor nos fornece uma noção de quão distante o vetor $\vec{a}$ está da direção $\vec{n}$. Quando $\vec{a}$ está perfeitamente alinhado com $\vec{n}$, $\cos(\theta) = 1$, e quando está perpendicular, $\cos(\theta) = 0$. Valores intermediários de $\cos(\theta)$ indicam diferentes graus de alinhamento. Ao calcular o quadrado desse produto escalar, $\cos^2(\theta)$, obtemos uma medida que varia de 0 a 1.

Tomando o valor médio de $\cos^2(\theta)$ ao longo de todas as moléculas, obtemos uma média representativa da dispersão geral,

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = \langle \cos^2(\theta) \rangle. \quad (1.2)$$

Podemos utilizar essa dispersão geral para definir um novo parâmetro para o sistema, chamado de parâmetro de ordem escalar S . Por conveniência, desejamos que $S = 0$ corresponda a um estado de completa desordem no sistema. Isso ocorre quando todos os valores de θ são igualmente prováveis, sendo a função de distribuição mais adequada $f_d(\theta) = 1$. Assim, calculando o valor médio do $\cos \theta$ usando essa função de distribuição, obtemos que,

$$\langle \cos^2(\theta) \rangle = \frac{1}{3}. \quad (1.3)$$

Desta forma, para que o parâmetro S seja zero nesse regime, ele deve ter a forma,

$$S \propto \langle \cos^2(\theta) \rangle - \frac{1}{3}. \quad (1.4)$$

Para determinar a constante de proporcionalidade, podemos analisar o caso oposto, em que todas as moléculas estão alinhadas com o vetor diretor, correspondendo a um ordenamento máximo do sistema. Desta forma podemos definir,

$$S = C \left(\langle \cos^2(\theta) \rangle - \frac{1}{3} \right) = 1. \quad (1.5)$$

Nesse cenário, θ pode assumir apenas um valor específico, sendo a função de distribuição que melhor descreve esse comportamento a função Delta de Dirac. Devido à simetria do vetor diretor, temos então que $f_d(\theta) = \delta(\theta)$ ou $f_d(\theta) = \delta(\theta - \pi)$. Assim, $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 1$, o que nos leva a $C = \frac{3}{2}$. Portanto, obtemos:

$$S = \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2(\theta) \rangle - \frac{1}{3} \right). \quad (1.6)$$

Além disso, podemos reformular essa expressão utilizando o Segundo Polinômio de Legendre P_2 ². Essa definição é conveniente porque o Polinômio de Legendre $P_2(\cos \theta)$ é uma função ortogonal que facilita a análise matemática de sistemas com simetria esférica. Desta forma, o parâmetro de ordem escalar uniaxial S é definido como,

$$S = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{n}) \rangle, \quad (1.7)$$

na qual $\vec{a}$ é a direção orientacional de cada molécula, $\vec{n}$ é o vetor diretor que representa a direção média das moléculas.

O parâmetro de ordem também pode apresentar valores entre 0 e $-1/2$, que representam um alinhamento biaxial [8, 15].

Como extensão do parâmetro de ordem uniaxial, podemos definir o parâmetro de ordem tensorial Q . O parâmetro Q captura a distribuição da orientação das moléculas em todo o espaço tridimensional, permitindo uma descrição mais completa da ordem molecular em sistemas líquidos-cristalinos. Com os valores do parâmetro de ordem tensorial, podemos identificar transições abruptas na direção de orientação das moléculas. Para os sistemas uniaxiais trabalhados nos capítulos a seguir, podemos definir como sendo,

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} S (3n_i n_j - \delta_{ij}), \quad (1.8)$$

Na qual os índices i e j variam de 1 a 3 e indicam as componentes n_x , n_y e n_z , respectivamente, e δ_{ij} é a Delta de Kronecker. O tensor Q é simétrico, com nove elementos, sendo cinco deles independentes. Esses cinco elementos dependem dos parâmetros S e também do vetor $\vec{n}$. Com os valores ponto a ponto do parâmetro de ordem Q , podemos prontamente identificar as regiões onde defeitos estão presentes. Isso se deve ao fato de que, nessas regiões, observamos uma transição abrupta na direção de orientação das moléculas, a qual é tipicamente associada a uma redução nos valores do parâmetro de ordem.

Algumas moléculas possuem também uma segunda direção privilegiada, isso pode decorrer de uma biaxialidade da molécula ou por fatores externos como campos eletromagnéticos e

²Os Polinômios de Legendre são definidos via sua forma diferencial como:

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

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

condições de ancoramento. Essa direção é descrita pelo co-diretor $\vec{l} \equiv -\vec{l}$. Esse também é um vetor unitário e descreve a orientação média das moléculas, mas agora em torno da direção secundária. Nesse caso, o parâmetro de ordem tensorial depende também do ordenamento biaxial.

1.3 Distorções Elásticas do Diretor

Em um cristal líquido nemático, distorções estáveis no vetor diretor $\vec{n}$ podem ser provocadas por várias causas, como ancoramento ou presença de campos elétricos e magnéticos externos. Em geral, qualquer força externa que reduza a capacidade das moléculas de estarem paralelas umas às outras produzirá uma resposta elástica do material, que tenta restaurar a ordem nemática. Desta forma, dizemos que cristais líquidos são meios contínuos que obedecem e respondem de forma elástica a variações espaciais na orientação do diretor $\vec{n}$.

Um dos modelos elásticos mais utilizados para a energia elástica de nemáticos é a energia de Frank-Olseen, que considera pequenas distorções no vetor diretor e traz uma equação para a resposta elástica de um nemático para distorção que afetem a uniformidade do diretor, dada por,

$$\mathcal{F}_{Quiral} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2, \quad (1.9)$$

na qual $q_0 = 2\pi/p$ é o vetor de onda associado ao passo p do CLC. Essa é a densidade de energia livre para os cristais líquidos quirais e aquirais caso $q_0 = 0$. As constantes K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas do sistema e cada uma está associada a um tipo de deformação, sendo respectivamente: *splay*, *twist* e *bend* (Figura 1.5).

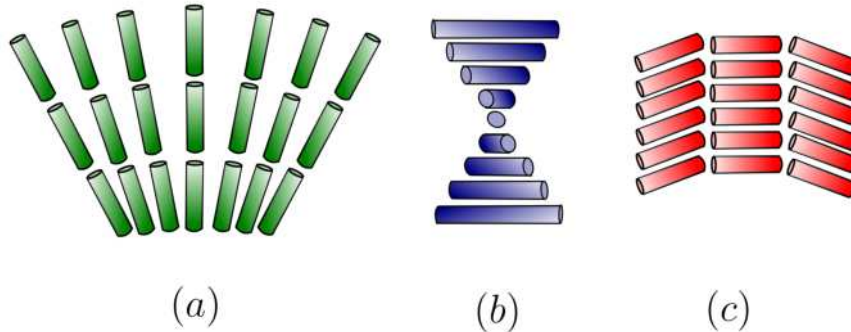


Figura 1.5: Configuração do diretor associada a um tipo de deformação, sendo respectivamente: (a) *splay*, (b) *twist* e (c) *bend*.

Para compreender melhor este modelo, consideremos que as deformações espaciais no

sistema ocorrem devido a variações no vetor diretor. Podemos definir essas deformações como derivadas parciais das componentes do vetor diretor em relação às coordenadas espaciais:

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

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

Para pequenas variações espaciais no diretor, comparadas às dimensões moleculares, podemos expandir a energia f_e em uma série de potências em termos dessas derivadas ao redor da energia de referência, $\mathcal{F}_0$, que corresponde ao estado quando não há distorções no diretor:

$$\mathcal{F}_{el.} = \mathcal{F}_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l}, \quad (1.10)$$

em que,

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f_e}{\partial n_{i,j}} \right)_0$$

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

Para expressar a energia elástica de forma compacta, considerando apenas os termos relevantes para a simetria do sistema, podemos escrever os tensores em termos de produtos das componentes do vetor $\vec{n}$ e da Delta de Kronecker, δ_{ij} e o tensor anti-simétrico de Levi-Civita, ϵ_{ijk} . Assim,

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

Por causa da simetria de rotação do sistema ($\mathcal{F}(\vec{n}) = \mathcal{F}(-\vec{n})$), Oseen e Frank propuseram que a densidade de energia elástica fosse proporcional ao quadrado da variação do diretor [18], para que a energia permanecesse invariante. Assim, podemos impor que os termos L_1 e L_2 sejam nulos. Consequentemente, o termo que sobra devido ao tensor L_{ij} corresponde ao que chamamos hoje de termo quiral,

$$\mathcal{F}_{Quiral} = L_q n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -L_q (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}). \quad (1.11)$$

De forma análoga, expandindo K_{ijkl} em termos de Deltas de Kronecker e utilizando noções de cálculo tensorial (detalhes no Apêndice A), a energia elástica pode ser escrita como:

$$\mathcal{F}_{el.} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2, \quad (1.12)$$

onde K_{11} , K_{22} e K_{33} são constantes elásticas que caracterizam a resposta do sistema às deformações.

Além de modelos contínuos, existem versões discretizadas para o uso em redes não contínuas. Um desses modelos é o GHRL, que foi desenvolvido em etapas por Gruhn, Hess, Romano e Luckhurst [19]. Inicialmente, Gruhn e Hess, em 1996, desenvolveram um pseudopotencial por meio da discretização da energia livre de Frank, utilizando como base o modelo de Lebwohl-Lasher [20]. Posteriormente, Romano reparametrizou esse potencial e demonstrou que ele pode ser expresso em termos do segundo polinômio de Legendre [21]. Por sua vez, Luckhurst derivou esse potencial a partir de uma série de potências dos escalares invariantes que atuam sobre os primeiros vizinhos [22]. O potencial GHRL para os cristais líquidos é dado por:

$$\Phi_{ij} = \lambda [P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left[a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right] + \nu P_2(b_{jk}) + \rho [P_2(a_j) + P_2(a_k)] P_2(b_{jk}). \quad (1.13)$$

onde $a_j = \vec{n}_j \cdot \vec{s}_{jk}$, $a_k = \vec{n}_k \cdot \vec{s}_{jk}$, $b_{jk} = \vec{n}_j \cdot \vec{n}_k$, $c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}_{jk})$ e $\vec{s}_{jk} = (s'_j - s'_k)/|s'_j - s'_k|$ é o vetor intermolecular unitário que descreve a posição relativa entre os spins j -ésimo e k -ésimo.

Aqui os parâmetros λ , μ , ν e ρ dependem das constantes elásticas K_{11} , K_{22} e K_{33} ,

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{9} \Lambda (2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \\ \mu &= \Lambda (K_{22} - K_{11}), \\ \nu &= \frac{1}{9} \Lambda (K_{11} - 3K_{22} - K_{33}) \text{ e} \\ \rho &= \frac{1}{9} \Lambda (K_{11} - K_{33}). \end{aligned} \quad (1.14)$$

O fator Λ é o espaçamento da rede, ou seja, a distância entre dois primeiros vizinhos.

Para os CLCs basta adicionar um termo de contribuição da rotação natural da fase, obtendo o modelo de Luckhurst e Saielli:

$$\begin{aligned} \Phi_{ij} &= \lambda [P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu \left(a_j a_k b_{jk} - \frac{1}{9} \right) + \nu P_2(b_{jk}) \\ &\quad + \rho [P_2(a_j) + P_2(a_k)] P_2(b_{jk}) + \sigma P_1(c_{jk}) \text{sgn}(\vec{n}_j \cdot \vec{n}_k), \end{aligned} \quad (1.15)$$

com $c_{jk} = \vec{n}_j \cdot (\vec{n}_k \times \vec{s}_{jk})$ e $\sigma = -\Lambda K_{22} q_0^*$. Sendo $q_0^* = q_0 \Lambda$ o vetor de onda reduzido da hélice [23].

1.4 Defeitos em Cristais Líquidos

O processo de resfriamento de uma amostra na transição da fase isotrópica para a nemática, bem como interações com a superfície, campos eletromagnéticos, impurezas, confinamentos, entre outros, gera regiões na fase nemática onde o vetor diretor sofre uma mudança abrupta em sua direção, o que pode causar o surgimento de um defeito topológico. Como discutiremos mais a frente, o ordenamento das moléculas em um cristal líquido influencia o modo como a luz interage com ele, logo, os defeitos topológicos acabam tendo suas próprias características ópticas.

Os defeitos são identificados pela presença de uma notável distorção no alinhamento do diretor em comparação com os diretores mais próximos, resultando em uma diminuição na intensidade do ordenamento nemático e um aumento na biaxialidade. Por consequência, podemos dizer que na região de defeito o valor do parâmetro de ordem sofre uma modificação abrupta em seu valor. Existem diversos tipos de defeitos. Entre eles, os tipos: ponto, linha e parede. Os defeitos do tipo ponto são caracterizados como adimensionais, enquanto os defeitos do tipo linha e parede são unidimensionais e bidimensionais, respectivamente. Durante uma transição de fase, a amostra de cristal líquido está em constante evolução, produzindo um caráter dinâmico aos defeitos. O sistema tende a minimizar sua energia, para isso, defeitos do tipo ponto podem se aniquilar, os defeitos do tipo linha fechada, podem se contrair até desaparecerem e os defeitos do tipo linha aberta tendem a se esticar [8, 9].

A formação de defeitos topológicos nos cristais líquidos é de extrema complexidade e aqui será tratada de forma simplificada. Vamos utilizar que $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, na energia Livre de Frank-Olseen (1.9) com quiralidade nula [8, 15], para obter:

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

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

Consideremos apenas deformações no plano, $\phi \equiv \phi(x, y)$, de forma que $n_x = \cos[\phi(x, y)]$, $n_y = \sin[\phi(x, y)]$ e $n_z = 0$, e que a deformação não depende da coordenada radial. Então, obtemos como resultado da minimização da densidade de energia elástica,

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

Seja $f(\theta)$ uma função harmônica ($\nabla^2 f(\theta) = 0$) e bem comportada na origem, uma possível

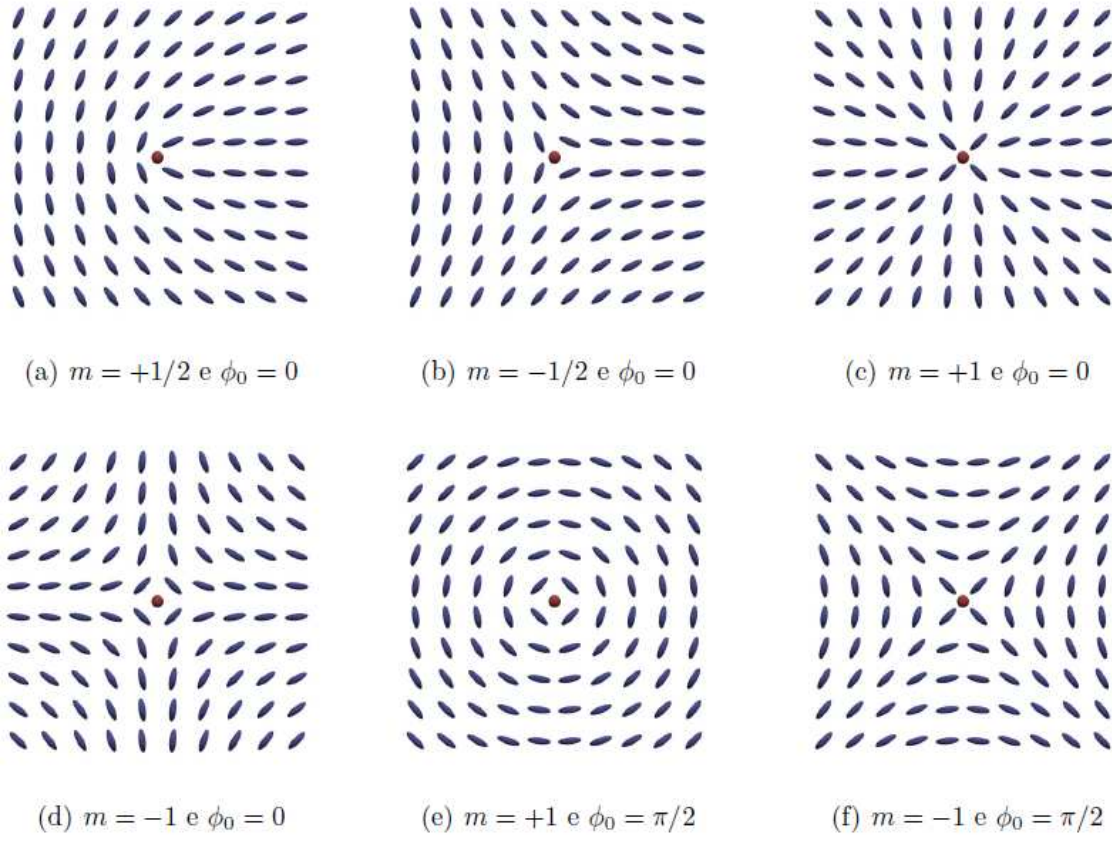


Figura 1.6: Configuração do diretor no plano xy próximo ao defeito para diversos valores de m e ϕ_0 .

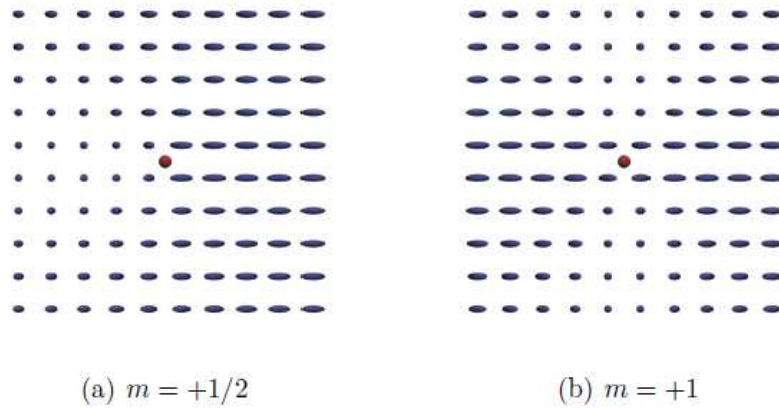


Figura 1.7: Configuração do diretor no plano xy próximo ao defeito para $\phi_0 = 0$ e $m = +1/2$ e $+1$.

solução para essa equação pode ser dada por [24],

$$\phi(\theta) = m\theta + f(\theta). \quad (1.16)$$

Podemos adotar ainda que $f(\theta)$ é uma função constante, $f(\theta) = \phi_0$, que define a orientação relativa dos diretores em relação ao sistema de coordenadas. Devido à simetria do vetor diretor, devemos impor ainda que m é um múltiplo inteiro de $\pm 1/2$, pois quando $\theta = 2\pi$ a função $\phi(\theta)$ tem que variar um número inteiro de π . Valores inteiros de m estão frequentemente associados a defeitos do tipo ponto e valores semi-inteiros de m estão associados a defeitos do tipo linha [8, 15]. Com isso podemos plotar a configuração do diretor para diferentes valores de m e ϕ_0 . Essas podem ser encontradas na Figura 1.6.

Além da deformação no plano, podemos considerar uma torção no vetor diretor. Nesse caso, o eixo de rotação do diretor é perpendicular ao eixo do defeito. Com um procedimento análogo e considerando agora que $n_x = \cos[\phi(x, z)]$, $n_y = 0$ e $n_z = \sin[\phi(x, z)]$, obtemos $\theta = \tan^{-1}(z/x)$ e que $\phi(x, z)$ é solução da equação de Laplace. A configuração do diretor para dois casos diferentes de pode ser encontrada na Figura 1.7.

1.5 Energia de Landau-de Gennes

Para descrever a transição de fase isotropico-nematico de um cristal líquido, iniciamos por considerar o tensor Q_{ij} como parâmetro de ordem no limite em que as componentes do tensor sejam pequenas.

Definindo a energia de Landau-de Gennes³ como sendo a diferença entre a densidade de energia na fase nemática ($\mathcal{F}_{\text{nem}}$) e a densidade de energia na fase isotrópica ($\mathcal{F}_{\text{iso}}$), é possível fazer um desenvolvimento em série de potências nas proximidades da transição de fase, obtendo,

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} = \mathcal{F}_{\text{nem}} - \mathcal{F}_{\text{iso}} = \frac{A}{2}Q_{ij}Q_{ji} + \frac{B}{3}Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{C}{4}(Q_{ij}Q_{ji})^2 + \dots \quad (1.17)$$

Na qual, $(\text{Tr}Q)^2 = Q_{ij}Q_{ji}$ e $(\text{Tr}Q)^3 = Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki}$ [17]. Assim, é possível reescrever a equação (1.17) como:

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} = \frac{A}{2}\text{Tr}Q^2 + \frac{B}{3}\text{Tr}Q^3 + \frac{C}{4}(\text{Tr}Q^2)^2 + \dots \quad (1.18)$$

Os termos de ordem mais alta não contribuem de forma significativa para a densidade de energia livre podendo ser desprezados. Os coeficientes A , B e C são dependentes de parâmetros térmicos. A constante A deve ser positiva nas regiões de alta temperatura, onde a fase é isotrópica e negativa para regiões de baixas temperaturas, onde a fase é nemática.

³A teoria fenomenológica de Landau descreve transições de fase de primeira e segunda ordem. A transição de fase isotrópica-nemática em um cristal líquido é considerada uma transição de fase de primeira ordem fraca devido ao valor do calor latente ser baixo [25].

Se o valor de A é maior que zero, isso permite obter um mínimo de energia em $S = 0$; se A é menor que zero, o mínimo de energia ocorre em $S \neq 0$ [15]. Uma forma simples de definir a constante A é simplesmente assumir a linearidade com a temperatura:

$$A(T) = a(T - T^*),$$

em que a é uma função muito suave da temperatura, que pode ser aproximada por uma constante. T^* é constante e representa a temperatura limite da metaestabilidade da fase isotrópica [26].

No fenômeno de *supercooling* o cristal líquido é resfriado abaixo da temperatura de transição de fase, T_c , sem que ele passe para o outro estado, ficando em um estado de equilíbrio dito metaestável em que qualquer perturbação causa a transição de fase. De modo que, enquanto a temperatura do sistema for menor que a temperatura de transição de fase e maior que a temperatura T^* , a fase isotrópica será estável e será necessária uma perturbação para que haja a transição de fase isotrópica para a nemática [15].

Os coeficientes B e C também serão tomados como constantes. Note que, para que a energia possua um valor mínimo sem que o parâmetro S seja infinito, C deve ser maior que zero [17]. É importante notar que o termo linear da expansão não está presente. Isso ocorre para permitir a existência da fase isotrópica, pois com a presença desse termo a energia livre da fase nemática é menor que a energia livre da fase isotrópica para todas as temperaturas [8].

A partir do tensor Q_{ij} definido anteriormente e considerando um nemático uniaxial sem deformações, podemos obter reescrever a energia livre como:

$$\mathcal{F}_{LdG} = \frac{3}{4}AS^2 + \frac{1}{4}BS^3 + \frac{9}{16}CS^4. \quad (1.19)$$

Podemos traçar a dependência entre a energia livre e a temperatura do sistema, o que pode ser observado no gráfico da Figura 1.8.

Observe que para temperaturas menores que T_c , o mínimo global corresponde a $S \neq 0$, indicando que a estabilidade para esse regime representa a fase nemática. Podemos notar pelo gráfico que para regimes de temperatura mais altos, o mínimo de energia corresponde a $S = 0$. Isso implica que, para altas temperaturas, a configuração mais estável é a da fase isotrópica.

Na temperatura de transição de fase, a energia possui dois mínimos locais idênticos, em $S \neq 0$ e $S = S_1 = 0$. Isso indica uma transição de fase, onde os dois estados têm a mesma estabilidade e o parâmetro de ordem muda abruptamente de um valor para o outro. Podemos

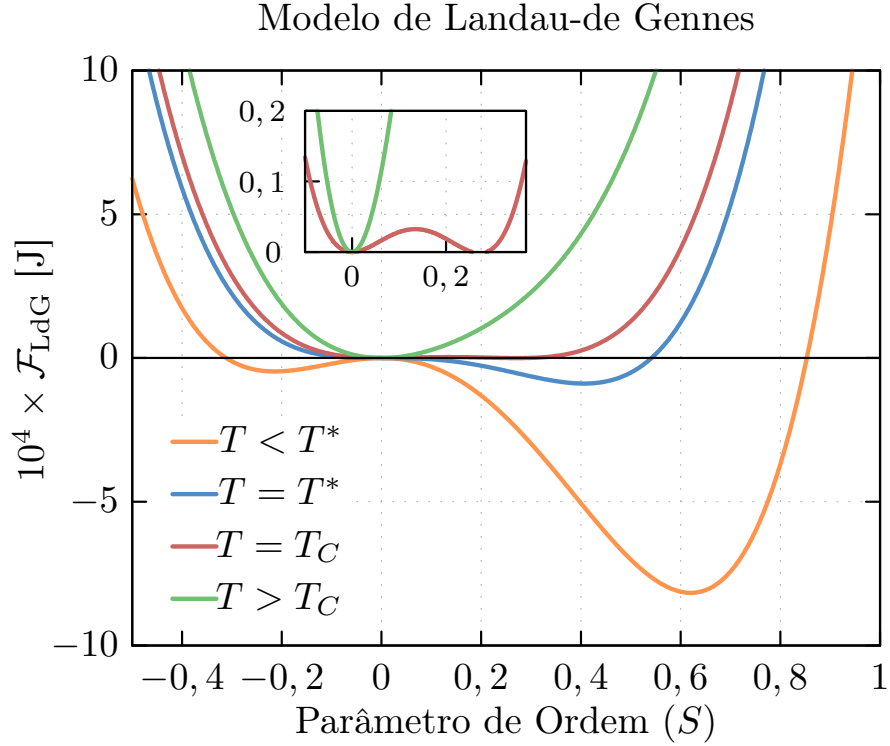


Figura 1.8: Densidade de energia livre em função do parâmetro de ordem S para diferentes casos de temperatura. Os parâmetros utilizados foram: $a = 8,67 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, $B = -2,12 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ e $C = 1,74 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$. Esses parâmetros correspondem ao cristal líquido MBBA (methoxybenzilidene-4-butylaniline) [8]. O gráfico interno representa uma ampliação das curvas $T = T_c$ e $T > T_c$.

ver pelo gráfico, que o valor mínimo da energia é zero, ou seja,

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}}(T_c) = \frac{3}{4}a(T_c - T^*)S_c^2 + \frac{1}{4}BS_c^3 + \frac{9}{16}CS_c^4 = 0,$$

$$a(T_c - T^*) + \frac{1}{3}BS_c + \frac{3}{4}CS_c^2 = 0.$$

sendo S_c o parâmetro de ordem na transição de fase. Nesse ponto, a energia apresenta um mínimo, ou seja, a derivada da energia em relação ao parâmetro de ordem deve ser zero,

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{\text{LdG}}}{\partial S}(T_c) = \frac{3}{2}a(T_c - T^*)S_c + \frac{1}{2}BS_c^2 + \frac{9}{4}CS_c^3 = 0,$$

$$a(T_c - T^*) + \frac{1}{2}BS_c + \frac{3}{2}CS_c^2 = 0. \quad (1.20)$$

Subtraindo as duas últimas equações, obtemos:

$$S_c = -\frac{2B}{9C}.$$

Esse é o valor do parâmetro de ordem na transição isotrópica-nemática. Como já sabemos, C é sempre maior que zero para que a energia apresente um mínimo. Por isso, podemos concluir que B tem que ser negativo para que S_c seja maior que zero.

Relaxação Temporal do Sistema

O estudo da relaxação temporal em cristais líquidos é fundamental para entender como esses materiais atingem o equilíbrio e respondem a perturbações externas e pode ser um exemplo da utilização das diferenças finitas. A relaxação descreve o processo pelo qual o sistema evolui ao longo do tempo para minimizar sua energia livre, levando em conta as propriedades físicas e as simetrias do sistema. Em sistemas onde a variável de ordem não é conservada, como é o caso do tensor Q , a relaxação é governada por equações que garantem que o sistema atinja um estado de menor energia.

A energia livre em um cristal líquido não depende somente do parâmetro de ordem e da temperatura, mas também das distorções elásticas do diretor, como mencionado anteriormente. Vamos utilizar novamente que $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, na energia Livre de Frank-Olseen (1.9) com quiralidade nula [8, 15], para obter:

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

Note que, para o caso uniaxial o parâmetro de ordem tensorial é proporcional a $n_i n_j$ e podemos relacionar com a energia elástica da forma

$$\mathcal{F}_{el} = \frac{1}{2}K \nabla^2 Q_{ij}.$$

Este termo penaliza grandes variações espaciais no tensor de ordem, favorecendo configurações mais suaves e contínuas.

A energia livre irá depender também da energia de Landau-de Gennes, que descreve a dinâmica dos cristais líquidos em função do parâmetro e ordem do sistema. No caso, queremos que a energia seja invariante para preservar as propriedades do vetor diretor, então para os sistemas bidimensionais trabalhados aqui, $B = 0$. Sabemos que na fase nemática, a constante A é negativa e a C é positiva, então podemos utilizar a aproximação na qual

$$a = -A = C,$$

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} = a \left(-\frac{1}{2} \text{Tr} Q_{ij}^2 + \frac{1}{8} (\text{Tr} Q_{ij}^2)^2 \right). \quad (1.21)$$

Assim, a densidade de energia para o cristal líquido nemático em função do parâmetro de ordem Q se resume a

$$\mathcal{F} = a \left(-\frac{1}{2} \text{Tr} Q_{ij}^2 + \frac{1}{8} (\text{Tr} Q_{ij}^2)^2 \right) + \frac{K}{2} \nabla^2 Q_{ij}. \quad (1.22)$$

Como Q não é conservado, vamos relaxar $\mathcal{F}$ usando uma variação do Modelo A:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -\gamma \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta Q_{ij}} \right]_{\text{ST}} \quad (1.23)$$

onde usamos

$$[M]_{\text{ST}} = \frac{1}{2} (M + M^T) - \frac{1}{2} \text{Tr}[M] I \quad (1.24)$$

para garantir que Q permaneça simétrico e sem traço.

O Modelo A é utilizado para descrever a dinâmica de relaxação de variáveis de ordem não conservativas. Em sistemas onde a variável de ordem não é conservada, a evolução temporal é governada por uma equação de relaxação que minimiza a energia livre do sistema. A equação de relaxação é dada por:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}, \quad (1.25)$$

onde ϕ é a variável de ordem, Γ é uma constante de mobilidade e $\mathcal{F}$ é a energia livre do sistema. No contexto dos cristais líquidos nemáticos, Q_{ij} é a variável de ordem e a energia livre é dada pela energia de Landau-de Gennes. A variação do Modelo A aplicada ao tensor Q_{ij} garante que a evolução temporal do sistema leve em conta a simetria e a ausência de traço do tensor.

A derivada funcional de $\mathcal{F}$ em relação a Q_{ij} é dada por:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta Q_{ij}} = \frac{\partial f}{\partial Q_{ij}} - \partial_k \left(\frac{\partial f}{\partial (\partial_k Q_{ij})} \right), \quad (1.26)$$

sendo que,

$$\mathcal{F}[Q_{ij}] = \int dV f(Q_{ij}, \partial_k Q_{ij}). \quad (1.27)$$

Substituindo a expressão para f_{LdG} , obtemos:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta Q_{ij}} = a \left(-Q_{ij} + \frac{1}{2} Q_{ij} (Q_{kl} Q_{lk}) \right) - K \partial_k \partial_k Q_{ij} = -a Q_{ij} \left(1 - \frac{1}{2} \text{Tr}[Q^2] \right) - K \nabla^2 Q_{ij}. \quad (1.28)$$

Podemos aproximar o valor da derivada utilizando diferenças finitas, assim, podemos encontrar um valor aproximado de Q_{ij} em $t + \Delta t$,

$$Q(t + \Delta t) \approx Q(t) + \Delta t \frac{\partial Q_{ij}}{\partial t}. \quad (1.29)$$

Utilizando esses conceitos podemos simular como se dá a evolução da dinâmica dos defeitos dentro de uma amostra na transição isotrópica-nemática. A figura apresenta quatro snapshots da simulação da dinâmica de relaxação de um cristal líquido nemático, ilustrando a evolução do sistema ao longo do tempo.

Na Figura 1.9 a) podemos ver a configuração inicial do diretor em uma amostra de cristal líquido nemático que evoluiu de acordo com a dinâmica de Landau-de Gennes discutida. Após um pequeno intervalo de tempo, podemos notar o surgimento de diversos defeitos na amostra (Figura 1.9 b). À medida que a simulação avança, observamos uma redução gradual no número de defeitos (Figura 1.9 c)), indicando o início do processo de relaxação. A quantidade de defeitos continua a diminuir, com a maioria dos diretores já alinhados, embora ainda existam algumas regiões com desordem residual (Figuras 1.9 d) e e)). Finalmente, na Figura 1.9 f), o sistema atinge a estabilização. Não há mais defeitos visíveis e sem mudanças abruptas da direção do diretor, indicando que o sistema atingiu um estado de menor energia livre.

O estado aleatório inicial do sistema contribui para que na evolução temporal da amostra surjam diversos pontos de defeitos e anti-defeitos. Conforme a simulação avança, esses pontos passam a se aniquilar aos pares, conforme esperado. Essa observação pode ser evidenciada nas 1.9 d) a f), onde restam apenas um par de defeito e anti-defeito que se aniquilam ao final da simulação.

1.6 Texturas Ópticas Simuladas

Substâncias anisotrópicas, como cristais e cristais líquidos, apresentam uma característica óptica denominada birrefringência [15]. Materiais birrefringentes uniaxiais exibem dois índices de refração distintos, conhecidos como *extraordinário* e *ordinário*. A velocidade da luz no meio varia dependendo da polarização e da direção de propagação da luz. Quando um raio

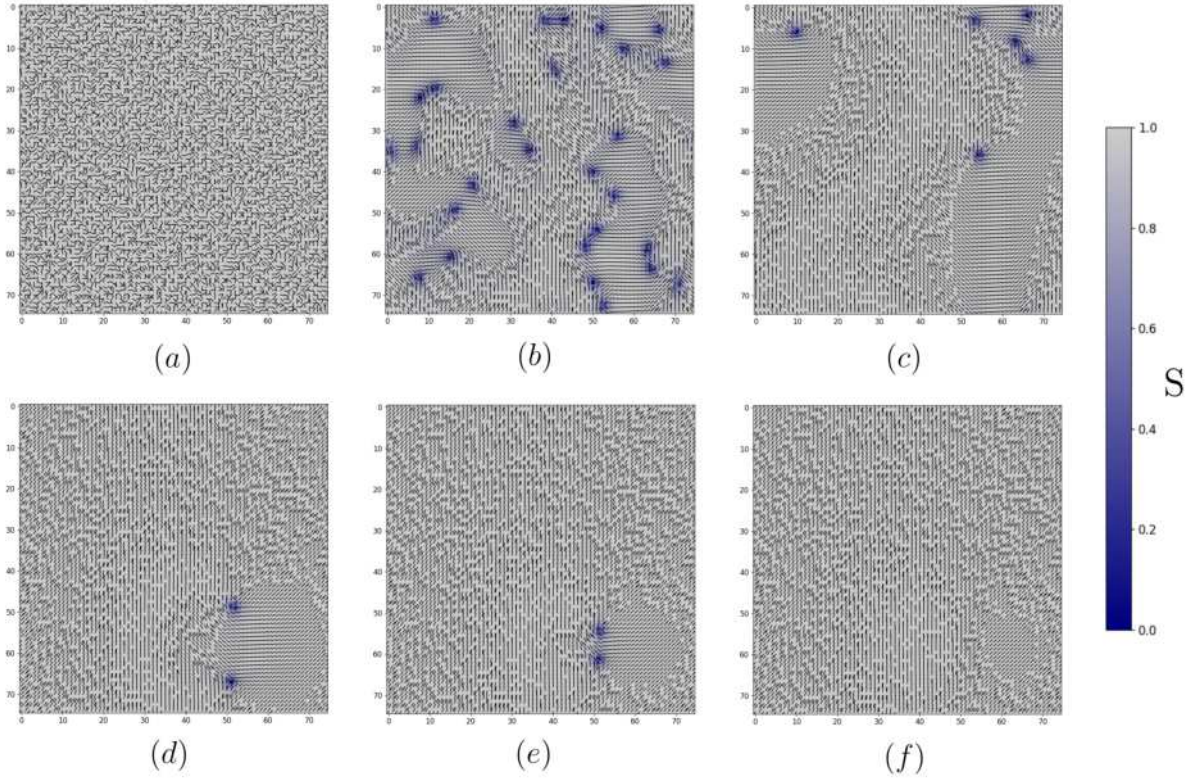


Figura 1.9: Os parâmetros utilizados na simulação foram: $K = 1$, $a = 1$, $dt = 0.1$ e $\gamma = 1$. a) As condições iniciais foram configuradas com o tensor de ordem (Q) inicializado com diretores orientados aleatoriamente em uma rede bidimensional com 75×75 pontos, simulando um estado isotrópico. Além disso, foram aplicadas condições de contorno periódicas para simular um sistema infinito e evitar efeitos de borda. De b) a e) podemos observar a formação de defeitos e a evolução deles ao passar do tempo, até atingir o estado de equilíbrio f). A barra de cores simboliza o parâmetro de ordem S , de forma que as regiões mais escuras em azul destacam as regiões de defeito onde o parâmetro de ordem é baixo.

de luz incide no material, ele se divide em dois feixes distintos, o *extraordinário* e o *ordinário*, segundo os índices de refração [27]. O primeiro é perpendicular ao eixo óptico, enquanto o segundo é paralelo. No contexto dos cristais líquidos, a orientação do eixo óptico coincide com a direção do vetor diretor $\vec{n}$ [8]. Ao emergirem do cristal líquido, a interferência entre esses feixes pode gerar padrões variados de intensidade, polarização e cor, dependendo da desordem molecular no material. Essa interação complexa é frequentemente explorada em dispositivos ópticos para criar efeitos visuais controlados. Em *displays* de cristal líquido, por exemplo, a orientação das moléculas é ajustada para modular a passagem de luz, resultando na exibição de informações visíveis na tela. Assim, o desalinhamento controlado

das moléculas é uma parte crucial do design desses dispositivos ópticos [9]. Para entender como a luz interage com os diretores da simulação, utilizaremos as Texturas de Müller, que representam os efeitos que certo material pode ter em um feixe de luz descrito pelo vetor de Stokes.

No contexto deste trabalho, um feixe de luz polarizado passa por uma amostra de cristal líquido. O feixe se propaga pela amostra interagindo com os diretores ao longo do caminho, tendo sua polarização alterada. Devido à diferença de caminho óptico dentro do material birrefringente, o feixe será dividido em dois feixes perpendiculares, um atrasado em relação ao outro. Matematicamente isso é equivalente ao que chamamos de retardador óptico. Após sair da amostra, a luz deve ser passada por um analisador, que nada mais é que um polarizador linear. O caminho completo da luz está descrito na Figura 1.10.

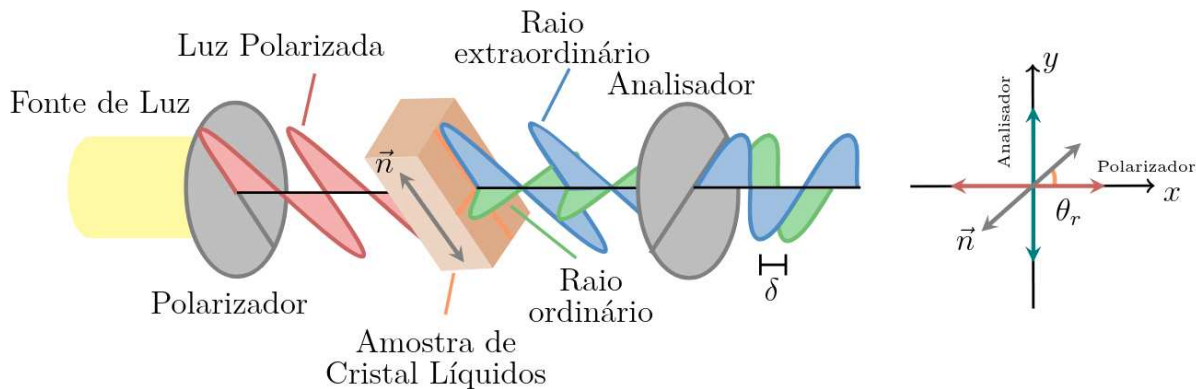


Figura 1.10: Representação esquemática de uma fonte de luz branca propagando-se ao longo do eixo z e atravessando dois polarizadores cruzados com uma amostra de cristal líquido com espessura d . Note que θ_r é o ângulo que o diretor faz com o eixo do polarizador.

As matrizes de Müller foram desenvolvidas em 1943 por Hans Müller (1900-1965), físico e professor do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT). As matrizes de Mueller representam os efeitos que certo material pode ter em um feixe de luz descrito pelo vetor de Stokes. Assumindo que o feixe incidente é caracterizado pelo vetor $\vec{S}$ e o feixe que sai da amostra é caracterizado pelo vetor $\vec{S}'$, podemos escrever, $\vec{S}' = M \cdot \vec{S}$, sendo M a matriz de Müller. Desta forma, para simular a textura produzida pela luz ao interagir com o cristal líquido, precisamos das matrizes que represente cada um dos objetos ópticos do sistema.

Vamos assumir que uma luz totalmente linear em θ , com vetor de Stokes dado por,

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

entra no material liquido cristalino. Matematicamente o polarizador linear pode ser escrito como o produto externo de dois vetores de Stokes para a polarização linear, $P(\theta)_{ij} = \mathcal{C} \left(\vec{S}(\theta_i) \otimes \vec{S}(\theta_j) \right)$, sendo $\mathcal{C}$ uma constante de normalização⁴. Desse modo,

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

Comparando esse resultado com a Lei de Malus, podemos normalizar a matriz para obter a Matriz de Müller que representa um polarizador linear,

$$P(\theta)_{lin} \doteq \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta)\sin(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.30)$$

Para encontrar também a Matriz de Müller para o retardador vamos assumir uma relação linear entre o feixe incidente, o retardador e o feixe resultante, sendo respectivamente de $\vec{S}$, M e $\vec{S}'$: $\vec{S}' = M\vec{S}$.

O retardador causa um atraso de δ na direção $\hat{i}'$ entre o feixe incidente e o feixe resultante. Supondo que a luz que entra no retardador é polarizada linearmente temos que os parâmetros

⁴O produto externo de dois tensores de dimensão n e m resulta em uma matriz de dimensão $n \times m$. Podemos dizer também que: $\vec{u} \otimes \vec{v} = \vec{u}\vec{v}^\top$ ou $(\vec{u} \otimes \vec{v})_{ij} = u_i v_j$, com $\vec{v}^\top$ sendo a transposta de $\vec{v}$.

de Stokes se resumem à

$$\begin{aligned}
 S'_0 &= S_0, \\
 S'_1 &= S_1 [\cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta] + S_2 [\sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta)] + S_3 [\sin(2\theta) \sin \delta], \\
 S'_2 &= S_1 [\sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta)] + S_2 [\cos^2(2\theta) \cos \delta + \sin^2(2\theta)] - S_3 [\cos(2\theta) \sin \delta], \\
 S'_3 &= -S_1 [\sin(2\theta) \sin \delta] + S_2 [\cos(2\theta) \sin \delta] + S_3 \cos \delta.
 \end{aligned}$$

Assim, concluimos que a Matriz de Müller para um retardador é:

$$M_r = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) \cos \delta & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) & \sin(2\theta) \sin \delta \\ 0 & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos \delta) & \cos^2(2\theta) \cos \delta + \sin^2(2\theta) & -\cos(2\theta) \sin \delta \\ 0 & -\sin(2\theta) \sin \delta & \cos(2\theta) \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (1.32)$$

na qual,

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda_e} n_o \left(\frac{n_e}{n_{e,r}} - 1 \right) \quad \text{e} \quad n_{e,r} = \sqrt{n_o^2 + (n_e^2 - n_o^2) \cos^2 \theta_r}.$$

sendo, d a espessura da amostra de CL, λ_e o comprimento de onda da luz incidente, n_o e n_e os índices de refração ordinário e extraordinário respectivamente, θ_r o ângulo entre o feixe incidente e a molécula e δ a diferença de fase entre o feixe ordinário e o extraordinário [28].

Após sair da amostra, a luz deve ser passada por um analisador, que nada mais é que um polarizador linear, como já discutido. Se o eixo de transmissão do polarizador faz um ângulo ϕ em relação ao eixo x , utilizando a equação (1.30), obtemos,

$$P_{an} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\phi) & \sin(2\phi) & 0 \\ \cos(2\phi) & \cos^2(2\phi) & \sin(2\phi) \cos(2\phi) & 0 \\ \sin(2\phi) & \sin(2\phi) \cos(2\phi) & \sin^2(2\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.33)$$

Portanto, a luz resultante após passar pelos polarizadores e pelo analisador pode ser escrita como [28],

$$\vec{S}' = P_{lin} \prod_r M_r P_{an} \vec{S}.$$

A primeira componente do vetor de Stokes, S_0 , nós dá a intensidade da luz. Ou seja, com essa equação podemos descobrir a intensidade da luz que atravessa o sistema em cada ponto

da amostra. A imagem das texturas é construída através de cada pixel gerado. Esse método é de suma importância para análise das texturas das amostras de cristal líquido simuladas neste trabalho.

1.7 Célula Híbrida

Um caso interessante de interação com superfícies são as células híbridas, que envolvem sistemas em que diferentes tipos de alinhamento de superfície são combinados para criar comportamentos únicos. Uma célula híbrida é formada por duas superfícies com ancoragens de orientações opostas. Uma superfície pode induzir um alinhamento homeotrópico, onde as moléculas se orientam perpendicularmente à superfície, enquanto a outra superfície induz um alinhamento planar, onde as moléculas se alinham paralelamente. Esse tipo de configuração permite estudar e controlar o comportamento dos cristais líquidos sob confinamento, especialmente no que diz respeito à formação e manipulação de defeitos topológicos, além de influenciar diretamente as propriedades ópticas e mecânicas dos materiais.

Este problema foi amplamente investigado na literatura, e as simulações realizadas a partir do potencial de GHRL para as interações volumétricas, juntamente com o potencial de Rapini-Papoular, ou até mesmo o potencial de GHRL, para as interações com as superfícies, são uma forma consolidada de modelar essas interações. Na próxima seção será discutido um pouco mais a respeito de algumas dessas investigações.

Nemáticos confinados em célula híbrida

O primeiro cenário que podemos investigar é o dos nemáticos confinados em uma superfície híbrida. A interação do material nemático com as superfícies resulta na formação de defeitos, uma vez que o confinamento modifica o comportamento da estrutura e induz alterações no arranjo das moléculas. Este processo está diretamente ligado à influência das superfícies sobre o sistema [28].

Para que o sistema apresente defeitos pontuais, uma alternativa é utilizar uma superfície com ancoramento aleatório no plano, enquanto a outra deve induzir um ancoramento homeotrópico. Vale destacar que um ancoramento planar uniforme pode apresentar linha de defeitos entre regiões com inclinações diferentes, porém uma pequena inclinação na superfície planar pode induzir a todas as moléculas se alinharem na mesma direção no plano, evitando o aparecimento de defeitos [29].

Neste sistema, o potencial de GHRL pode ser empregado para simular tanto a superfície

quanto o volume da amostra, permitindo capturar os efeitos elásticos do sistema de maneira precisa. A partir desse modelo, é possível ajustar as constantes elásticas para explorar uma variedade de comportamentos e obter diferentes resultados [28, 29].

Estudos indicam que a variação das constantes elásticas do sistema pode afetar a formação de defeitos, gerando diferentes configurações dependendo da anisotropia elástica selecionada [28]. Inicialmente, podemos analisar os casos em que as constantes elásticas apresentam valores semelhantes. Quando K_{22} é maior que K_{11} e K_{33} , não ocorrem defeitos na amostra (Figura 1.11a). No entanto, quando K_{11} ou K_{33} são maiores que as demais constantes, defeitos do tipo $m = \pm 1$ são formados (Figura 1.11c).

Em sistemas com constantes elásticas muito distintas entre si, observam-se efeitos variados. Se K_{22} for significativamente menor que as outras duas constantes, defeitos do tipo $m = \pm 1/2$ podem surgir (Figura 1.11b). Já quando K_{33} é muito maior que as outras duas constantes, a formação de defeitos pontuais $m = \pm 1$ é observada (Figura 1.11d).

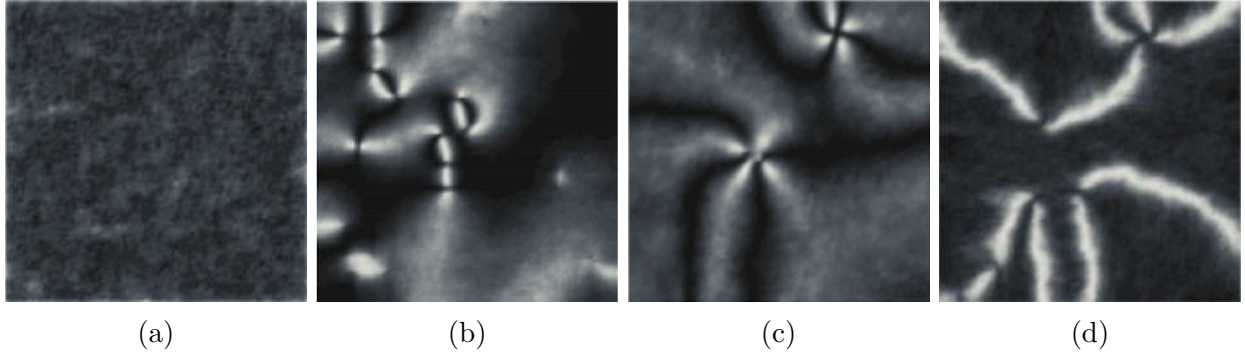


Figura 1.11: Texturas simuladas adaptadas da referência [28]. (a) K_{22} é maior que K_{11} e K_{33} . (b) K_{22} é muito menor que as outras duas. (c) K_{11} é maior que as outras duas. (d) K_{33} é muito maior que as outras duas. Figuras adaptadas da referência [28]

Colestéricos confinados em célula híbrida

Outro caso interessante de estudar uma amostra de cristal líquido confinado em célula híbrida é o dos colestéricos. Vamos considerar uma amostra de cristal líquido colestérico confinada entre duas placas com ancoramento híbrido, que apresenta intensidades diferentes. O ancoramento superior é perpendicular à superfície e moderado, enquanto o ancoramento planar induz uma direção uniforme no plano com intensidade alta. As diferentes intensidades de ancoramento forçam os diretores a equilibrar a energia do *twist* natural do colestérico e a tendência das moléculas de se orientarem na mesma direção que a superfície. Esse equilíbrio entre as diferentes energias resulta em deformações na amostra, que variam conforme a in-

tensidade do ancoramento. Assim, é possível alterar a energia de ancoramento na superfície homeotrópica para estudar seu impacto na organização dos diretores ao longo do volume do colestérico [23].

Esse problema está bem documentado na literatura. Em particular, simulações realizadas no estudo de Biagio et al. (2017) investigam como a energia de ancoramento influencia a formação de padrões modulares em células híbridas com CLCs. Ao utilizar o potencial de GHRL para as interações volumétricas e o potencial de Rapini-Papoular para modelar a interação com as superfícies, foi possível observar uma transição estrutural significativa [23].

Inicialmente, com ancoramento fraco na superfície superior, os diretores mantêm a textura de Grandjean, onde as moléculas helicoidais se alinham perpendicularmente ao substrato (Figura 1.12a). A estrutura do CLC não apresenta grandes distorções, acompanhando a orientação planar imposta pela superfície inferior. Essa organização é tipicamente observada quando o ancoramento superior é suficientemente fraco para não influenciar significativamente a orientação do material, permitindo que o CLC se comporte de maneira quase isotrópica [23].

À medida que o ancoramento superior é intensificado, observa-se uma transição para uma estrutura de listras (Figura 1.12b). O aumento do ancoramento superior induz a torção dos diretores nas camadas superiores do material, resultando em modulações no plano, estrutura chamada de hélice deitada (Lying Helix).

As *lying helixes* são uma das texturas observadas em CLC confinados, que apresentam uma estrutura helicoidal caracterizada pela orientação do eixo da hélice em relação à superfície do substrato. Essas texturas estão intimamente associadas à interação entre a orientação do eixo da hélice e a geometria do confinamento. Quando as listras de orientam aleatoriamente no plano da amostra elas formam o que chamamos de estrutura *fingerprint* [30].

No exemplo, as listras de orientam uniformemente no plano do substrato, sendo um caso específico da hélice deitada, conhecido como hélice deitada uniforme (Uniform Lying Helix). Essa textura ocorre quando o eixo da hélice se alinha de forma unidirecional e permanece paralelo à superfície, o que dá origem a uma estrutura que exhibe padrões periódicos de listras. Nessas estruturas, as moléculas de cristal líquido se organizam em camadas que formam faixas ou linhas distintas ao longo do substrato. A uniformidade da orientação do eixo helicoidal resulta na formação de um padrão regular e repetitivo de listras.

Para valores elevados de energia de ancoramento, o sistema transita para uma configuração frustrada, na qual os diretores formam uma estrutura cônica (Figura 1.12c). Nas proximidades das superfícies, os diretores alinham-se com a direção da superfície, ou seja, o vetor diretor adquire componentes perpendiculares à medida que se aproxima da camada

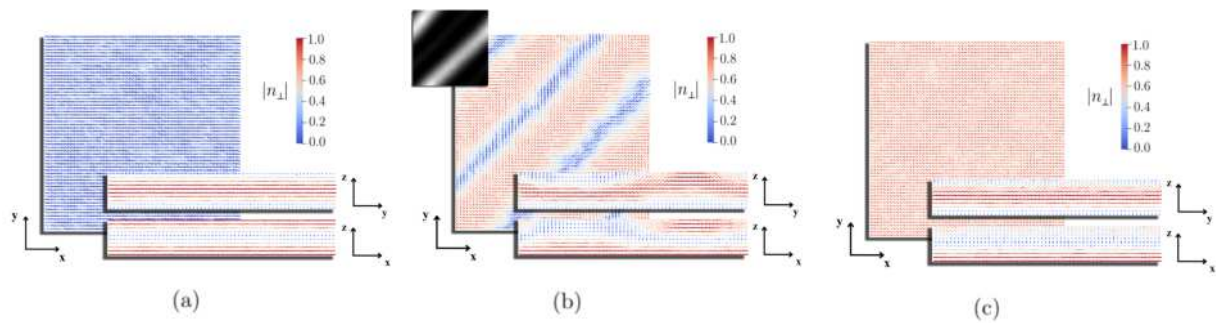


Figura 1.12: Representação da configuração do vetor diretor de uma amostra de cristal líquido colestérico confinado em uma célula híbrida para diversas intensidade de ancoramento superior: (a) $J_{\text{top}} = 0, 1$, (b) $J_{\text{top}} = 0, 4$ e (c) $J_{\text{top}} = 1, 0$

homeotrópica, sofrendo uma leve rotação no plano xy .

Esses resultados confirmam que a intensidade do ancoramento superficial não apenas afeta a organização local das moléculas, mas também desempenha um papel crucial na formação de padrões modulares em CLCs confinados em células híbridas.

1.8 Métodos Computacionais

Métodos numéricos desempenham um papel fundamental na física, sobretudo quando as equações diferenciais não admitem soluções analíticas ou se mostram excessivamente complexas para uma resolução direta. Nesse contexto, as simulações computacionais surgem como uma alternativa ou complemento valioso à modelagem contínua [31]. Um exemplo notável é o uso de simulações de Monte Carlo, amplamente aplicadas na descrição de estruturas complexas, linhas topológicas e defeitos pontuais [32–39]. Outro exemplo são os métodos de integração, Euler e Runge-Kutta, que utilizam uma aproximação finita da derivada para resolver equações diferenciais complexas.

1.8.1 Método de Monte Carlo e o Algoritmo de Metropolis

O método de Monte Carlo consiste em uma família de técnicas estatísticas que utilizam amostragens aleatórias extensivas para estimar resultados numéricos. A ideia central é empregar dados aleatórios para calcular soluções aproximadas de problemas que, em princípio, são determinísticos, mas cuja resolução direta seria muito difícil ou inviável. Esses métodos são particularmente úteis em áreas como física e matemática, onde problemas complexos, envolvendo muitas variáveis ou interações complicadas, não podem ser tratados de forma analítica.

A noção de aleatoriedade está intimamente relacionada aos conceitos de determinismo e não-determinismo. No determinismo, cada evento possui uma causa que determina seu desfecho, não havendo espaço para imprevisibilidade. Em contraste, o não-determinismo admite que uma mesma causa possa gerar múltiplas consequências possíveis, sem que exista uma regra que determine qual delas ocorrerá.

Embora o conceito de aleatoriedade pura seja idealizado, computadores trabalham de forma determinística. Por isso, em simulações de Monte Carlo utilizam-se *números pseudo-aleatórios*, que são gerados a partir de uma *semente* inicial. Utilizando sempre a mesma semente, é possível reproduzir a mesma sequência de números, garantindo a reprodutibilidade exata das simulações. Por outro lado, em duas simulações com as mesmas condições, mas sementes aleatórias diferentes, esperam-se resultados bastante semelhantes que diferem entre si dentro de um intervalo pequeno de flutuação.

No presente trabalho, a biblioteca utilizada foi a *GNU Scientific Library* (GSL), que oferece geradores de números pseudo-aleatórios com boas propriedades estatísticas. Essa abordagem é especialmente útil quando se deseja comparar simulações com diferentes parâmetros, mantendo as condições iniciais consistentes.

Uma das técnicas Monte Carlo mais utilizadas em física estatística é o Algoritmo de Metropolis, também chamado de Metropolis-Hastings. Ele foi introduzido em 1953 por Nicholas Metropolis e colaboradores, e posteriormente estendido por W. K. Hastings em 1970. O objetivo principal do algoritmo é calcular valores esperados de propriedades de um sistema, obtendo uma média sobre uma amostra representativa das configurações possíveis [40].

A ideia central do método é gerar uma sequência de configurações que siga a distribuição de Boltzmann do sistema, permitindo estimar propriedades físicas sem a necessidade de conhecer explicitamente todas as possíveis configurações. Em sistemas com muitas variáveis, calcular diretamente a probabilidade de cada configuração ou integrar a densidade de probabilidade em todo o espaço de configurações torna-se inviável.

O diferencial do Algoritmo de Metropolis está em utilizar a razão entre as probabilidades de duas configurações consecutivas, em vez de tentar avaliar a probabilidade absoluta de cada configuração. Dessa forma, para decidir se uma nova configuração é aceita, basta calcular a relação entre sua probabilidade e a da configuração atual. Esse procedimento reduz significativamente o custo computacional e garante que, após muitas iterações, a amostra gerada reflita corretamente a distribuição de Boltzmann do sistema [41].

Nesse trabalho utilizamos o método de Monte Carlo para simular sistemas de cristais líquidos confinados. Inicializamos o sistema com todos os diretores dos pontos da amos-

tra em um estado inicial específico e a uma temperatura que varia conforme a simulação. Pontos da rede são sorteados e a energia de interação entre o vetor diretor do ponto e seus vizinhos mais próximos é calculada. Em seguida, a orientação desse spin é modificada escolhendo aleatoriamente um eixo (x , y ou z) e um ângulo entre $-\alpha$ e α para girar em torno do eixo sorteado. Este procedimento é conhecido como abordagem Barker Watts [42]. A probabilidade da nova configuração ser aceita de acordo com sua mudança energética é dada por:

$$P_{i \rightarrow j} = e^{-\Delta E/k_B T}, \quad (1.34)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre o novo estado e o anterior, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O ângulo α é inicializado com o valor de $\pi/2$ e, após embaralhar todos os pontos da rede, em média, seu valor é atualizado para manter a taxa de aceitação em torno de 0.5. O valor do ângulo α é mantido constante até que todos os pontos da rede tenham sido sorteados ao menos uma vez, o que caracteriza um ciclo, ou um passo de Monte Carlo (MCS). Todo o processo é repetido por milhares de MCS para cada ponto da rede, até que o estado de menor energia tenha maior probabilidade de ser encontrado. As simulações apresentadas neste trabalho utilizam o método de Monte Carlo conforme descrito, variando apenas as configurações das superfícies confinantes e o estado inicial da amostra.

1.8.2 Métodos de Diferenças Finitas e Integração Temporal

A resolução numérica de equações diferenciais é uma das bases da física computacional moderna, especialmente em sistemas onde não há solução analítica ou em que a forma das equações torna inviável a resolução direta. Nesse contexto, o método de diferenças finitas é amplamente utilizado para aproximar derivadas contínuas em uma malha discreta de pontos no espaço e no tempo. A ideia fundamental é substituir derivadas por diferenças entre valores da função em pontos vizinhos. Por exemplo, uma derivada temporal pode ser aproximada por $\frac{dy}{dt} \approx \frac{y_{n+1} - y_n}{\Delta t}$, onde Δt representa o intervalo de tempo entre duas iterações consecutivas. De forma análoga, derivadas espaciais, como $\nabla \phi$ ou $\nabla^2 \phi$, são aproximadas por diferenças centradas ou direcionais em torno de cada ponto da grade. Essa discretização é a base sobre a qual se constroem diversos esquemas de integração temporal [43].

Um dos métodos mais simples de integração no tempo é o método de Euler, que pode ser interpretado como a aplicação direta da aproximação de primeira ordem por diferenças finitas. Considerando uma equação diferencial ordinária da forma $\frac{dy}{dt} = f(t, y)$, o método de Euler atualiza a variável y segundo a expressão $y_{n+1} = y_n + \Delta t f(t_n, y_n)$. Esse esquema é dito explícito porque o valor no próximo instante de tempo depende apenas de informações

conhecidas no passo anterior. Embora seja de fácil implementação, o método de Euler possui erro global de primeira ordem, ou seja, o erro acumulado é proporcional a Δt , o que limita sua precisão e estabilidade quando se usam passos de tempo grandes. Apesar disso, sua simplicidade o torna um ponto de partida natural para testar esquemas mais elaborados e serve de base conceitual para métodos mais avançados [44].

Entre os métodos de maior precisão, destacam-se os esquemas de Runge–Kutta, que consistem em generalizações do método de Euler com o objetivo de aumentar a ordem de exatidão sem a necessidade de derivadas de ordem superior. Esses métodos calculam várias estimativas intermediárias da derivada $f(t, y)$ dentro de um mesmo passo temporal e combinam-nas ponderadamente para obter o valor atualizado. O método de Runge–Kutta de quarta ordem (RK4), por exemplo, é amplamente utilizado por oferecer um bom equilíbrio entre precisão e custo computacional. Ele pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned}k_1 &= f(t_n, y_n), \\k_2 &= f\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}, y_n + \frac{\Delta t}{2}k_1\right), \\k_3 &= f\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}, y_n + \frac{\Delta t}{2}k_2\right), \\k_4 &= f(t_n + \Delta t, y_n + \Delta t k_3),\end{aligned}$$

e o valor atualizado é dado por $y_{n+1} = y_n + \frac{\Delta t}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$. Esse método apresenta erro global de ordem $\mathcal{O}((\Delta t)^4)$, permitindo integrações mais precisas com passos temporais moderados [45].

Na prática, os métodos de diferenças finitas e de integração temporal são frequentemente combinados. As diferenças finitas tratam a discretização espacial das derivadas, enquanto métodos como Euler e Runge–Kutta lidam com a evolução temporal das variáveis de interesse [45]. Essa combinação forma o núcleo de diversos esquemas numéricos utilizados em simulações de sistemas contínuos, como fluidos complexos e cristais líquidos. Nesses casos, campos como o tensor de ordem Q , o potencial escalar ϕ e o campo de velocidade $\vec{v}$ são atualizados iterativamente em uma grade discreta, permitindo o estudo da dinâmica e da formação de estruturas emergentes em regimes nos quais o tratamento analítico é impraticável.

No próximo capítulo, traremos a primeira aplicação dos tópicos discutidos até aqui. Estudamos com o método de Monte Carlo uma amostra híbrida em que a superfície plana é modelada de tal modo que domínios de ancoramento planar aleatório e planar uniforme se alternam como em um tabuleiro de xadrez. Investigamos a formação, estabilidade, posição e

combinação entre defeitos pontuais e linhas.

Capítulo 2

Defeitos Pontuais e Lineares em Filmes Híbridos com Padrão de Tabuleiro de Xadrez em Cristais Líquidos Nemáticos

No caso de filmes finos com ancoramento híbrido discutido anteriormente, os efeitos das superfícies são fundamentais para a formação e estabilização dos defeitos observados em experimentos [46], como já discutido. Foram realizados diversos estudos usando simulações em filmes híbridos com modelos de rede e eles mostraram que os resultados são consistentes com a modelagem contínua e os experimentos disponíveis [47–51]. Nessas simulações, os defeitos pontuais foram encontrados na superfície aleatória, com os vetores perpendiculares à superfície na região central. Esse modelo foi estendido para nemáticos com anisotropia elástica [48], onde se observou que defeitos pontuais de meio inteiro podem surgir ao ajustar certas constantes elásticas. Além disso, prevê-se que as linhas de defeito apareçam em filmes híbridos com alinhamento uniforme na superfície planar [52]. Recentemente, os efeitos das constantes elásticas nessas linhas de defeito foram estudados mais detalhadamente [50], e experimentos e simulações computacionais foram realizados para entender a transição de defeitos pontuais para defeitos em linha, causada pelo aumento da desordem na superfície de ancoramento planar [49].

Nosso principal objetivo é observar ambos os tipos de defeitos juntos na mesma amostra e investigar como eles interagem entre si. Esta tarefa é realizada construindo computacionalmente uma amostra com um alinhamento planar padronizado como um tabuleiro de xadrez

com os domínios quadrados alternados dotados de ancoramento uniforme e aleatório. Analisamos as estruturas por meio das texturas de Müller e *isosurface* que nos permitem examinar como os defeitos estão conectados. Os efeitos do tamanho dos domínios e da intensidade de ancoramento também são investigados. Os resultados dessa pesquisa foram publicados no *Physical Review E* [53].

Realizamos simulações utilizando o método de Monte Carlo para evoluir uma rede $N_x \times N_y \times N_z$, composta por pontos que representam tanto as superfícies quanto o volume da amostra. A amostra de cristal líquido nemático foi construída em uma rede de $N \times N \times (d + 2)$ pontos, a uma temperatura fixa $T^* = K_B T / \nu = 0,1$, temperatura em que fase está bastante ordenada. Quanto ao conjunto de constantes elásticas, optamos por utilizar valores típicos de cristais líquidos como 5CB, com as constantes de *splay*, *twist* e *bend* $K_{11} = 7,0$ pN, $K_{22} = 4,4$ pN e $K_{33} = 9,7$ pN [54], respectivamente. A superfície inferior foi dividida em $n_s \times n_s$ domínios, onde n_s é um número par, para obedecer às condições de contorno periódicas. Mantivemos o tamanho da amostra fixo em $240 \times 240 \times (10 + 2)$ e utilizamos $n_s = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ e 24 , correspondendo a tamanhos individuais de domínios $L \times L$, com $L = 120, 60, 40, 30, 20, 12$ e 10 .

Começamos a apresentar nossos resultados para a amostra com menor domínio (10×10 , com $n_s = 24$) e uma intensidade de ancoramento de $J_{\text{inf}} = J_{\text{sup}} = 0,5$. As texturas de Müller simuladas e alguns *snapshots* são mostrados na Figura 2.1.

Nas Figuras 2.1(a)-(e) podemos visualizar a evolução das texturas durante os primeiros 50 mil MCS. Foram construídas *isosurfaces* e, na Figura 2.1(f), foram sobrepostas à superfície padronizada, enquanto na Figura 2.1(g) foram desenhadas sobre o *snapshot* da primeira camada de diretores, onde estão de fato localizadas. As *isosurfaces* mostradas aqui e nas outras figuras correspondem a um *threshold* de $S = 0,76$. Podemos ver nestas Figuras apenas linhas de defeito, o que indica que apenas defeitos com carga topológica $\pm 1/2$ são formados. Inicialmente, os diretores apontam na direção do eixo z ; isso implica que, pelo menos inicialmente, eles têm componentes grandes de z e pequenas de x e y . Este alinhamento é favorecido próximo à superfície superior, devido à condição de ancoramento homeotrópica. Quando o alinhamento predominante na superfície inferior é paralelo à direção x , os diretores próximos a esta superfície tendem a se alinhar a essa direção. No entanto, a energia livre apresenta uma degenerescência nas direções x e $-x$, então os diretores tendem com igual probabilidade para uma dessas direções. A partir da condição inicial, e influenciados pela superfície homeotrópica, os diretores no volume podem adquirir uma componente na direção x , n_x , alinhando-se a $+x$ ou $-x$, conforme seu entorno. Eventualmente, um diretor pode adquirir

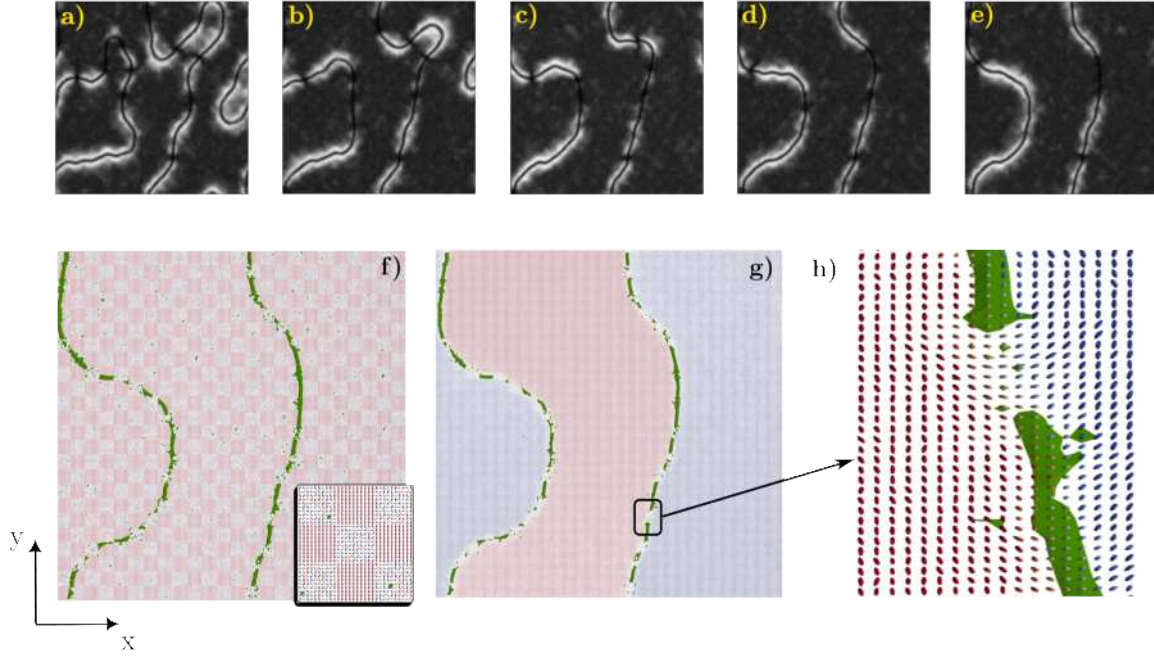


Figura 2.1: Placas (a) a (e) mostram a evolução de Monte Carlo a partir de 10, 20, 30, 40, 50 kMCS da textura de Müller para uma célula com domínios alternados de tamanho 10×10 ($n_s = 24$). Em (f), representamos a *isosurface* do parâmetro de ordem para um *threshold* de $S = 0,76$ em 50 kMCS sobreposta à superfície padronizada e com o *snapshot* da primeira camada acima da superfície de inferior. Cada diretor é colorido de acordo com sua componente n_{ix} (representando $-\vec{n}_i$ se $n_z < 0$, quando necessário), de azul ($n_{ix} = -1$) a vermelho ($n_{ix} = +1$), de modo que os domínios quadrados alinhados na direção x em (f) apareçam em vermelho, enquanto os domínios aleatórios apresentam diretores em toda essa faixa de cores. Em (h), mostramos em detalhe a região marcada em (g) para exibir as configurações de diretores dos defeitos, destacando em verde as regiões de defeito, onde os diretores são orientados verticalmente, e as regiões sem defeitos, onde os diretores variam continuamente da região com componente x positiva para anegativa.

uma componente negativa de z , e podemos representar sua direção invertida, o que é mais comum com condição inicial aleatória. Como a energia de interação de um diretor paralelo a z com um diretor com componentes $\vec{n} = \pm n_x \hat{x} + \sqrt{1 - n_x^2} \hat{z}$ depende da função quártica de n_x , ambos os sinais representam estados de energia iguais. Portanto, algumas regiões da amostra serão dominadas por um alinhamento com componente x positiva, e outras com x negativa. Nas fronteiras das duas regiões, $n_x \rightarrow 0$ e uma linha de defeito emerge, correspondendo a diretores com componente $n_z \rightarrow 1$. Assim, a degeneração desses estados é o principal aspecto para a formação de linhas de defeito em células híbridas, como tratado, por exemplo, por Chiccoli e colaboradores [55]. A paleta de cores empregada aqui nos permite distinguir uma componente $+x$ (vermelha) de uma componente $-x$ (azul) do diretor. Na

Figura 2.1(f), os quadrados vermelhos correspondem aos domínios homogeneamente alinhados. É interessante notar que, apesar de algumas descontinuidades, as linhas de defeito estão presentes sobre regiões com ambos os tipos de ancoramento. Como os domínios aleatórios são bastante pequenos, a camada superior apresenta um alinhamento ao longo de x suficiente para promover a formação e estabilização da linha de defeito, que está presente em toda a amostra. Em algumas descontinuidades, como a enfatizada na área ampliada mostrada na Figura 2.1(h), os diretores parecem estar em um plano xy , diferente do que ocorre no defeito, caracterizado por uma linha de defeitos com alta componente z .

Por outro lado, no caso dos maiores domínios estudados aqui (120×120) (que correspondem a $n_s = 2$), mostrados no conjunto de imagens na Figura 2.2, é possível notar tanto defeitos pontuais quanto lineares. Portanto, domínios aleatórios e alinhados podem ser facilmente identificados na Figura 2.2(f). Neste caso, as linhas de defeito não estão conectadas entre si, como pode ser observado no mapa de *isosurface*. No entanto, ao realizar uma análise das regiões de orientações $+x$ e $-x$ na primeira camada, conforme sugerido pelas texturas mostradas na Figura 2.2(g), e pela região ampliada na Figura 2.2(h), parece que todos os defeitos, linhas e pontos, estão de alguma forma ligados pelas regiões com componentes de diretores $\pm x$. Isso pode ser observado, por exemplo, na região entre a linha de defeito e o par de defeitos pontuais no canto inferior direito desta imagem.

Ao analisar o efeito do tamanho do domínio na formação e nas cargas topológicas dos defeitos, espera-se que defeitos pontuais não sejam observados em domínios pequenos. Na verdade, nossas simulações indicam que este tipo de defeito parece ser observado em redes com células maiores que 40×40 diretores ($n_s = 6$). Para $n_s = 8$ (tamanho 30×30), a amostra apresenta apenas defeitos lineares. Essa característica pode ser observada na Figura 2.3, onde mostramos as texturas, *snapshots* e *isosurfaces* para $n_s = 4, 6, 8, 10$ e 12 . Os defeitos lineares para esses valores de n_s analisados estão localizados exclusivamente na porção de um domínio alinhado, e normalmente ambos os extremos estão posicionados em domínios aleatórios. No caso de $n_s = 12$, ou seja, de células de rede 20×20 apresentadas na Figura 2.3(e), às vezes tende a mostrar uma pequena região de defeitos lineares em um domínio de alinhamento aleatório, mas no processo de relaxamento as linhas tendem a evitar as regiões sobre tais domínios aleatórios.

No processo de aniquilação de defeitos, observamos que, defeitos pontuais tendem a desaparecer antes das linhas, pelo menos nos domínios maiores. Defeitos pontuais se aniquilam em pares, como pode ser visto na porção inferior direita das texturas na Figura 2.2(a)-(c), e suas *snapshots* na Figura 2.4(a), ou os defeitos se movem em direção à região onde a superfície

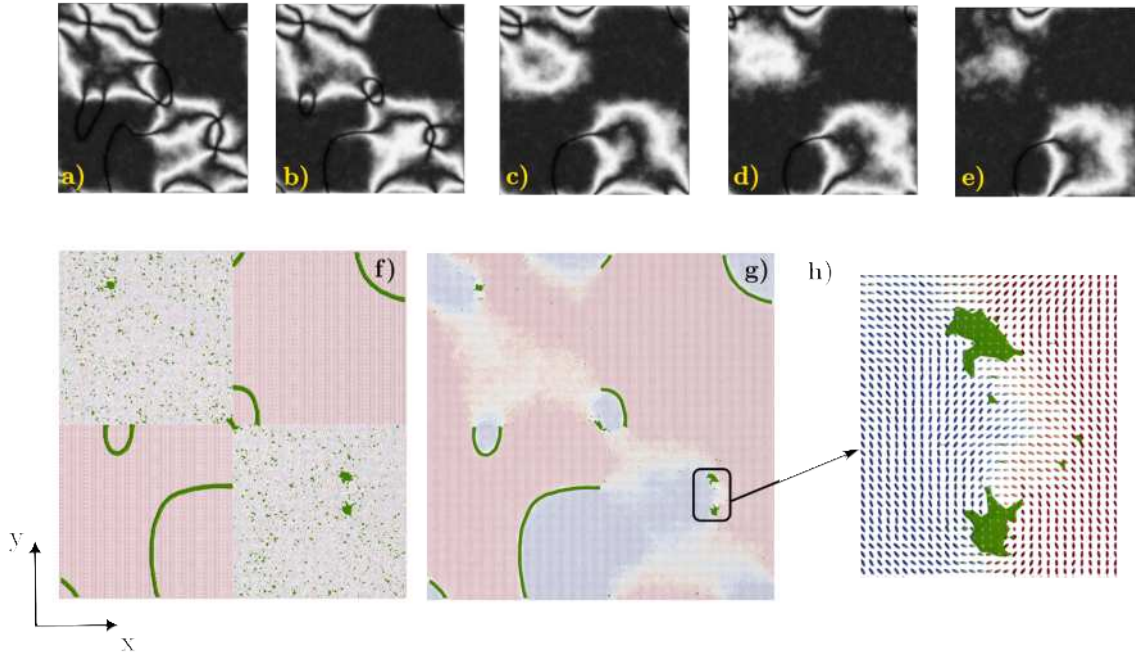


Figura 2.2: Imagens da amostra de rede 2×2 com $J_{\text{inf}} = J_{\text{sup}} = 0,5$, com as texturas ópticas em (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 e (e) 50 kMCS. Em (f) e (g), as *isosurfaces* e *'snapshots'* das condições de contorno inferior e da primeira camada de diretores, respectivamente, para a amostra com 20 kMCS. A região com um par de defeitos ± 1 , marcada em (g), é expandida em (h). O código de cores é o mesmo utilizado na figura anterior.

inferior oferece uma superfície de ancoramento com alinhamento uniforme, como pode ser visto no defeito posicionado na parte superior esquerda dessa amostra.

Aqui, é possível ver na textura, no centro da Figura 2.2(a), o que parece ser um defeito pontual, semelhante ao observado na textura de Schlieren. No entanto, ao observar a *snapshot* com a ajuda de um mapa de *isosurfaces*, fica claro que é, na verdade, um pequeno defeito linear, conforme mostrado na Figura 2.2(f). Defeitos lineares, por sua vez, tendem a se fechar para se aniquilar, e algumas linhas persistem por muitos ciclos, como pode ser visto na parte inferior esquerda e superior direita das texturas (Figuras 2.2(a)-(c) e na Figura 2.4(a)). Este é o caso observado também na célula com o menor tamanho de rede. Os defeitos lineares persistem após muitos ciclos de Monte Carlo, como mostrado na Figura 2.4(c).

Na Figura 2.4(b), mostramos o processo de relaxamento da amostra $n_s = 4$. Aqui, destacamos outra característica interessante: a fronteira entre as regiões de diretores com componentes $+x$ e $-x$ parece ser suavizada em alguns pontos, permitindo que a linha de defeito desapareça ao se desfazer, em ambos os extremos. Isso é enfatizado nas regiões marcadas com retângulos nas imagens. Em nossas simulações, observamos esse comportamento com

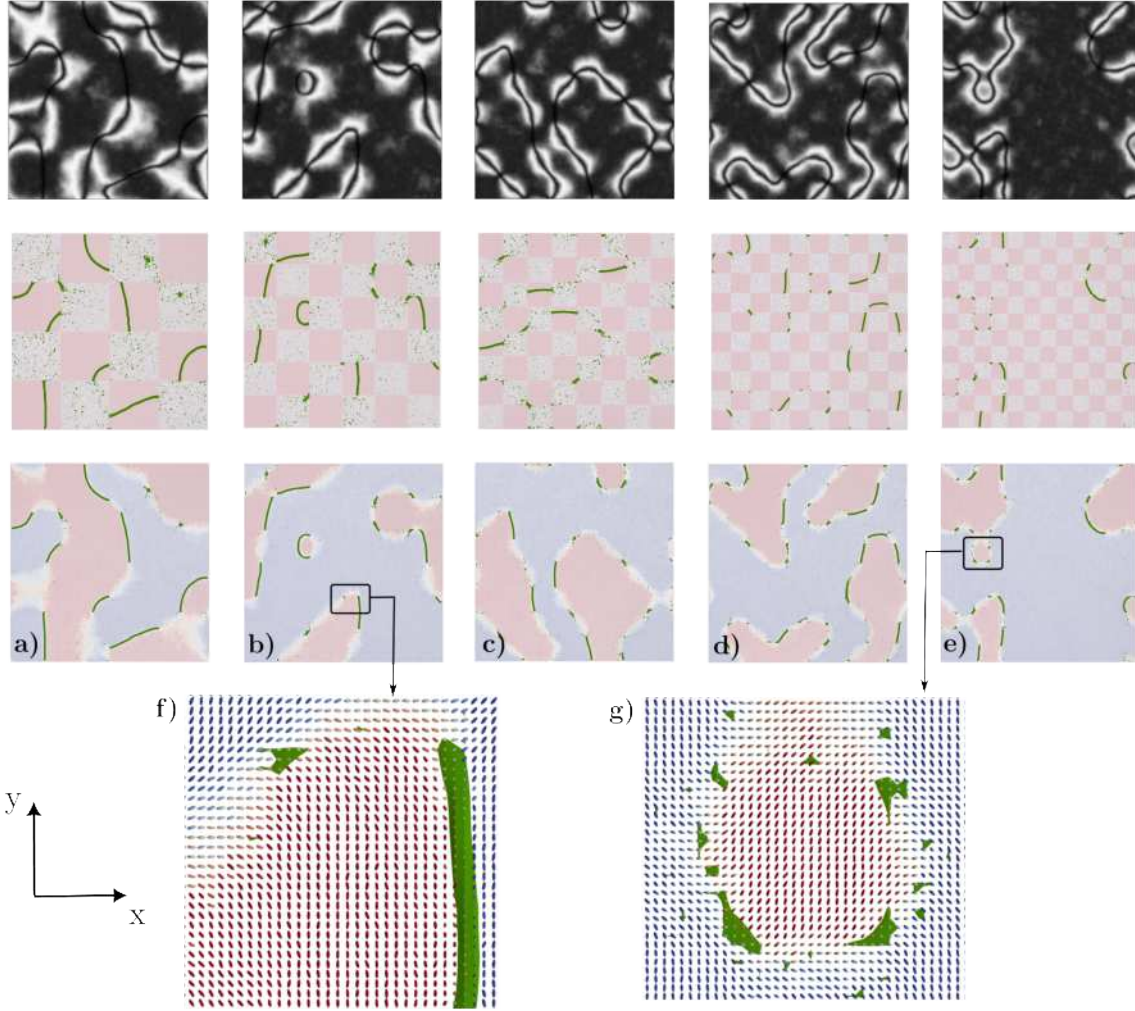


Figura 2.3: Em cada coluna, conjunto de texturas, *snapshots* e *isosurfaces* para $n_s = 4$ (a), 6 (b), 8 (c), 10 (d) e 12 (e) para $J_{\text{inf}} = J_{\text{sup}} = 0,5$. Em (f) e (g), mostramos um *close-up* da região delimitada pelo retângulo em (b) e (e), respectivamente.

os valores intermediários do tamanho da rede n_s estudados, mostrando alguma influência do alinhamento aleatório na aniquilação da linha de defeito. Este aspecto não é observado para o maior tamanho de rede, onde a influência é negligenciável e é quase independente, e para o menor, onde essa influência não parece ser forte o suficiente. Por outro lado, é interessante notar que o par de defeitos pontuais localizado na região superior direita da Figura 2.4(b), e que estão em domínios aleatórios vizinhos, como também pode ser visto na imagem inferior da Figura 2.3, ainda persiste mesmo após 50kMCS.

Agora focaremos nossa atenção no efeito da intensidade de ancoramento nas duas superfícies. É claro que aumentar a intensidade de ancoramento na superfície superior au-

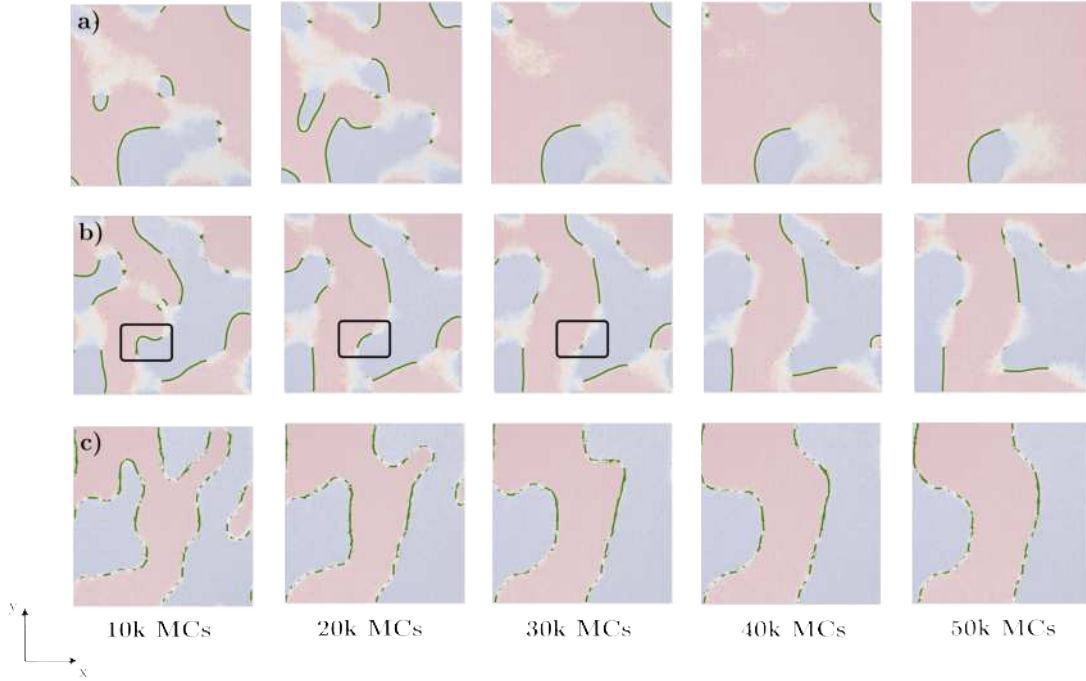


Figura 2.4: Evolução de Monte Carlo para amostras com $J_{\text{inf}} = J_{\text{sup}} = 0,5$ e $n = 2$ (a), 4 (b) e 12 (c), mostrando como as linhas de defeito relaxam após 10, 20, 30, 40, 50 kMCS e, eventualmente, desaparecem.

mentará ainda mais a componente z dos diretores próximos a ela, ou seja, o alinhamento homeotrópico, e não esperamos mudanças relevantes nos resultados já relatados. A situação é bastante diferente, no entanto, ao alterar a intensidade de ancoramento na superfície inferior, e os efeitos são visíveis nas texturas e *snapshots* mostradas na Figura 2.5 e Figura 2.6.

Observando cuidadosamente as texturas, é possível notar algumas linhas escuras entre linhas mais claras. Um exemplo dessas linhas pode ser visto no canto superior esquerdo da Figura 2.5(a) e sua evolução temporal até 50kMCS mostrada na Figura 2.5(e). Note que as linhas mais claras estão conectadas por linhas escuras. É mais fácil ver na figura 2.5(f), que corresponde ao *snapshot* da Figura 2.5(e), que nessas regiões há linhas de defeito. Ambas as linhas, escuras e claras, apresentam uma diferença especial. São linhas de defeitos $\pm 1/2$, mas localizadas em regiões diferentes. Enquanto as linhas mais claras, como nos casos relatados até agora, estão na primeira camada acima da superfície, como mostrado na Figura 2.5(g), nas linhas mais escuras o defeito é encontrado em torno de quatro camadas acima da superfície, ou seja, no volume, como pode ser visto na Figura 2.5(h). Quando a ancoramento é mais forte, os diretores próximos à superfície inferior tendem a manter seu alinhamento plano em

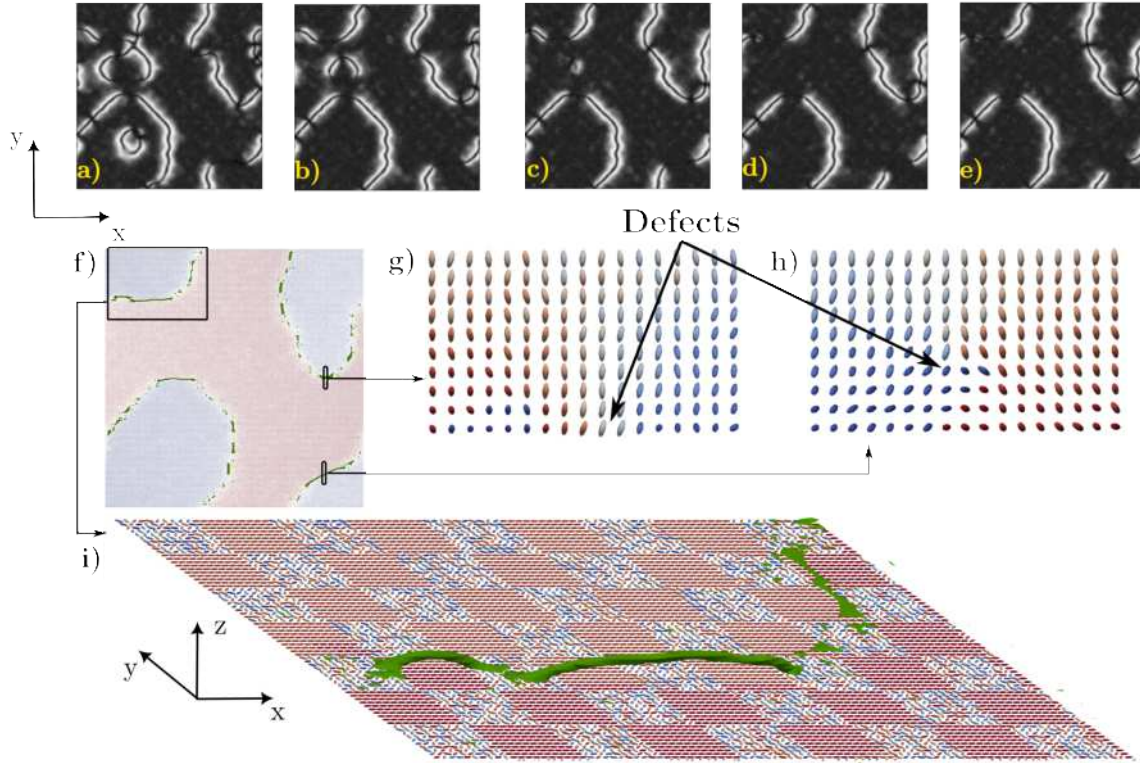


Figura 2.5: Evolução da amostra com $J_{\text{inf}} = 0,7$ e $J_{\text{sup}} = 0,5$ e $n_s = 24$ de 10kMCS (a) até 50kMCS (e) em etapas de 10kMCS. Em (f), a *snapshot* da 5ª camada de diretores acima da superfície padronizada. As regiões marcadas por linhas pontilhadas em (f), mostrando as posições dos defeitos, são mostradas em (g) e (h). Em (i), mostramos uma visão 3D da *isosurface* de ordem para a pequena região marcada no canto superior esquerdo de (f), mostrando como alguns defeitos deixam o plano da superfície, enquanto outros continuam sobre ele.

uma pequena região do volume mais próximo da superfície, influenciando até os diretores acima de domínios aleatórios. Na Figura 2.5(i), mostramos uma visão 3D das *isosurfaces* nos domínios de alinhamento na superfície inferior. Nesta imagem, é possível ver que quando a linha escapa em direção ao volume, as extremidades das linhas parecem estar localizadas em domínios aleatórios.

Agora, ao examinar como o tamanho da célula da rede pode afetar os defeitos, mostramos na Figura 2.6 as texturas e *snapshots* com *isosurfaces* para $n_s = 4, 6, 8, 10$ e 12 . Defeitos pontuais ainda são observados apenas até $n = 6$ (tamanho lateral $L = 40$ pontos da rede). Linhas de defeito podem ser observadas mais próximas das superfícies para valores mais altos de n_s , como destacado em Figura 2.6(d)-2.6(e), embora algumas pequenas linhas localizadas nos cantos dos domínios também estejam na superfície e possam ser vistas para toda a

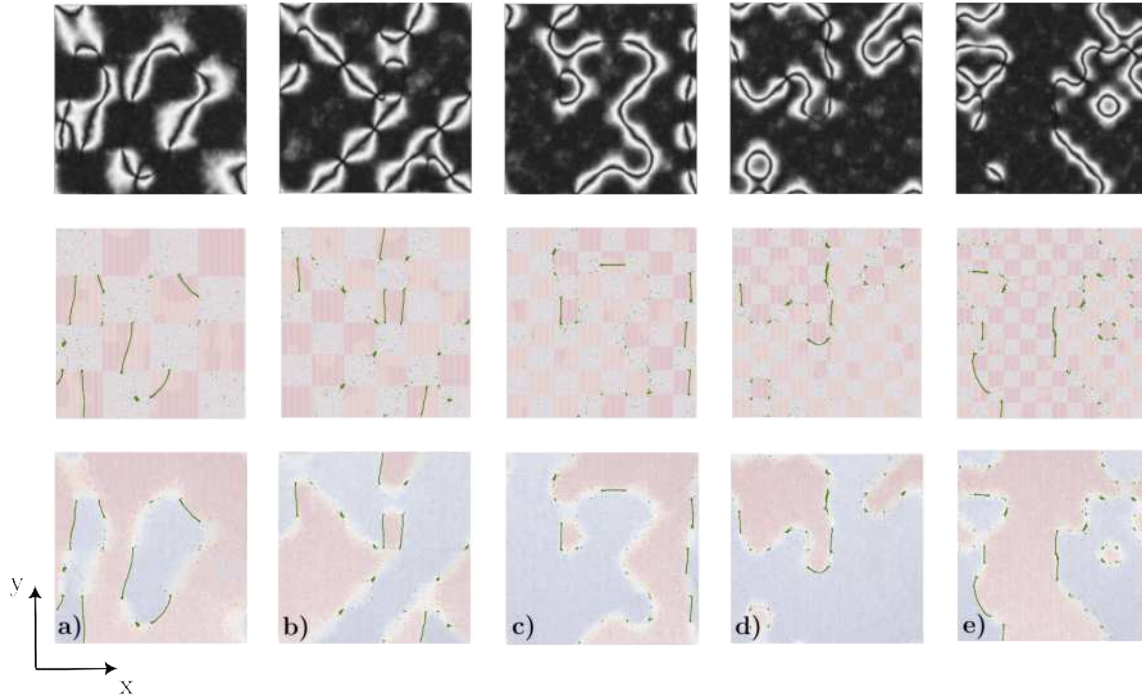


Figura 2.6: Efeitos do tamanho do domínio na posição da linha de defeito para $n_s = 4$ (a), 6 (b), 8 (c), 10 (d) e 12 (e), com $J_{\text{inf}} = 0,7$ e $J_{\text{sup}} = 0,5$. Defeitos completamente localizados na superfície, como, por exemplo, aqueles marcados na última linha, são observados em (d) e (e), embora em todos os valores, as pequenas linhas nos cantos do domínio também estejam na superfície. Defeitos localizados acima da superfície, no volume, são observados para todos os valores de n_s .

faixa de n_s . As linhas de defeito para valores menores de n_s são caracterizadas por estarem localizadas acima da superfície, principalmente na quarta camada acima da superfície, com ambos os extremos colocados exatamente no domínio de alinhamento aleatório.

No próximo capítulo vamos continuar analisando amostras com padrões construídos na superfície, no entanto, vamos passar a analisar cristais líquidos colestéricos além de avançar em diferentes tipos de padrões.

Capítulo 3

Formação de padrões em Filmes Híbridos com Padrão de Tabuleiro de Xadrez em Cristais Líquidos Colestéricos

Começamos com uma grade de $N \times N \times (d+2)$, onde N é o tamanho nas direções x e y , e d é a espessura da célula (na direção z), confinada entre dois substratos. O substrato superior induz uma condição de ancoragem homeotrópica (ao longo do eixo z) com uma intensidade moderada de $J_{\text{sup}} = 0.4$. Este valor foi escolhido para que a configuração de hélice deitada seja favorável [23]. Por outro lado, o substrato inferior induz uma ancoragem planar forte, com uma intensidade de $J_{\text{inf}} = 1.0$. Para o substrato inferior, o eixo fácil é planar (com uma inclinação de 3° na componente z) e é padronizado em domínios de várias formas e tamanhos. O eixo fácil muda constantemente de orientação de um domínio para outro, o que requer que a estrutura CLC forme uma hélice deitada e se adapte às mudanças na direção do eixo fácil. Em outras palavras, a estrutura LH é formada dentro de cada domínio de acordo com a direção imposta pelo substrato planar. No entanto, o padrão resultante combina diferentes estruturas LH que se encontram de um domínio para outro. Portanto, isso depende não apenas do passo do CLC, mas também do tamanho do domínio, das energias de ancoragem, do espaçamento das células e da elasticidade do material líquido cristalino.

Em nosso estudo, exploramos quatro padrões diferentes para a superfície inferior modulada, conforme representado na Figura 3.1. O primeiro padrão é chamado de “*Plaid*” porque os domínios têm uma forma quadrada que lembra um padrão de tabuleiro de xadrez, como

no capítulo anterior. Neste padrão, a superfície foi dividida em $N_d = n_s \times n_s$ domínios em x e y , com dimensões $L \times L$, respectivamente. Diferentemente do capítulo anterior, a direção do eixo fácil em cada domínio alterna entre as direções $\hat{i}$ e $\hat{j}$, ambas orientações uniformes, de modo que os domínios vizinhos têm uma diferença de 90° na direção do eixo fácil. Conforme mostrado na Figura 3.1, os domínios azuis têm um eixo fácil na direção $\hat{i}$ e os domínios vermelhos têm um eixo fácil na direção $\hat{j}$. A partir desta configuração, padrões mais complexos foram criados. O padrão “*Triangle*” é composto por triângulos retangulares, onde cada domínio quadrado é dividido diagonalmente em dois triângulos retângulos com diferentes eixos fáceis. O padrão “*Pennant*” também é formado por triângulos, mas, nesse caso, são triângulos isósceles. Dentro de um quadrado, o eixo fácil apontando na direção $\hat{i}$ forma um triângulo cuja base coincide com a base do quadrado, e o vértice oposto à sua base é o ponto médio do vértice superior do quadrado. Finalmente, o padrão “*Jumbo-Dot*” é composto por formas circulares. Cada domínio é formado por um círculo dentro de um quadrado. O raio da forma circular foi definido como $r_c = 0.4L_x$. Todos esses padrões e a configuração da amostra podem ser observados na Figura 3.1.

O caso de uma superfície não padronizada, correspondente a $n_s = 1$, foi previamente estudado com simulações de Monte Carlo por Biagio e colaboradores [23], discutido na introdução teórica deste trabalho. De fato, com um conjunto de parâmetros semelhante ao que usamos neste trabalho, observou-se que o CLC forma a estrutura LH no plano xy . A intensidade de acoramento na superfície homeotrópica é grande o suficiente para induzir alguma deformação nesta direção, mas não tão forte a ponto de eliminar as listras. Devido à quiralidade, o tamanho lateral da amostra, sob condições periódicas, pode afetar a estrutura do campo diretor, uma vez que a hélice não pode se ajustar na borda da amostra. Portanto, restringimos nossa análise a $n_s > 1$, onde a superfície padronizada naturalmente impõe a periodicidade. No entanto, simulamos a situação sem um padrão de superfície (correspondente a $n_s = 1$ para a configuração Plaid) com limites laterais livres, que serão usados posteriormente no cálculo das energias elásticas.

Para todas as geometrias, definimos n_s como o número inteiro de domínios laterais de tamanho L , de modo que as amostras tenham $n_s \times n_s$ domínios. Usamos $n_s = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ e 24 para manter condições de contorno periódicas. O passo da amostra foi mantido fixo em $p = 20$, correspondendo a uma razão L/p de 9.0, 4.5, 3.0, 2.25, 1.8, 1.5 e 0.75. O tamanho lateral da amostra foi definido como $N = 360$, e a espessura da amostra foi mantida em $d = 10$.

As simulações começaram com spins homogeneamente alinhados em todos os lugares de

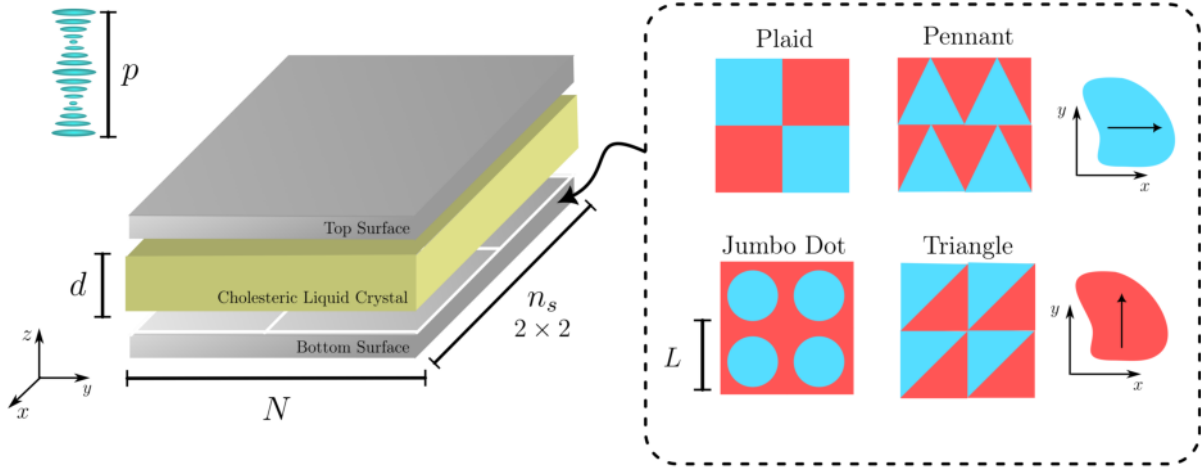


Figura 3.1: Representação da geometria do eixo fácil da placa inferior. Nos domínios azuis, o eixo fácil aponta na direção $\hat{i}$ e nos domínios vermelhos, $\hat{j}$.

forma planar (spins perpendiculares à normal das superfícies) dispostos a 45° com o eixo x e a mesma pré-inclinação mencionada anteriormente. A temperatura foi mantida relativamente baixa, em $T^* = 0.1$, em que, assim como no capítulo anterior, essa temperatura está longe da temperatura de transição de fase esperada para o modelo Lebwhol-Lasher [56, 57], mas alta o suficiente para observar algumas flutuações térmicas, de forma que a elasticidade seja a principal força que orienta a orientação dos spins [23]. Os diretores interagem com seus vizinhos através do potencial GHRL quiral no volume. Para atualizar a célula, usamos o método bem estabelecido de Monte Carlo, conforme descrito no primeiro capítulo. As simulações executam pelo menos 5×10^5 MCS, conforme definido anteriormente.

Em relação aos parâmetros físicos, escolhemos usar as constantes elásticas do E7, que são dadas por $K_{11} = 11.1$, $K_{22} = 7.5$ e $K_{33} = 17.1$, assim: $\lambda = 0.589474$, $\mu = -1.13684$, $\nu = -1$, $\rho = -0.210526$ e $\sigma = -0.186015$. Este valor para σ representa um passo colestérico de $p_0 = 20$ unidades de grade, o que implica que $d/p_0 = 0.5$.

Com as condições de contorno escolhidas, é possível estudar a configuração de equilíbrio após evoluir a simulação conforme descrito anteriormente. A Figura 3.2 mostra a configuração do diretor para os casos $n_s = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ e 24 do padrão Plaid. Note que os spins são coloridos de acordo com o módulo da componente n_x , tornando-se cada vez mais vermelhos à medida que a componente x do diretor se torna mais horizontal (para a página) e azuis à medida que o diretor se torna cada vez mais vertical. Além disso, cada configuração do diretor é mostrada com um detalhe correspondente à sua textura óptica calculada, conforme descrito em [58]. Primeiro, notamos que as condições de ancoragem híbrida levam ao surgi-

mento esperado de listras. Para a configuração escolhida, em um substrato planar simples não padronizado, as listras se formam diagonalmente à direção de esfregamento do substrato planar, como nossas simulações mostram na Figura 3.2 (a), que foi simulada sem condições de contorno periódicas. Este resultado concorda com o apresentado em [23], mas aqui para uma amostra muito maior. Essas listras, também chamadas de hélice deitada, surgem porque a hélice se forma quase em toda parte perpendicular ao plano da placa, exceto perto de uma pequena região próxima ao substrato planar. Assim, essa pequena região próxima ao substrato planar faz com que as listras girem para a direção de esfregamento. O ângulo de rotação depende, entre outras variáveis, da lacuna da célula e das constantes elásticas, conforme discutido por Zola e colaboradores [59]. Portanto, ao impor duas direções de ancoramento perpendiculares nos substratos planares, esperam-se duas direções perpendiculares das listras. Quando os domínios são grandes, como no caso $n_s = 2$ mostrado na Figura 3.2 (b), as listras de um domínio para outro são aproximadamente perpendiculares entre si, com algumas zonas de alta distorção elástica de um domínio para outro. Assim, as listras não são fortemente afetadas pela presença de domínios vizinhos. Para $n_s = 4$, a maioria dos domínios ainda se orienta aproximadamente na diagonal à direção de ancoramento, semelhante ao caso $n_s = 2$, indicando que os domínios ainda são grandes o suficiente para que as listras se auto-organizem sem muita influência dos domínios vizinhos, como mostrado na Figura 3.2 (c). Quando os domínios encolhem ainda mais em tamanho, torna-se impossível para a estrutura ser contida dentro de um único domínio, então o padrão global da amostra resulta da presença de “zonas elásticas” que dividem os domínios e da tendência de formar listras no CLC. No caso de $n_s = 6$, Figura 3.2 (d), duas listras são observadas dentro de cada domínio, ambas na direção vertical, separadas por zonas homeotrópicas (em azul). Para $n_s = 8$, $n_s = 10$ e $n_s = 12$ (Figuras 3.2 (e) a (g)), o padrão se torna ainda mais complexo, com listras começando a se expandir de um domínio para outro, formando um padrão de escada ($n_s = 10$). À medida que o tamanho dos domínios diminui ainda mais, como esperado, a formação de listras ocorre novamente, como é evidente no caso de $n_s = 24$. Isso acontece porque os domínios agora são tão numerosos que o padrão se torna muito complexo ao longo da direção z , refletido pela textura calculada. Note que para domínios pequenos, a textura combina listras (formando-se perto do substrato homeotrópico) e a região próxima ao substrato planar, que impõe periodicidade devido ao padrão da superfície. O substrato inferior tem modulação em comparação com o passo do CLC, então o sistema produz listras na parte superior devido à quiralidade e às ondulações resultantes do padrão da superfície na parte inferior.

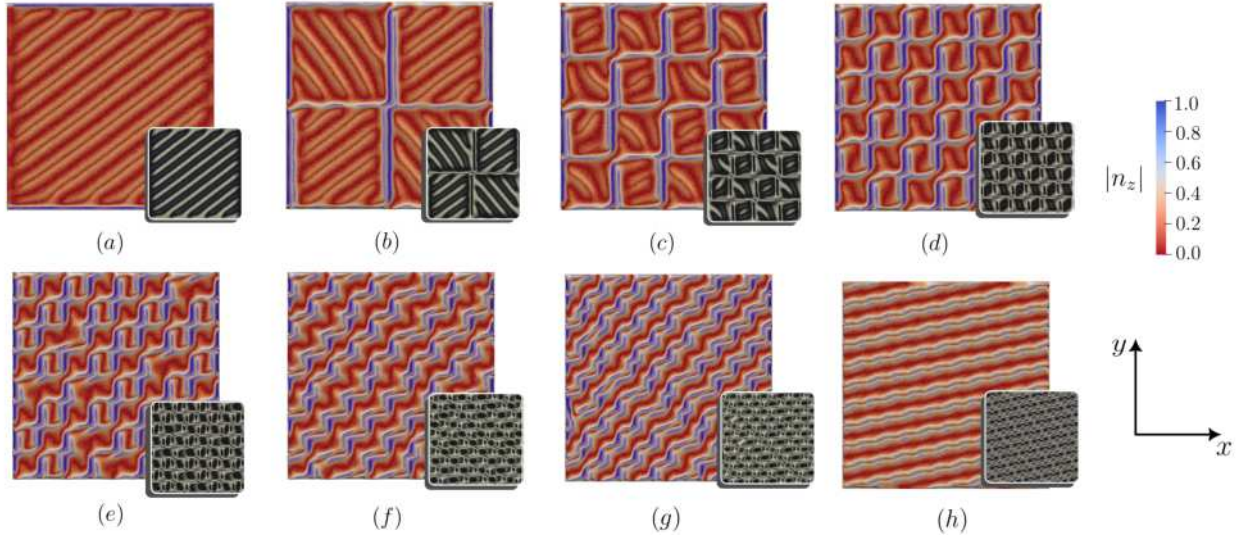


Figura 3.2: Resultados da simulação com a geometria *Plaid*. Os valores dos parâmetros usados no processo foram pelo menos $MCS = 2 \times 10^6$ ciclos, $T^* = 0.10$ e $d = 10$. O número de domínios foi: (a) 1×1 (b) 2×2 ; (c) 4×4 ; (d) 6×6 ; (e) 8×8 , (f) 10×10 , (g) 12×12 e (h) 24×24 . Os detalhes em preto correspondem à textura óptica calculada da configuração do diretor.

A Figura 3.3 mostra uma seção transversal ao longo da direção x para cada padrão apresentado na Figura 3.2. Cada seção transversal representa uma pequena porção da amostra, tirada precisamente através do centro de um domínio na direção x . Observa-se que a complexidade do arranjo dos arcos que formam as listras aumenta à medida que o número de domínios aumenta. O sistema desenvolve duas modulações à medida que o número de domínios aumenta, separadas por regiões onde os diretores estão totalmente alinhados ao longo da direção z . Além disso, é interessante notar que ondulações também começam a aparecer perto da superfície inferior (planar) devido à modulação inerente da própria superfície. Isso resulta no padrão complexo observado nas texturas, com uma modulação perto da parte superior da amostra (causada pela quiralidade do sistema) e outra na parte inferior, induzida pela distribuição espacial do eixo fácil.

A Figura 3.4 mostra os diretores e texturas para os outros três padrões estudados neste trabalho, *Jumbo-Dot*, *Pennant* e *Triangle*, respectivamente. Ao observar o caso 1×1 para todos os padrões, notamos que a tendência de organizar as listras perpendiculares ao eixo fácil é mantida, resultando em padrões de listras que sobrepõem perfeitamente o design na superfície inferior. Também é notado que há uma tendência do diretor se orientar ao longo do eixo z na separação entre domínios, como observado para a geometria *Plaid*. Além disso, como na Figura 3.2, as listras podem se formar independentemente dentro dos domínios até

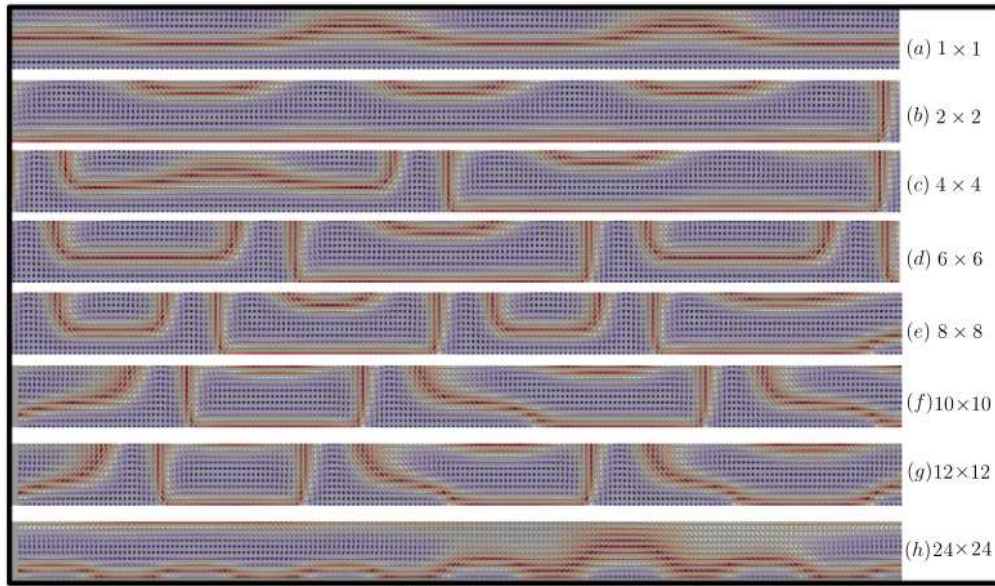


Figura 3.3: Seções transversais ao longo da direção x para cada amostra estudada na configuração *Plaid*. As seções transversais foram tiradas no centro de um determinado domínio. Na figura, a configuração do diretor é codificada por cores de acordo com a magnitude da componente z . O número de domínios foi: (a) 1×1 , (b) 2×2 , (c) 4×4 , (d) 6×6 , (e) 8×8 , (f) 10×10 , (g) 12×12 e (h) 24×24 .

o caso 4×4 . Além desse valor, o padrão se torna mais complexo em todos os casos, como visto pelos diretores e pelas texturas calculadas.

A Figura 3.5 mostra as seções transversais ao longo do eixo x para o caso *Jumbo-Dot*, passando pelo centro de cada domínio. Primeiro, é essencial notar que, como realizamos as seções transversais pelo centro de um determinado domínio, o lado esquerdo de cada seção transversal na Figura 3.5 sempre começa com uma região onde o diretor na superfície inferior está no plano da página, correspondendo à região à esquerda do círculo central do padrão. Do caso 1×1 ao caso 4×4 , as ondulações são formadas conforme exigido pela célula híbrida, mas sua orientação e comprimento de onda devem se adaptar ao padrão da superfície inferior. A partir do caso 6×6 , a separação entre domínios vizinhos não é mais uma “parede” onde os diretores estão orientados ao longo da direção z . Nesse caso, a periodicidade das listras formadas é precisamente o tamanho da região circular no centro de cada domínio, como pode ser visto pelos diretores na superfície inferior. Assim, a periodicidade diminui do caso 8×8 para o caso 12×12 . Para o caso 24×24 , o tamanho do domínio circular é muito pequeno para que a modulação adotada seja a mesma ditada pela superfície inferior. A periodicidade torna-se muito semelhante à encontrada no caso 1×1 (observe que, embora os arcos sejam visíveis em seções transversais adicionais, optamos por não mostrá-los, pois tornaria o texto

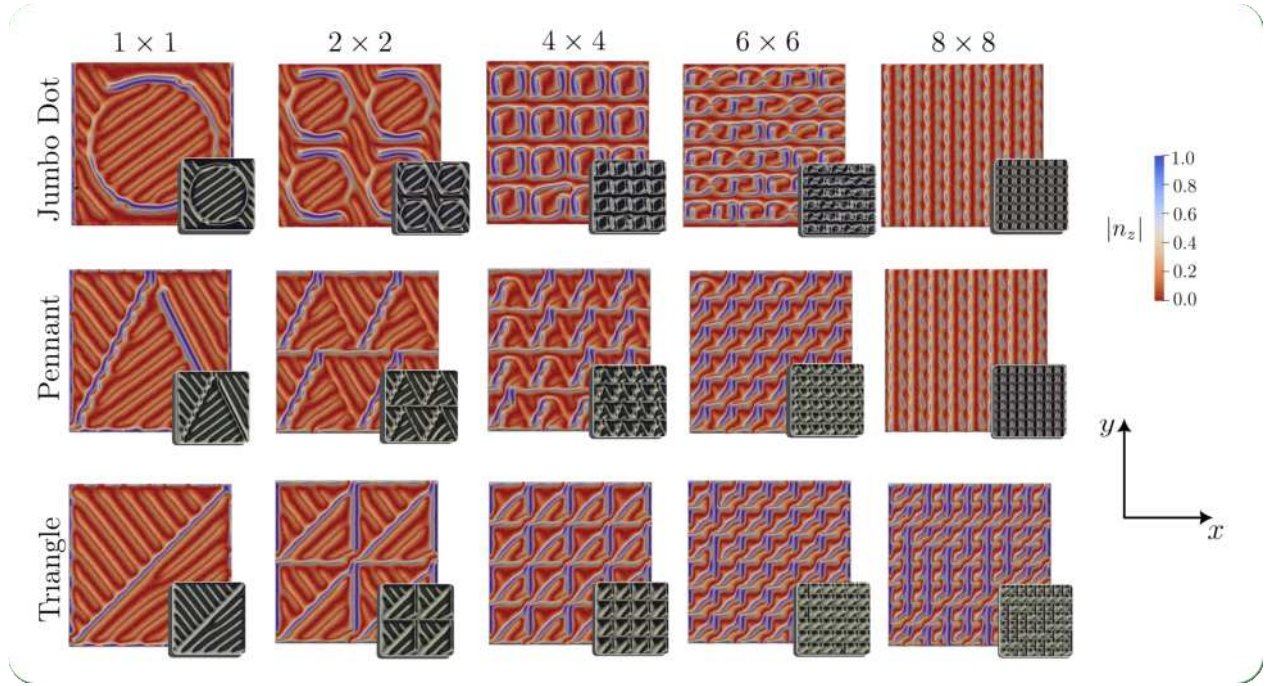


Figura 3.4: Resultados da simulação dos padrões *Jumbo-Dot*, *Pennant* e *Triangle*. As figuras mostram as configurações dos spins com código de cores de acordo com a magnitude da componente z e a textura construída pelas matrizes de Müller correspondentes. O número de domínios são 1×1 , 2×2 , 4×4 , 6×6 , 8×8 , 10×10 , 12×12 , e 24×24 .

excessivamente repetitivo).

A Figura 3.6 mostra as seções transversais ao longo da direção x passando pelo centro dos domínios para a geometria *Pennant*. Note que o centro da figura representando o caso 1×1 mostra claramente uma região onde os diretores estão orientados ao longo da direção z , conectando-se aos diretores na superfície inferior, que estão orientados no plano da figura. Para os casos 2×2 , 4×4 e 6×6 , onde as listras ainda se formam aproximadamente de forma independente dentro de cada domínio, ainda são observadas regiões nas quais os diretores estão orientados ao longo de z de uma superfície para a outra. No entanto, do caso 8×8 ao caso 12×12 , a superfície determina a periodicidade, conforme discutido anteriormente. Da mesma forma, para 24×24 , o material volta a formar listras que obedecem ao equilíbrio entre passo, constantes elásticas e ancoragem, mostrando modulação perto dos substratos superior e inferior.

A Figura 3.7 mostra as seções transversais ao longo da direção x para a geometria *Triangle*, onde podemos observar um comportamento semelhante ao discutido anteriormente para a configuração *Pennant*.

Para entender melhor como os padrões são formados, calculamos os termos *splay*, *twist*

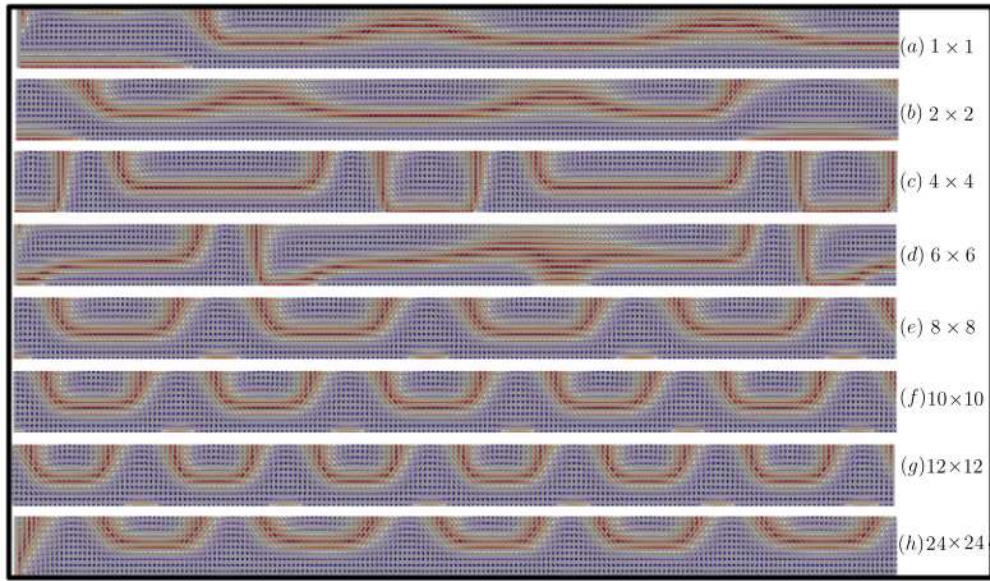


Figura 3.5: Seções transversais ao longo da direção x para cada amostra estudada na configuração *Jumbo-Dot*. As seções transversais foram tiradas através do centro de um determinado domínio. A figura mostra a configuração do diretor codificada por cores de acordo com a magnitude da componente z . O número de domínios foi: (a) 1×1 , (b) 2×2 , (c) 4×4 , (d) 6×6 , (e) 8×8 , (f) 10×10 , (g) 12×12 e (h) 24×24 .

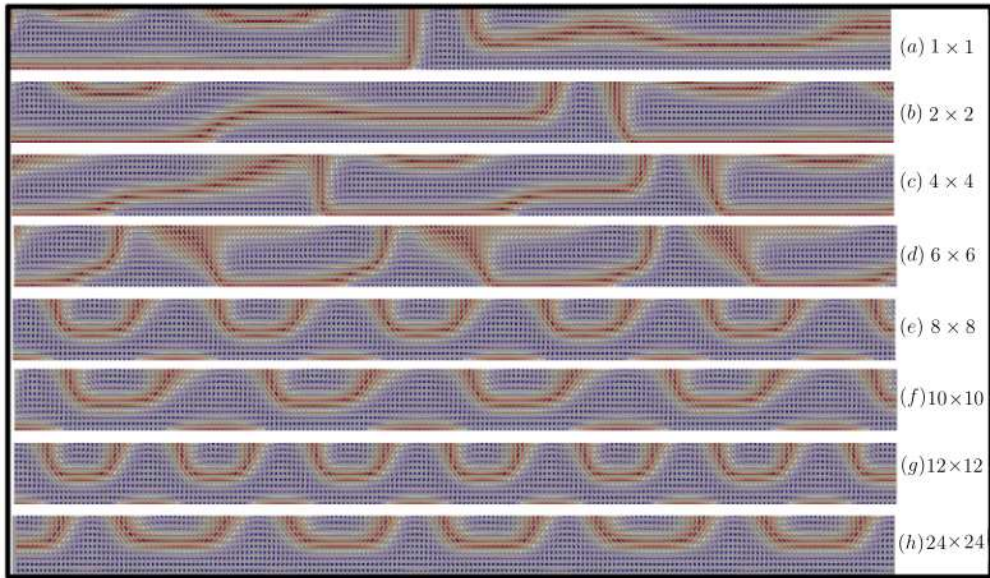


Figura 3.6: Seções transversais ao longo da direção x para cada amostra estudada na configuração *Pennant*. As seções transversais foram tiradas através do centro de um determinado domínio. A figura mostra a configuração do diretor codificada por cores de acordo com a magnitude da componente z . O número de domínios foi: (a) 1×1 , (b) 2×2 , (c) 4×4 , (d) 6×6 , (e) 8×8 , (f) 10×10 , (g) 12×12 e (h) 24×24 .

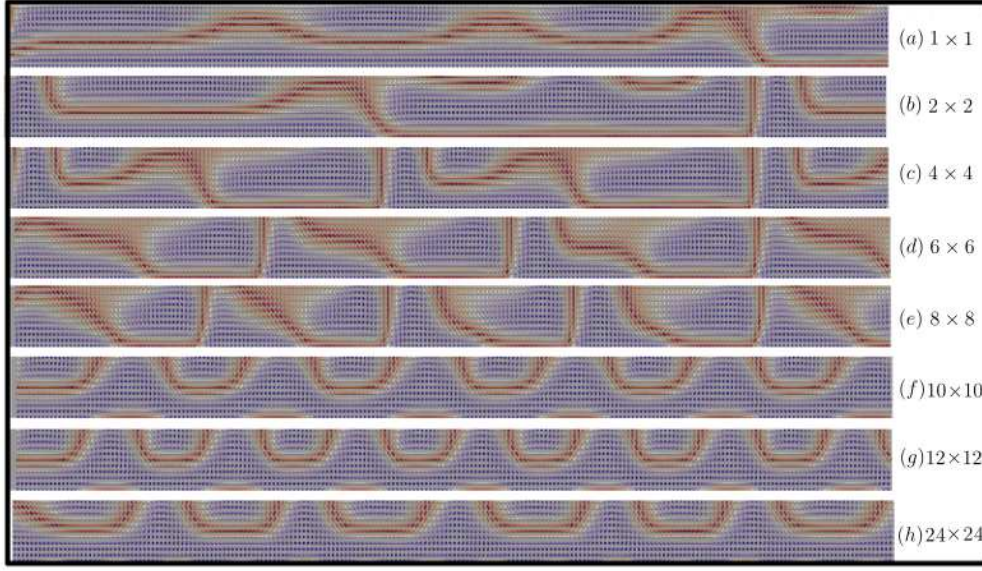


Figura 3.7: Seções transversais ao longo da direção x para cada amostra estudada na configuração *Triangle*. As seções transversais foram tiradas através do centro de um determinado domínio. A figura mostra a configuração do diretor codificada por cores de acordo com a magnitude da componente z . O número de domínios foi: (a) 1×1 , (b) 2×2 , (c) 4×4 , (d) 6×6 , (e) 8×8 , (f) 10×10 , (g) 12×12 e (h) 24×24 .

e *bend* da energia elástica de Frank para cada configuração apresentada. Cada energia de distorção E é escalada pela energia de distorção correspondente E_0 do caso $n_s = 1$ para facilitar a visualização de quantas vezes a energia muda à medida que o número de padrões na superfície inferior aumenta. Vamos primeiro olhar para o caso *Plaid*. Um gráfico mostrando essas energias versus a razão L/p é demonstrado na Figura 3.8. Observa-se que a energia de *twist* permanece aproximadamente constante à medida que o número de domínios aumenta, indicando que o passo do CLC não muda significativamente de uma estrutura para outra, enquanto as energias de *splay* e *bend* aumentam aproximadamente linearmente, atingindo uma energia quase sete vezes maior que o $n_s = 1$ para *bend* (quatro vezes para *splay*). Isso é consequência das grandes distorções ocorrendo no volume devido à organização complexa do diretor.

Também calculamos os termos *splay*, *twist* e *bend* da energia elástica para cada configuração apresentada dos casos *Jumbo-Dot*, *Pennant* e *Triangle*. Cada energia de distorção E é escalada pela energia de distorção correspondente E_0 no caso 1×1 . Um gráfico mostrando essas energias versus a razão L/p para as três geometrias (*Jumbo-Dot*, *Pennant* e *Triangle*) pode ser encontrado na Fig. 3.9. Pode-se ver que, ao contrário do caso *Plaid*, as energias de *splay* e *bend* decaem de modo não-linear com a razão L/p , significando que quanto maior

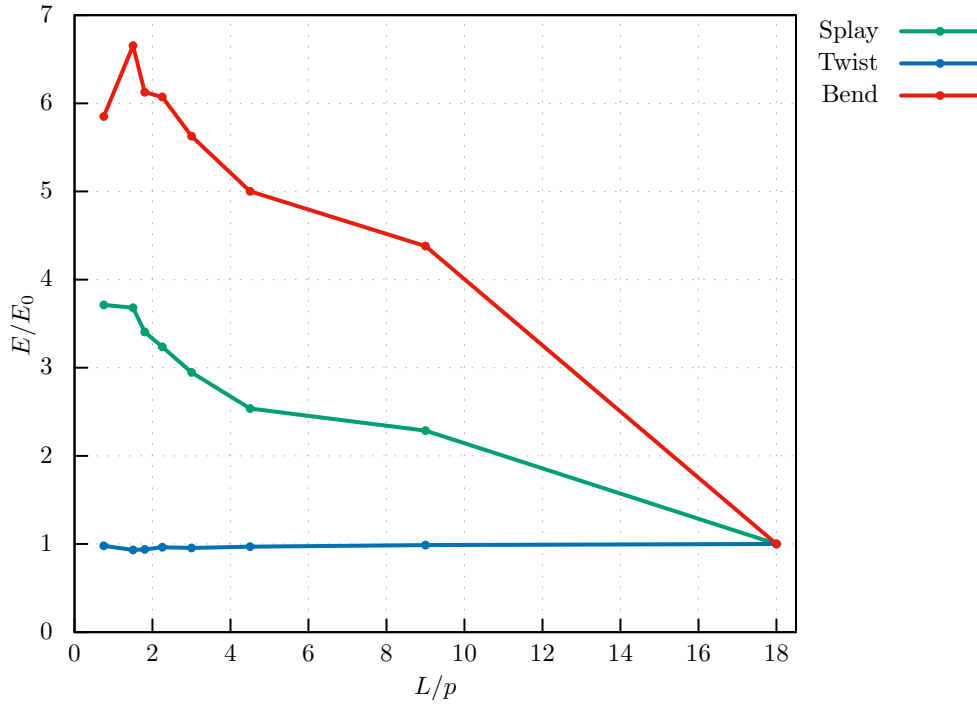


Figura 3.8: Energias de *splay* em verde, *twist* em azul e *bend* em vermelho como função da razão L/p para a geometria *plaid*.

o número de domínios, maior a energia elástica em comparação com o caso com apenas um domínio. A energia de *twist*, que permanece aproximadamente constante para valores altos de L/p , passa por um mínimo, seguido por um máximo, e depois retorna a um valor próximo de 1. Observa-se que a energia máxima de *twist* também corresponde à energia máxima de *splay* (e energia de *bend* para as geometrias *Jumbo-Dot* e *Pennant*). A energia mínima de *twist* está diretamente relacionada ao desvio do passo natural da amostra, então essa posição mínima representa o caso em que o passo se aproxima o máximo possível do passo natural. Os máximos de energia se devem à modulação causada pela periodicidade do substrato inferior, que “força” o sistema a adotar uma configuração que não segue a modulação ideal. Note que a energia diminui no caso 24×24 porque a modulação não é mais causada pela superfície inferior, conforme mencionado anteriormente. As três geometrias apresentadas na Figura 3.9 diferem do caso *Plaid* porque, para uma faixa de valores de n_s , adotam a mesma modulação da superfície planar, o que provavelmente explica por que a energia aumenta linearmente com n_s para o caso *Plaid* e de forma não linear para os outros (e as energias de *splay* e *bend* são aproximadamente duas vezes maiores que o caso 1×1 , mostrando que mesmo o caso mais simples já está bastante distorcido). Outra diferença crítica é que a maior variação de energia no caso *Plaid* está em *bend*. Em contraste, a maior variação ocorre nos outros casos

na energia de *splay*.

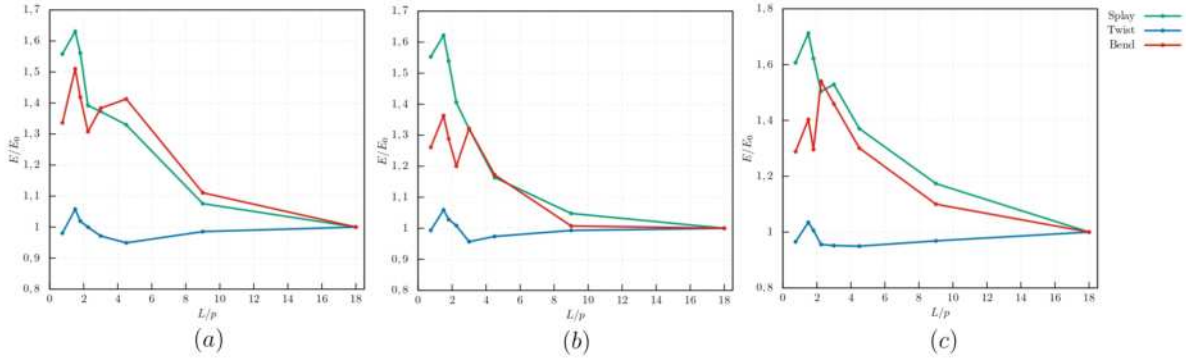


Figura 3.9: Energias de *splay* em verde, *twist* em azul e *bend* em vermelho como função da razão L/p para as geometrias: (a) *Jumbo-dot*, (b) *Pennant*, (c) *Triangle*.

Finalmente, para demonstrar como o arranjo do LC se torna ainda mais complicado à medida que o número de domínios aumenta no substrato planar, mostramos na Figura 3.10 a distribuição do diretor para cada geometria estudada aqui para os casos 2×2 e 24×24 em três posições diferentes ao longo do eixo z . A camada inferior é a primeira camada em contato com o substrato planar (convertida para escala de cinza para aumentar o contraste com a camada do meio). Em contraste, a camada superior é a camada imediata antes do substrato homeotrópico. É interessante notar que para os casos 2×2 , os padrões não mudam substancialmente ao longo do eixo z . No entanto, em todas as amostras 24×24 , há diferenças consideráveis da parte inferior para a parte superior da célula. Para muitos domínios no substrato planar, os diretores do LC adotam uma configuração para corresponder à imposição da superfície. Em contraste, os diretores superiores tendem a formar a configuração típica de listras dos CLCs com alinhamento híbrido. Portanto, a estrutura complexa geral é responsável pelos diferentes padrões de textura mostrados nas Figuras 3.2 e 3.4.

Os padrões observados aqui podem apresentar diferenças caso o conjunto de constantes elásticas seja diferente. Para começar a investigar esse efeito, o próximo capítulo será dedicado às estruturas que podem ser formadas quando ampliamos a gama de materiais diferentes caracterizados por diferentes valores de constantes elásticas.

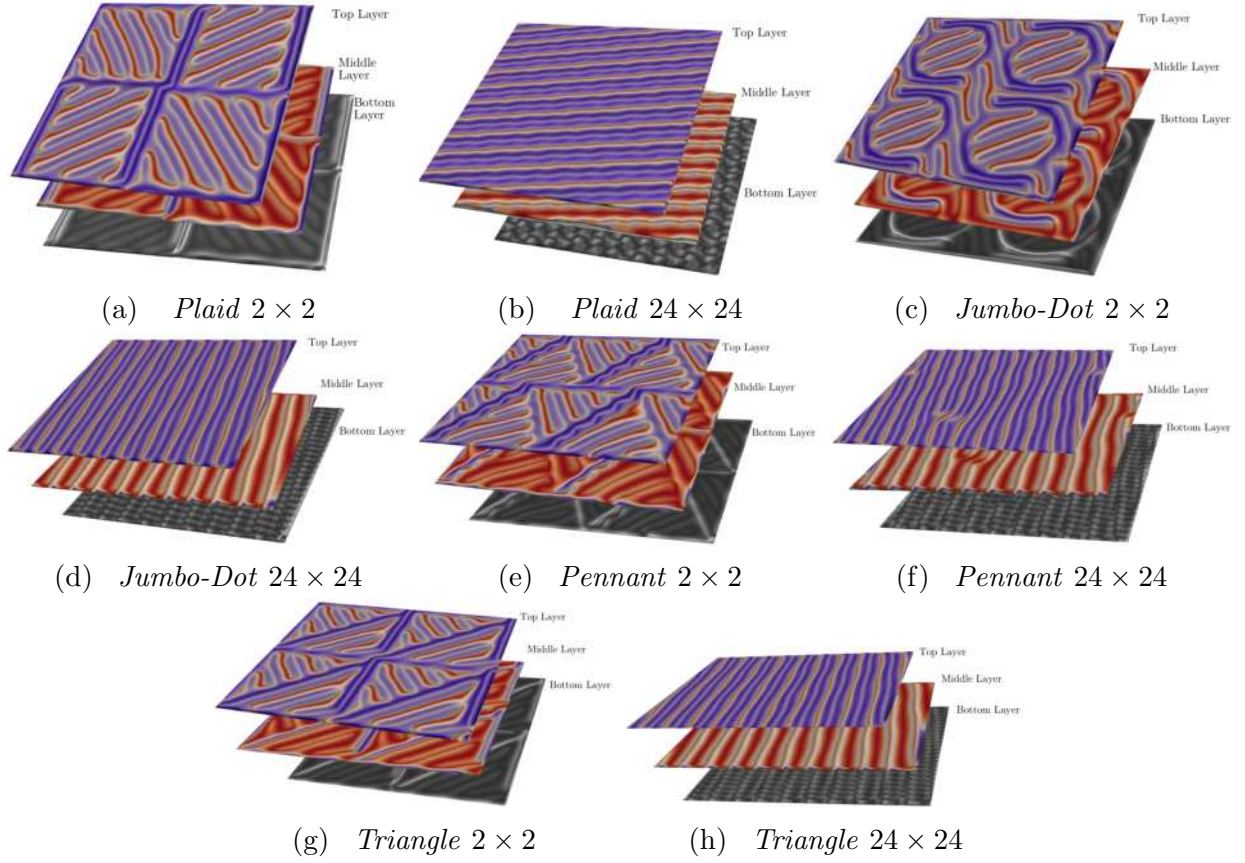


Figura 3.10: Campo diretor em diferentes posições ao longo da direção z . A camada inferior é a primeira camada em contato com o substrato planar (convertida para tons de cinza para diferenciá-la das outras camadas). Em contraste, a camada superior é a camada imediata antes do substrato homeotrópico. As Figuras (a), (c), (e) e (g) corresponde aos casos 2×2 , e as (b), (d), (f) e (h) aos casos 24×24 .

Capítulo 4

Influência das Razões das Constantes Elásticas nas Estruturas Formadas em Cristais Líquidos Colestéricos Confinados

Os padrões de listras em CLCs, reconhecidos, por exemplo, por sua utilidade em grades de difração Raman-Nath, têm sido alvo de extensa pesquisa [60]. Eles podem ser gerados de diferentes formas, como pela aplicação de campos externos, exposição à luz, ou por meio de células com alinhamento híbrido, como já discutido anteriormente. Sabe-se que tanto a razão entre a espessura e o passo d/p quanto a intensidade do ancoramento híbrido são fatores fundamentais para a formação dos padrões de listras [23, 61].

A fim de se entender melhor os tipos de estruturas formadas em CLCs confinados em substratos planos com ancoramento híbrido, iniciamos a investigação da relação entre as constantes elásticas e as estruturas formadas. Estudos discutidos anteriormente nesse trabalho, apontam ser possível transitar entre a formação de três tipos de estruturas principais mudando apenas a intensidade de ancoramento da superfície para obter uma estrutura cônica, helicoidal e LH [23] em um CLC. Os estudos desenvolvidos neste trabalho apontam que estas estruturas podem ser encontradas em diversas regiões para constantes elásticas diferentes e que, além dessas três estruturas, ainda é possível obter uma quarta, composta por diversas torções.

Os primeiros estudos foram realizados utilizando amostras de dimensões $60 \times 60 \times (10 + 2)$ e passo $p = 20$, sujeita a um ancoramento homeotrópico de intensidade $J_{\text{sup}} = 0,55$ e um

planar (com um pequeno pre-tilt de 3° no plano xz para evitar degenerescência que origina os defeitos em linha, discutidos no capítulo 2) com intensidade $J_{\text{inf}} = 1,00$. Esses valores foram escolhidos para facilitar a formação de estruturas de tipo LH, conforme discutido no capítulo anterior. Nessas simulações, as razões entre as constantes elásticas, $k_{12} = K_{11}/K_{22}$ e $k_{32} = K_{33}/K_{22}$, foram variadas com um intervalo de 0,25, de forma que $0,25 \leq k_{12} \leq 4,00$ e $0,25 \leq k_{32} \leq 4,00$. Foi escolhida uma temperatura $T^* = 0,1$ e a condição inicial da direção dos diretores do volume foi definida como aleatória. Cada amostra evoluiu por pelo menos 600 kMCS. As constantes do potencial de GHRL quiral foram definidas em função de $\nu = -1$ e das razões das constantes elásticas.

A competição energética gerada pelos termos de energia elástica e pelo ancoramento da superfície confinadora resulta na formação de diversos tipos de estruturas. Com os resultados obtidos a partir das simulações, foi possível confeccionar um diagrama de fases das estruturas formadas em função das razões das constantes elásticas k_{12} e k_{32} . Este diagrama foi sobreposto ao gráfico individual dos termos de energia elástica, normalizado pela energia total, permitindo uma visualização simultânea das transições de estrutura e das variações nos termos de energia ao longo das diferentes condições elásticas (Figura 4.1). Devido a forma na qual as constantes são definidas, o potencial de GHRL pode apresentar descontinuidade em determinada região onde o parâmetro Λ diverge, essa região foi representada em cinza no gráfico de energia e no diagrama de fases.

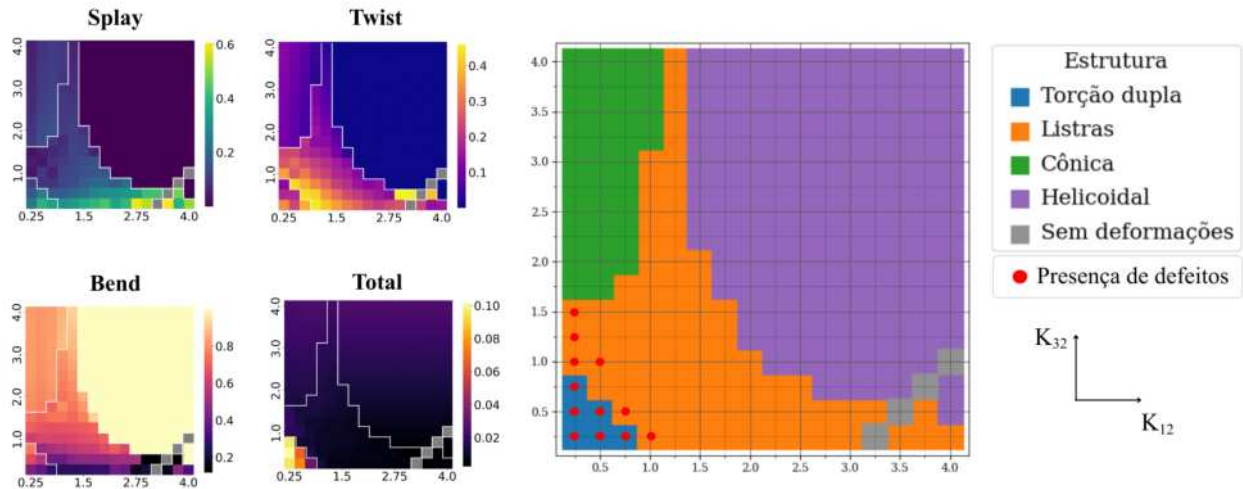


Figura 4.1: Diagrama de fases para diversos valores de k_{12} e k_{32} e valores de energia elásticas correspondentes.

Para uma compreensão mais detalhada das orientações da amostra, foi estudada a variação do valor médio do quadrado das componentes dos spins ao longo das camadas da amostra.

O uso do valor médio das componentes é particularmente útil devido à simetria $n \equiv -n$, que pode gerar flutuações que se anulam ao longo da amostra. Ao calcular a média das componentes ao quadrado, conseguimos obter uma medida mais robusta e representativa das orientações, uma vez que as flutuações simétricas são suavizadas, permitindo uma análise mais precisa da tendência global da orientação do diretor por camada.

Além desse recurso, foi utilizada ainda a variação abrupta do parâmetro de ordem S para caracterizar a presença de defeitos em cada amostra (Figura 4.6). Outro recurso visual utilizado foi as texturas de Müller, que representam o resultado da interação das componentes do vetor diretor com a luz. Essas texturas fornecem uma representação visual das orientações locais do diretor, permitindo uma análise mais intuitiva das estruturas formadas, como discutido na introdução teórica.

As Figuras 4.2 - 4.7 ilustram a disposição dos diretores nas amostras em diferentes cortes, além de apresentar uma representação esquemática de cada estrutura, juntamente com o resultado da simulação de um experimento óptico, por meio da textura de Müller. Também está incluso na figura o gráfico que mostra o valor médio das componentes quadráticas do vetor diretor ao longo das camadas. Com todas essas ferramentas, foi possível identificar quatro estruturas diferentes: cônica, helicoidal, hélice deitada (LH) e torção dupla.

Na estrutura cônica, os diretores do cristal líquido colestérico se orientam de maneira a formar um cone, com cada camada sucessiva exibindo um aumento na componente n_z e uma rotação no plano xy (Figura 4.2). O gráfico da média das componentes ao quadrado ilustra claramente esse comportamento, mostrando que, nas camadas mais próximas à superfície planar inferior, a média da orientação do diretor é próxima de zero. À medida que a distância à camada homeotrópica superior diminui, a componente n_z começa a ganhar maior contribuição, refletindo a mudança na orientação do diretor. Além disso, as médias das componentes n_x^2 e n_y^2 oscilam ao longo do eixo z , sendo levemente atenuadas conforme a componente n_z^2 aumenta, mantendo a norma do vetor diretor constante. Esses dados podem ser visualizados de maneira mais clara no gráfico à direita na Figura 4.2.

Na estrutura helicoidal, os diretores se organizam formando hélices perpendiculares às superfícies, como ilustrado na Figura 4.3. Nessa configuração, as componentes n_x^2 e n_y^2 oscilam de camada para camada, refletindo a rotação gradual dos diretores ao longo do eixo z , enquanto a componente n_z^2 permanece próxima de zero. No diagrama de fases, as estruturas helicoidais aparecem principalmente para valores altos de k_{12} e k_{32} . A estrutura cônica é praticamente igual para toda a amostra, revelando perfis de energia muito similares com a mudança dos valores das constantes elásticas. Em comparação com as outras estruturas,

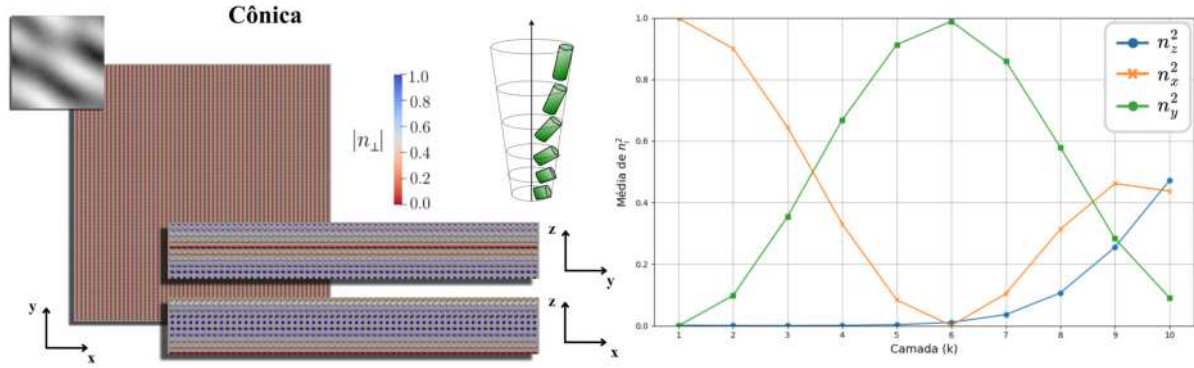


Figura 4.2: Estrutura cônica do cristal líquido colestérico. A Figura mostra: o snapshot dos diretores, coloridos, como nos capítulos anteriores, de acordo com a componente perpendicular no plano representado (xy , xz e zy), a textura de Müller, o gráfico do valor médio das componentes ao quadrado do vetor diretor ao longo das camadas da amostra, e uma representação esquemática da estrutura cônica.

apresenta baixos valores para os termos de energia de *twist* e *splay*, com altos termos de energia do tipo *bend*. Como a torção da hélice efetiva está bem acomodada à espessura da amostra, essa deformação não custa muita energia de *twist*. No entanto, ao não seguir a superfície homeotrópica, há uma energia de distorção do tipo *bend* bastante pronunciada.

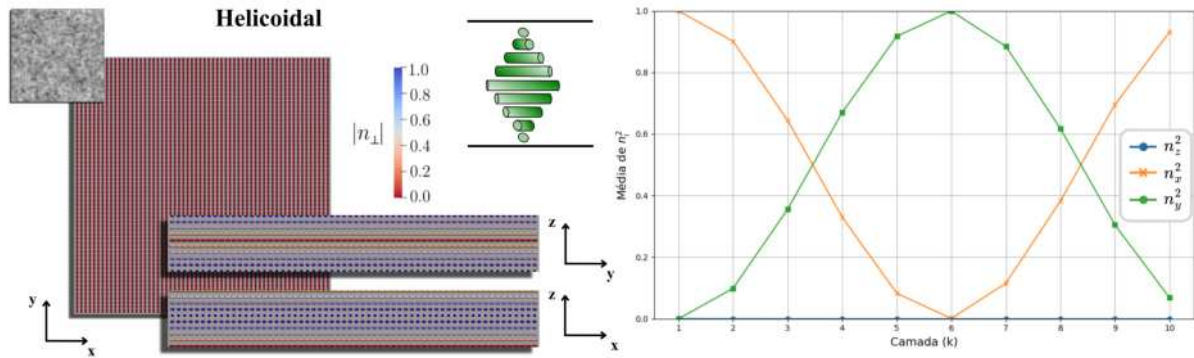


Figura 4.3: Estrutura helicoidal do cristal líquido colestérico. A Figura mostra: o gráfico dos diretores, coloridos de acordo com a componente perpendicular no plano representado (xy , xz e zy), a textura de Müller, o gráfico do valor médio das componentes ao quadrado do vetor diretor ao longo das camadas da amostra, e uma representação esquemática da estrutura helicoidal.

Na estrutura de listras, os diretores adotam uma configuração de alinhamento helicoidal, com as hélices do CLC orientadas paralelamente às superfícies de confinamento, como explorado no capítulo anterior. O diagrama de fases ilustra que, para um equilíbrio adequado entre passo, constantes elásticas e condições de ancoramento, estruturas LH são favorecidas para

valores típicos de constantes elásticas, como os do E7. Nesse caso, há um balanço energético na região onde as constantes elásticas possuem valores próximos, permitindo a torção natural do CLC e, simultaneamente, adaptando-se às deformações impostas pela superfície.

A formação das listras pode ocorrer de duas maneiras distintas: no primeiro caso, a estrutura LH gera ondulações na direção de orientação do vetor diretor, como ilustrado na Figura 4.4; no segundo caso, surgem defeitos na amostra, como mostrado na Figura 4.5. Para compreensão dos defeitos, foi confeccionado um gráfico que mostra o valor de S em cada camada de cada uma das amostras. Os defeitos podem ser identificados em pequenas regiões em que o parâmetro de ordem muda bruscamente de valor.

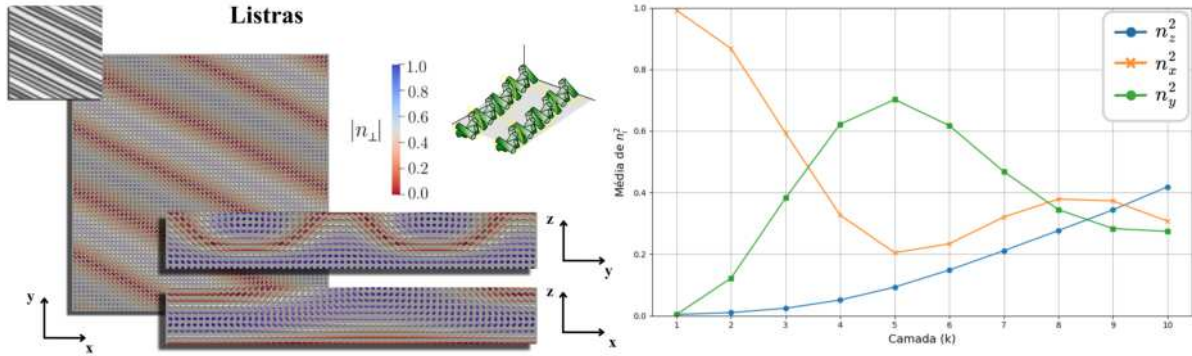


Figura 4.4: Estrutura listras moduladas do cristal líquido colestérico. A Figura mostra: o gráfico dos diretores, coloridos de acordo com a componente perpendicular no plano representado (xy , xz e zy), a textura de Müller, o gráfico do valor médio das componentes ao quadrado do vetor diretor ao longo das camadas da amostra, e uma representação esquemática da estrutura helicoidal.

A principal diferença entre essas estruturas e as estruturas helicoidais reside na interação com a luz. Na estrutura LH, as listras se formam devido à modulação da componente n_z na camada mais próxima à superfície homeotrópica, gerando regiões alternadas de maior e menor intensidade luminosa. Em contraste, na estrutura helicoidal, o vetor diretor não possui componente n_z , e, em situações de passo curto, o sistema se encontra no regime de condução de Mauguin, caracterizado por uma modulação mais uniforme.

Outra estrutura observada é configurada pelos diretores formando espécies de círculos com duas torções, como ilustrado na Figura 4.7. Estruturas semelhantes a essa são frequentemente encontradas em estudos que investigam a interface entre um cristal líquido colestérico (CLC) e um fluido isotrópico, onde se observa a nucleação de uma fase hexagonal de cilindros de torção dupla, semelhante à observada na *Blue Phase* [62]. Neste tipo de estrutura, o valor médio das componentes ao quadrado permanece praticamente constante com o aumento das

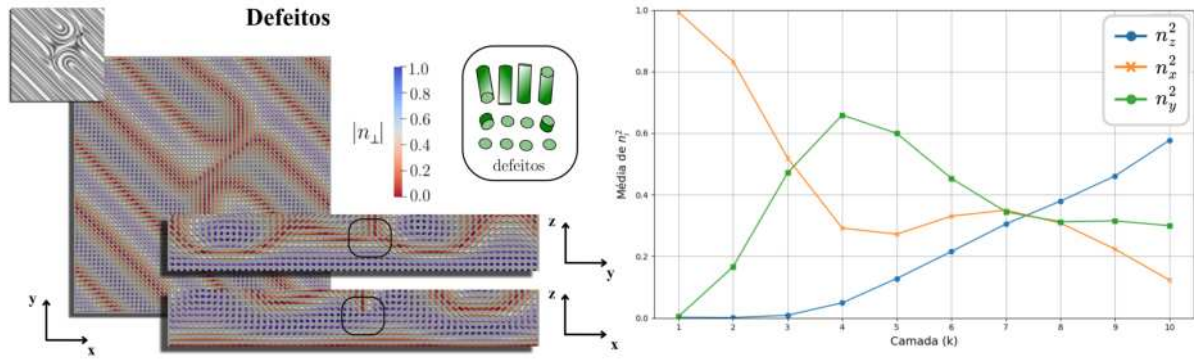


Figura 4.5: Estrutura de listras com defeitos do cristal líquido colestérico, para o conjunto de constantes $k_{12} = 0.25$ e $k_{32} = 1.25$. A Figura mostra: o gráfico dos diretores, coloridos de acordo com a componente perpendicular no plano representado (xy , xz e zy), a textura de Müller, o gráfico do valor médio das componentes ao quadrado do vetor diretor ao longo das camadas da amostra, e uma representação esquemática da estrutura helicoidal.

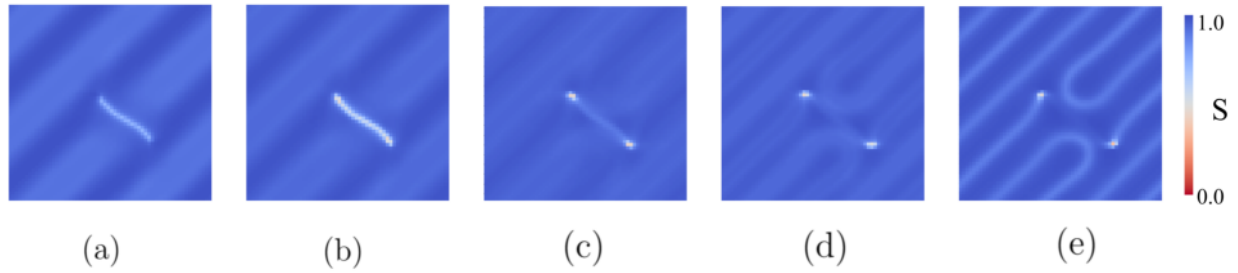


Figura 4.6: Parâmetro de ordem para o para o conjunto de constantes $k_{12} = 0.25$ e $k_{32} = 1.25$, mostrando a formação de defeitos, que vai da camada (a) $z = 6$ até a camada (e) $z = 10$. A região de defeitos é marcada por uma mudança abrupta no valor do parâmetro de ordem.

camadas, sugerindo uma distribuição estável das orientações dos diretores ao longo do eixo z , sem grandes variações entre as camadas sucessivas.

Para valores bem específicos de k_{12} e k_{32} podemos observar a formação de estruturas de torção dupla. A estrutura surge para a região que regida por,

$$k_{32} \leq k_{12} - 3,25, \quad \text{com } 3.50 \leq k_{12} \leq 4.00. \quad (4.1)$$

Em relação aos termos de energia, observa-se que a estrutura de torção dupla apresenta os maiores valores de energia elástica. Esse resultado era esperado, uma vez que tal estrutura contém numerosos defeitos, os quais elevam a energia de distorção do sistema. A estrutura helicoidal, por sua vez, exibe a menor energia entre todas, especialmente no termo de *bend*; além disso, seus demais termos de energia também são inferiores aos das outras configurações

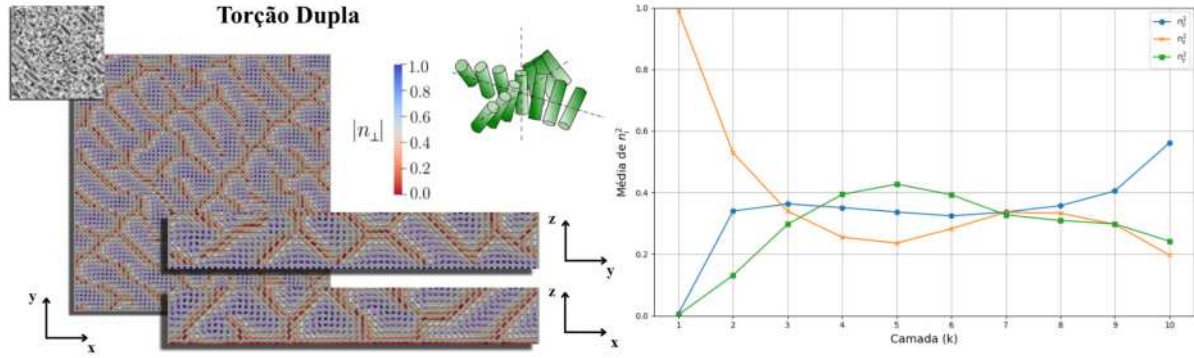


Figura 4.7: Estrutura de torção dupla do cristal líquido colestérico. A Figura mostra: o gráfico dos diretores, coloridos de acordo com a componente perpendicular no plano representado (xy , xz e zy), a textura de Müller, o gráfico do valor médio das componentes ao quadrado do vetor diretor ao longo das camadas da amostra, e uma representação esquemática da estrutura helicoidal.

analisadas. As estruturas cônica e de listras sem defeitos apresentam valores intermediários dos termos de energia, situando-se entre os extremos observados. Já as listras com defeitos exibem um aumento significativo no termo de *twist*, enquanto os demais permanecem próximos aos valores da estrutura sem defeitos.

Também foi investigada a dependência do passo colestérico. Observou-se a formação apenas de estruturas helicoidais e cônicas para valores de passo $p = 30, 40$ e 50 . Esse comportamento está relacionado ao confinamento da amostra em uma célula híbrida de espessura $d = 10$. À medida que o passo aumenta, o espaço efetivo disponível para que o diretor realize as rotações correspondentes ao passo diminui, restringindo a formação de outras estruturas mais complexas. Da mesma forma, foram feitas amostras variando o ancoramento superior, porém ancoramentos inferiores a 0.4 e superiores a 0.6 , vemos a formação de estruturas helicoidais e cônica respectivamente.

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que a combinação entre confinamento híbrido e variação sistemática das constantes elásticas conduz a um panorama estrutural mais rico do que o descrito anteriormente para CLCs. O diagrama de fases obtido revela a emergência robusta de quatro configurações distintas: cônica, helicoidal, hélice deitada e torção dupla, cada uma marcada por características distintas nas componentes médias do diretor, nas texturas ópticas de Müller e na decomposição dos termos de energia elástica. A análise evidencia como mudanças nas razões k_{12} e k_{32} alteram o balanço entre as deformações no diretor, delimitando regiões específicas onde cada estrutura é favorecida. Além disso, a caracterização energética destaca que a estrutura helicoidal constitui o estado de menor

custo elástico, enquanto a torção dupla representa o extremo oposto devido à densidade de defeitos. Por fim, estudos adicionais envolvendo variações do passo e da intensidade de ancoramento confirmam que o confinamento impõe fortes restrições à formação de padrões mais complexos, reforçando o papel decisivo da geometria e das condições de borda na seleção das texturas colestéricas. Essa compreensão integrada fornece um mapa detalhado dos regimes estruturais possíveis e estabelece uma base para explorar sistemas mais complexos e geometrias alternativas.

Ao longo deste trabalho até aqui, tratamos os cristais líquidos passivos como sistemas cuja evolução é essencialmente guiada pela busca de estados de menor energia livre, onde a competição entre elasticidade, ancoragem e geometria determina as texturas observadas e a dinâmica dos defeitos. No entanto, muitos sistemas reais não obedecem a essa lógica de relaxação passiva. Quando as unidades constituintes consomem energia de forma contínua e a convertem em trabalho mecânico local, a física que vimos até aqui deixa de ser suficiente. É justamente essa limitação que motiva a introdução dos cristais líquidos ativos, tema do próximo capítulo, no qual veremos como a injeção interna de energia modifica radicalmente a hidrodinâmica, a estabilidade e a dinâmica de defeitos desses sistemas. O estudo desses fenômenos constituiu parte central do doutorado sanduíche da autora, realizado na Johns Hopkins University.

Capítulo 5

Matéria Ativa

A matéria ativa é um campo emergente na física e biologia que estuda sistemas compostos por unidades capazes de consumir energia e transformá-la em movimento, gerando trabalho. Diferentemente de sistemas clássicos em equilíbrio termodinâmico, onde a energia se distribui de maneira uniforme, os sistemas de matéria ativa estão em constante não equilíbrio, o que significa que suas partículas consomem energia para realizar movimento organizado [63].

Esses sistemas são formados por partículas autodirigidas, chamadas de partículas ativas, que podem se mover por conta própria utilizando fontes de energia internas ou externas. Exemplos incluem organismos biológicos, como bactérias que nadam usando flagelos, ou células que realizam trabalho através do consumo de ATP, além de sistemas sintéticos como microtúbulos ativados por proteínas motoras ou partículas coloidais impulsionadas por reações catalíticas. A Figura 5.1 mostra a ordem líquido-cristalina em um bando de myxobactérias, ilustrando o comportamento coletivo das partículas ativas [64].



Figura 5.1: Ordem líquido-cristalina em um conjunto de myxobactérias. Figura adaptada da referência [64].

A principal característica da matéria ativa é que suas partículas interagem entre si e com

o ambiente, resultando em movimento coletivo e organização dinâmica. Isso gera comportamentos emergentes que não poderiam ser previstos a partir das propriedades das partículas isoladas. Por exemplo, na Figura 5.2, observamos padrões gerados pela ação de complexos de quinesina sobre microtúbulos, com a concentração de proteínas motoras aumentando da esquerda para a direita, como mostrado nas imagens de padrões espiralados e astros. Em sistemas biológicos, como bandos de pássaros ou cardumes de peixes, o comportamento do grupo não é apenas a soma dos movimentos individuais, mas um fenômeno coletivo que surge das interações entre as partículas [65].

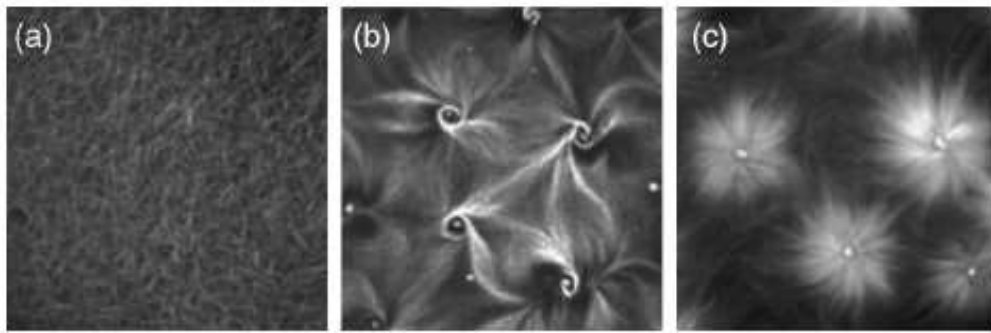


Figura 5.2: Padrões organizados por complexos de quinesina sobre microtúbulos. Figura adaptada da referência [66].

Em contraste com sistemas em equilíbrio, que tendem a estabilizar e alcançar um estado estacionário, a matéria ativa mantém um estado dinâmico, sempre realizando trabalho e dissipando energia. A energia consumida por essas partículas é, muitas vezes, local, ou seja, cada partícula ativa gera movimento consumindo e dissipando energia de forma independente, sem a necessidade de uma fonte externa controlando o sistema como um todo.

Esses sistemas exemplificam a capacidade da matéria ativa de gerar organização espontânea e auto-organização, fenômenos que podem ser observados tanto em sistemas biológicos como em sistemas sintéticos, como as interações entre as partículas em cristais líquidos ativos. A Figura 5.3 (a) ilustra a “turbulência” bacteriana em uma gota de *Bacillus subtilis*, destacando o movimento coletivo das bactérias dentro da gota. Já a Figura 5.3 (b) mostra colóides impulsioneados por reações catalíticas, que se movem devido à oxidação de peróxido de hidrogênio, exemplificando o comportamento de partículas auto-dirigidas [65].

Sistemas de matéria ativa podem ser classificados de acordo com a simetria das interações e a forma como as partículas interagem umas com as outras. Em sistemas polares, as partículas possuem uma orientação definida, com uma “cabeça” e uma “cauda”, como em organismos que nadam utilizando flagelos. Esses sistemas têm uma direção de movimento clara e, quando estão organizados, podem formar um estado ordenado polar, onde todas as

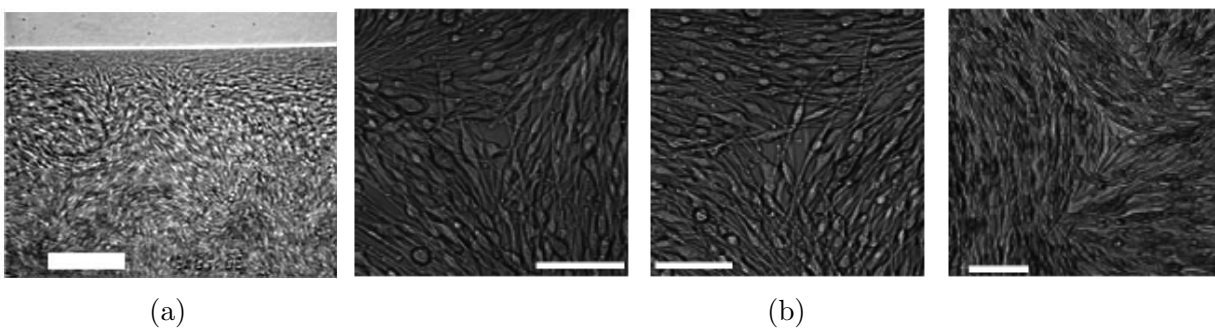


Figura 5.3: (a) Turbulência bacteriana em uma gota de *Bacillus subtilis*. (b) Colóides impulsionados por reações catalíticas, que se movem devido à oxidação de peróxido de hidrogênio. Figura adaptada da referência [66].

partículas alinham-se na mesma direção. Como exemplificado na Figura 5.4, que exibe uma demonstração notável de ordem polar em um cardume de sardinhas [66].



Figura 5.4: Ordem polar em um cardume de sardinhas. Figura adaptada da referência [65].

Em sistemas nemáticos, as partículas têm uma simetria diferente. Elas não possuem uma orientação preferencial, mas se alinham de maneira a formar uma estrutura ordenada. Um exemplo clássico são as melanócitas, células que distribuem pigmento na pele, que têm um comportamento de organização nemática. Contudo, esse comportamento nemático também é observado em sistemas sintéticos, como os cristais líquidos nemáticos ativos.

O estudo da matéria ativa revela propriedades fascinantes que surgem das interações entre as partículas ativas, especialmente em escalas macroscópicas. Diferentes de sistemas em equilíbrio, os sistemas de matéria ativa apresentam flutuações extraordinárias. Essas flutuações podem resultar na formação de padrões como manchas e ondas, visíveis em escalas mesoscópicas.

Assim como os sistemas termodinâmicos convencionais, sistemas de matéria ativa também

podem passar por transições de fase, como a passagem da ordem para a desordem. No entanto, essas transições tendem a ser mais complexas e não lineares, pois a matéria ativa nunca alcança um estado estável. Isso resulta em comportamentos coletivos incomuns, que não poderiam ser previstos pela análise das partículas isoladas.

Além disso, os sistemas de matéria ativa podem apresentar propriedades reológicas únicas, como viscosidade não-Newtoniana, em que a resistência ao fluxo não segue uma relação linear com a velocidade de deformação. Isso é diferente do comportamento típico de líquidos comuns. Um exemplo notável é o citoesqueleto celular, que é um sistema biológico ativo. O citoesqueleto pode se comportar como um gel ativo, sendo capaz de resistir a tensões mecânicas e se reorganizar dinamicamente conforme necessário, o que é fundamental para a adaptação e o funcionamento das células [65].

Uma abordagem teórica amplamente usada para descrever sistemas de matéria ativa é a teoria hidrodinâmica, que se baseia em equações que descrevem o comportamento coletivo de sistemas de partículas a grandes escalas. Essas equações modificam a hidrodinâmica clássica, incluindo termos novos relacionados à atividade das partículas. A teoria hidrodinâmica utiliza campos contínuos para descrever as variáveis macroscópicas do sistema, como densidade, velocidade e tensão. Em sistemas de matéria ativa, esses campos são influenciados por interações microscópicas e fontes locais de energia, o que resulta em novos termos fora de equilíbrio nas equações hidrodinâmicas. Os sistemas de matéria ativa exibem relaxação controlada pelas interações microscópicas entre as partículas. A dinâmica de tais sistemas pode ser dividida em processos rápidos e lentos. Os processos lentos são geralmente relacionados ao comportamento coletivo do sistema e são descritos pelas equações hidrodinâmicas, enquanto os processos rápidos estão relacionados às interações microscópicas entre as partículas.

5.1 Cristais Líquidos Nemáticos Ativos

Os cristais líquidos nemáticos ativos são sistemas em que partículas ou filamentos ativos, em geral alongados, interagem entre si e com o meio ambiente para gerar movimento, resultando em um comportamento coletivo dinâmico. Em contraste com os cristais líquidos tradicionais, que mantêm uma ordem de orientação passiva, os cristais líquidos nemáticos ativos estão em não-equilíbrio devido à energia interna das partículas, o que gera um movimento constante e alterações dinâmicas nas estruturas do sistema [63].

Em um sistema nemático passivo, as partículas mantêm seu alinhamento devido a interações que buscam um estado de equilíbrio. Já nos sistemas nemáticos ativos, a atividade

das partículas (provocada pela conversão de energia interna em movimento) leva à formação de estruturas dinâmicas que nunca alcançam o equilíbrio, gerando comportamentos emergentes e padrões complexos, como ondas, manchas e fluxos coletivos [67].

Para descrever a dinâmica dos cristais líquidos nemáticos ativos, é utilizado um modelo simplificado no qual o fluido através do qual as partículas ativas se movem é tratado como um sumidouro de momento (sem dinâmica própria).

Para descrever a dinâmica dos cristais líquidos nemáticos ativos, uma das possibilidades é o modelo apresentado em um tutorial introdutório sobre matéria ativa disponibilizado pelo Prof. Daniel Beller aos seus alunos e desenvolvido por Brandon Klein. Esse modelo será reproduzido aqui com caráter didático, servindo como base para a implementação numérica e para a compreensão dos principais mecanismos físicos associados à atividade. Na abordagem adotada, o fluido no qual as partículas ativas se movem é tratado como um sumidouro de momento, isto é, um meio sem dinâmica hidrodinâmica própria. Essa simplificação permite isolar os efeitos da atividade e da elasticidade nemática sobre a evolução do tensor de ordem, reduzindo a complexidade do problema e tornando o modelo particularmente adequado para fins pedagógicos e exploratórios.

As equações de movimento da fase nemática ativa descrevem a evolução temporal e espacial de três variáveis hidrodinâmicas, que variam lentamente e caracterizam o estado do sistema. Essas variáveis são definidas como campos contínuos, ou seja, têm valores definidos para todas as posições $\vec{r}$ no espaço e no tempo t . Cada uma dessas variáveis captura aspectos distintos do comportamento coletivo do sistema [68].

- **Campo de densidade** $\rho(\vec{r}, t)$: representa a quantidade de matéria em cada ponto do espaço. Essa é uma variável conservada, obedecendo à equação de conservação de massa.
- **Campo de velocidade** $\vec{v}(\vec{r}, t)$: define o fluxo de matéria ou a velocidade local do sistema em cada ponto do espaço. Este campo está associado à dinâmica fluida e é tratado como uma variável hidrodinâmica, especialmente em sistemas de fluxo ativo.
- **Campo orientacional** $\vec{Q}(\vec{r}, t)$: captura a quebra de isotropia do sistema.

As equações de evolução para essas variáveis são derivadas das leis fundamentais da conservação (como massa e momento linear) e de princípios termodinâmicos, como a minimização da energia livre. Além disso, contribuições relacionadas à atividade e às interações elásticas das partículas são incluídas para capturar as características específicas de sistemas ativos.

Vamos considerar que o campo orientacional Q_{ij} varia no tempo devido a processos intrínsecos, como relaxação ou interações moleculares, e também é transportado pelo escoamento do fluido. Para descrever essa variação de forma completa, utilizamos a derivada material, que captura todos esses efeitos. A derivada material é um conceito central na mecânica dos meios contínuos, particularmente em fluidos, e descreve como uma propriedade física $\psi(\vec{r}, t)$, como densidade, temperatura ou orientação molecular, varia ao longo do tempo para uma parcela de fluido em movimento. Essa variação total combina dois efeitos principais: mudanças locais no tempo e o transporte devido ao movimento do fluido. Esse conceito é fundamental para formular as equações que governam a evolução das grandezas físicas em sistemas contínuos.

A derivada material, pode ser expressa matematicamente como:

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial\psi}{\partial t} + v_k \partial_k \psi. \quad (5.1)$$

O primeiro termo, $\frac{\partial\psi}{\partial t}$, representa a variação local no tempo. Ele reflete como a grandeza ψ muda em um ponto fixo no espaço, independentemente do movimento do fluido. O segundo termo, $v_k \partial_k \psi$, representa o efeito do transporte convectivo. Esse termo descreve a contribuição adicional para a variação de ψ que ocorre porque o fluido em movimento transporta a propriedade ψ através do espaço. Em particular, quando existem gradientes espaciais de ψ , o movimento do fluido (descrito pelo campo de velocidade $\vec{v}$) altera a distribuição de ψ ao longo do tempo.

Desta forma, no contexto dos cristais líquidos ativos podemos considerar que a evolução do campo tensorial orientacional Q_{ij} é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{dQ_{ij}}{dt} = \frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} + v_k \partial_k Q_{ij}. \quad (5.2)$$

Existe uma forma compacta de expressar a taxa de variação de Q_{ij} levando em consideração tanto os efeitos locais da energia, dados pelo campo molecular, quanto os efeitos do transporte e da rotação:

$$\frac{dQ_{ij}}{dt} = \frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} + v_k \partial_k Q_{ij} = \gamma^{-1} H_{ij} + S_{ij}, \quad (5.3)$$

onde v_k é a velocidade do fluido e γ a viscosidade rotacional do sistema, que modula a resposta do sistema às forças externas ou internas que tentam alterar a orientação das partículas. Rearranjando a equação, obtemos uma expressão explícita para a variação local de Q_{ij} , $\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t}$,

que é usada na implementação numérica:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = \gamma^{-1} H_{ij} + S_{ij} - v_k \partial_k Q_{ij}. \quad (5.4)$$

Esta equação descreve a evolução temporal e espacial do campo Q_{ij} , levando em consideração tanto a elasticidade do sistema quanto os efeitos do escoamento e da rotação do fluido

O campo molecular H_{ij} está diretamente relacionado com as interações locais e a elasticidade do sistema e é dado por:

$$H_{ij} = -\frac{\partial F_{LDG}}{\partial t} = -Q_{ij}(A + C\text{Tr}[Q^2]) + K\nabla^2 Q_{ij}. \quad (5.5)$$

onde A e C são constantes materiais e K é a constante elástica associada ao sistema.

O termo S_{ij} descreve a contribuição advectiva para a evolução do campo orientacional Q_{ij} , ou seja, como o movimento do fluido e a rotação local influenciam o sistema. Ele é dado por:

$$S_{ij} = \lambda S_{\text{nem}} E_{ij} + Q_{ik} \omega_{kj} - \omega_{ik} Q_{kj}. \quad (5.6)$$

O primeiro termo, $\lambda S E_{ij}$, reflete a interação entre o campo orientacional e a taxa de deformação do fluido. Aqui, λ é uma constante do material e S é o grau de ordem nemática. E_{ij} é o tensor de taxa de deformação, que descreve como o fluido se deforma localmente, dado por:

$$E_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i v_j + \partial_j v_i). \quad (5.7)$$

onde v_j representa as componentes da velocidade do fluido. O segundo termo, $Q_{ik} \omega_{kj} - \omega_{ik} Q_{kj}$, descreve a interação entre o campo orientacional e a vorticidade do fluido. A vorticidade ω_{ij} , uma medida da rotação local do fluido em torno de um ponto, é dada por:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i v_j - \partial_j v_i). \quad (5.8)$$

Quando o fluido possui vorticidade, ele pode distorcer o campo Q_{ij} , fazendo com que as moléculas nemáticas mudem sua orientação de acordo com a rotação do fluido. Usando a antissimetria de ω e a simetria e ausência de traço de Q , os componentes independentes de S_{ij} são:

$$\begin{aligned} S_{xx} &= \lambda S E_{xx} + Q_{xy} \omega_{yx} - \omega_{xy} Q_{yx} = \lambda S E_{xx} - 2Q_{xy} \omega_{xy}; \\ S_{xy} &= \lambda S E_{xy} + Q_{xx} \omega_{xy} - \omega_{xy} Q_{yy} = \lambda S E_{xy} + 2Q_{xx} \omega_{xy}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

O campo de velocidade será atualizado de acordo com a equação de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + \nu \nabla^2 \vec{v} + \frac{1}{\rho} \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p. \quad (5.10)$$

No lado direito da equação, o primeiro termo representa o termo convectivo, que descreve a aceleração do fluido devido à sua própria velocidade. O segundo termo refere-se à dissipação viscosa, sendo modulado pela viscosidade cinemática ν , que regula a difusão da velocidade do fluido devido ao atrito interno entre suas camadas.

O terceiro termo envolve a densidade de forças $\vec{F}$, que representa as forças provenientes dos estresses gerados pelas interações do sistema. Essas forças estão relacionadas ao tensor de estresse $\Pi = \Pi^E + \Pi^A$ e sua contribuição para a aceleração do fluido é expressa pela equação $\vec{F} = \partial_j \Pi_{ij}$. Aqui, Π^E é o tensor de estresse elástico, que representa as forças internas que surgem devido à deformação elástica do material,

$$\Pi_{ij}^E = -\lambda H_{ij} + Q_{ik} H_{kj} - H_{ik} Q_{kj}. \quad (5.11)$$

Usando as propriedades de simetria de Q e H , as componentes do tensor se resumem à,

$$\Pi_{xx}^E = -\lambda H_{xx} \quad \text{e} \quad \Pi_{xy}^E = -\lambda H_{xy} + 2(Q_{xx} H_{xy} - H_{xx} Q_{xy}), \quad (5.12)$$

em que Π^A é o tensor de estresse ativo, que se refere às forças geradas por mecanismos ativos dentro do fluido, como aquelas geradas por motores moleculares ou outras fontes de energia interna que não são puramente elásticas,

$$\Pi_{ij}^A = -\zeta Q_{ij}. \quad (5.13)$$

No estudo do comportamento de materiais ou fluidos é importante considerar como as componentes da matriz de tensões, Π , influenciam as propriedades do sistema. A matriz de tensões pode ser decomposta em partes simétricas e antissimétricas, cada uma com implicações distintas na dinâmica do sistema. A parte proporcional à identidade de Π representa uma tensão isotrópica, ou seja, uma tensão uniforme em todas as direções. Contudo, essa componente, ao gerar uma divergência não nula no campo de forças, precisa ser anulada pela

pressão ∇p para manter a condição de incompressibilidade, ou seja, garantir que $\nabla \cdot \vec{v} = 0$.

Por outro lado, a parte antissimétrica de Π está associada a tensões de cisalhamento, que geram forças, mas não afetam a pressão. Essa componente é caracterizada por termos como $\Pi_{xy} = -\Pi_{yx}$, enquanto os termos diagonais da matriz são nulos ($\Pi_{xx} = \Pi_{yy} = 0$). Em outras palavras: as forças associadas a essa parte da matriz de tensões não alteram a condição de incompressibilidade do sistema.

Para verificar essas condições, vamos definir a parte simétrica Π_S do tensor utilizando três matrizes diferentes: uma parte proporcional à identidade, uma parte diagonal sem traço, uma parte simétrica com zeros na diagonal e uma parte antissimétrica. A primeira parte representa a pressão hidrostática isotrópica,

$$\Pi_S^I = \begin{pmatrix} 0 & c \\ c & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.14)$$

A segunda parte é uma matriz diagonal sem traço, que também é uma componente simétrica do tensor, mas com a condição de que a soma dos elementos da diagonal principal seja zero. Ela representa as tensões desviadoras, que são responsáveis pelas mudanças de forma do material sem mudança de volume:

$$\Pi_S^{II} = \begin{pmatrix} b & 0 \\ 0 & -b \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

A última parte simétrica representa as tensões cisalhantes,

$$\Pi_S^{III} = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & a \end{pmatrix}, \quad (5.16)$$

elas descrevem a deformação do material devido a forças aplicadas tangencialmente, causando mudanças na forma sem alterar o volume.

Por fim, a parte antissimétrica, é responsável por representar as rotações internas no material,

$$\Pi_A = \begin{pmatrix} 0 & d \\ -d & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.17)$$

Assim, a matriz Π pode ser expressa como a soma dessas partes, que reflete diferentes aspectos de sua estrutura. A forma geral da decomposição é:

$$\Pi = \begin{pmatrix} a+b & c+d \\ c-d & a-b \end{pmatrix}. \quad (5.18)$$

Desta forma podemos escrever o divergente da força como sendo,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{F} &= \partial_i \partial_j \Pi_{ij} \\ &= \partial_x^2 \Pi_{xx} + \partial_x \partial_y (\Pi_{xy} + \Pi_{yx}) + \partial_y^2 \Pi_{yy} \\ &= \partial_x^2 (a+b) + \partial_x \partial_y (2c) + \partial_y^2 (a-b) \\ &= \nabla^2 a + (\partial_x^2 - \partial_y^2) b + 2\partial_x \partial_y c. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Podemos observar que qualquer componente antissimétrica (o termo d) em Π não tem efeito sobre p . O termo proporcional à identidade (o termo a) não está presente em nosso cálculo de Π , já que Q e H são eles mesmos sem traço. Assim, a parte que contribui para p é a parte simétrica sem traço do tensor de estresse:

$$\Pi_S = \begin{pmatrix} b & c \\ c & -b \end{pmatrix}. \quad (5.20)$$

Assim, a o tensor Π pode ser escrito como,

$$\begin{aligned} \Pi &= \Pi_S + \Pi_A \\ \Pi_S &= -\lambda H_{ij} - \zeta Q_{ij} \\ \Pi_A &= Q_{ik} H_{kj} - H_{ik} Q_{kj}. \end{aligned}$$

O tensor Π_S tem duas componentes independentes, Π_{xx} e Π_{xy} , enquanto Π_A tem somente uma componente.

Por fim, o quarto termo está relacionado à pressão do fluido p , que impõe a condição de incompressibilidade, expressa pela equação $\nabla \cdot \vec{v} = 0$, garantindo que o volume do fluido não se altere ao longo do tempo. A cada passo de tempo, relaxamos o campo de pressão p em direção àquele que, em combinação com as outras forças, criará uma atualização sem divergência para $\vec{v}$,

$$\nabla \cdot \vec{v}_{t+\Delta t} = 0, \quad (5.21)$$

isso requer que,

$$\nabla \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \vec{v}) \approx \frac{\nabla \cdot \vec{v}_{t+\Delta t} - \nabla \cdot \vec{v}_t}{\Delta t} = -\frac{\nabla \cdot \vec{v}_t}{\Delta t} = 0. \quad (5.22)$$

Tomando a divergência da equação de atualização de $\vec{v}$, e descartando derivadas de segunda ordem ou superiores de $\vec{v}$, obtemos outra expressão para $\nabla \cdot (\partial \vec{v} / \partial t)$, ao utilizar a equação 5.1:

$$\nabla \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\partial_i v_j \partial_j v_i + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla^2 p. \quad (5.23)$$

Com algum rearranjo, e combinando nossas expressões para $\nabla \cdot (\partial \vec{v} / \partial t)$, obtemos uma equação, semelhante a de Poisson para p :

$$\nabla^2 p \approx \nabla \cdot \vec{F} - \rho \partial_i v_j \partial_j v_i + \rho \frac{\nabla \cdot \vec{v}_t}{\Delta t}. \quad (5.24)$$

No que segue, traremos uma descrição de como discretizar para tratar numericamente cristais líquidos nemáticos ativos.

5.1.1 Evolução Temporal dos Nemáticos Ativos

Para resolver a equação de Poisson em uma grade, empregamos o método descrito no tutorial de Lorena Barba [69]. Este método envolve a “relaxação” da variável p em pseudo-tempo. A relaxação consiste em ajustar iterativamente o valor de p até que a mudança relativa entre os valores em iterações consecutivas seja inferior a um critério de parada predefinido. O pseudo-tempo é um tempo fictício utilizado para facilitar a convergência da solução. Adicionalmente, adotamos a densidade ρ como 1, o que simplifica os cálculos e facilita a interpretação dos resultados.

Queremos resolver a equação de Laplace em 2D dada por,

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} = 0 \quad (5.25)$$

Essa equação possui características típicas de fenômenos de difusão, e por essa razão, deve ser discretizada utilizando diferenças centrais para garantir que a discretização seja consistente com a física do problema.

Diferenças centrais são uma técnica de discretização usada em métodos numéricos para aproximar derivadas de funções. Elas são amplamente utilizadas em equações diferenciais parciais, como a equação de Laplace, para transformar derivadas contínuas em diferenças finitas que podem ser calculadas em uma grade discreta.

Para uma função $f(x)$, a derivada primeira pode ser aproximada usando diferenças centrais da seguinte forma:

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (5.26)$$

Aqui, h é um pequeno incremento na variável x . Esta fórmula utiliza os valores da função em pontos simetricamente espaçados ao redor de x para calcular a derivada. A vantagem das diferenças centrais é que elas tendem a ser mais precisas do que as diferenças progressivas ou regressivas, pois minimizam o erro de truncamento.

Para a segunda derivada, a aproximação por diferenças centrais é dada por:

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad (5.27)$$

Esta fórmula considera os valores da função em três pontos: x , $x+h$ e $x-h$. Desta forma, para a equação da dinâmica da pressão, temos:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \approx \frac{p_{i+1,j} - 2p_{i,j} + p_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (5.28)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \approx \frac{p_{i,j+1} - 2p_{i,j} + p_{i,j-1}}{\Delta y^2} \quad (5.29)$$

Note-se que a equação de Laplace não possui dependência temporal. Em vez de rastrear uma onda ao longo do tempo, a equação de Laplace calcula o estado de equilíbrio de um sistema sob as condições de contorno fornecidas.

Consideramos que todos os pontos estão localizados a uma distância h para os vizinhos laterais ($\Delta x = \Delta y = h$) e a uma distância $\sqrt{2}h$ para os vizinhos diagonais. A fórmula do stencil Laplaciano de 9 pontos (o ponto central e os 8 vizinhos próximos) é uma média ponderada das contribuições desses vizinhos, melhorando a precisão da aproximação do operador Laplaciano ao considerar mais pontos ao redor do ponto central.

Matematicamente, a aproximação do Laplaciano usando o stencil de 9 pontos é dada por:

$$\begin{aligned} \nabla^2 p \approx & \frac{1}{6}(p_{i+1,j+1} + p_{i+1,j-1} + p_{i-1,j-1} + p_{i-1,j+1} \\ & + 4(p_{i+1,j} + p_{i-1,j} + p_{i,j+1} + p_{i,j-1}) - 20p_{ij}), \end{aligned} \quad (5.30)$$

e

$$\nabla^2 p \approx \nabla \cdot \vec{F} - \rho \partial_i v_j \partial_j v_i + \rho \frac{\nabla \cdot \vec{v}_t}{\Delta t}, \quad (5.31)$$

onde,

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{F} &= (\partial_x^2 - \partial_y^2)b + 2\partial_x\partial_y c \\ b &= \Pi_{S,xx} \\ c &= \Pi_{S,xy}.\end{aligned}\tag{5.32}$$

Para realizar a simulação, utilizamos o método de Euler para atualizar as variáveis a cada passo de tempo. Inicialmente, calculamos os tensores de deformação e vorticidade a partir do campo de velocidade $\vec{v}$. Em seguida, calculamos os termos H_{ij} , S_{ij} e Π_{ij} a partir de Q_{ij} . Para garantir que a atualização do campo de velocidade $\vec{v}$ seja livre de divergência, calculamos o campo de pressão p . A pressão atua como uma força corretiva que ajusta o campo de velocidade para manter a incompressibilidade do fluido.

Com o campo de pressão determinado, procedemos ao cálculo das derivadas temporais $\partial_t Q_{ij}$ e $\partial_t \vec{v}$. Essas derivadas representam as taxas de variação de Q_{ij} e $\vec{v}$ ao longo do tempo e são fundamentais para a atualização das variáveis. Finalmente, realizamos a atualização das variáveis utilizando o método de Euler. Atualizamos Q_{ij} e $\vec{v}$ de acordo com as seguintes equações:

$$Q_{ij} \leftarrow Q_{ij} + (\Delta t)\partial_t Q_{ij},\tag{5.33}$$

$$\vec{v} \leftarrow \vec{v} + (\Delta t)\partial_t \vec{v}\tag{5.34}$$

Esse processo é repetido a cada passo de tempo, permitindo a evolução da simulação ao longo do tempo.

Durante a simulação do problema, várias observações importantes foram feitas sobre a dinâmica dos defeitos. Defeitos surgiram espontaneamente devido à atividade interna do sistema. Esses defeitos, uma vez formados, cresceram em tamanho e complexidade, influenciados pela interação com outros defeitos e pelo campo de fluxo circundante.

Defeitos do tipo $+1/2$ e $-1/2$ exibiram comportamentos distintos, com os defeitos $+1/2$ movendo-se de maneira mais rápida e linear, enquanto os defeitos $-1/2$ seguiram trajetórias mais complexas. A interação com o campo de fluxo foi crucial, pois os defeitos geraram fluxos que, por sua vez, afetaram seu movimento, criando um feedback dinâmico.

A interação entre defeitos revelou processos de aniquilação e criação. Quando defeitos $+1/2$ e $-1/2$ se encontraram, eles se aniquilaram, resultando em regiões de orientação nemática mais uniformes. Em regiões de alta atividade, novos defeitos foram continuamente criados, indicando a intensidade da atividade no sistema.

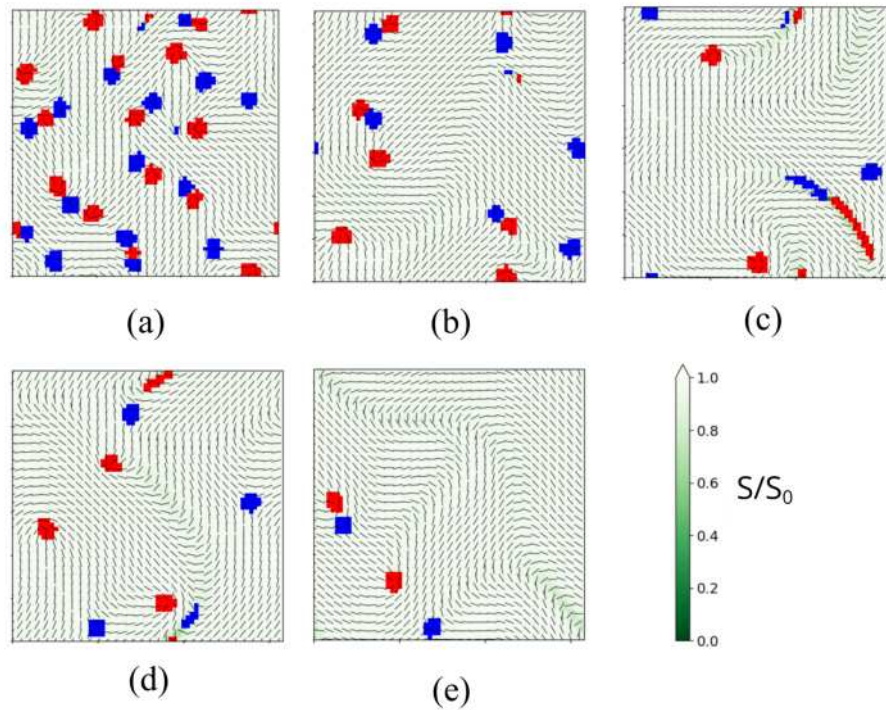


Figura 5.5: Representação da evolução temporal dos diretores na rede. A cor de fundo representa o grau de ordem nemático S/S_0 , onde valores mais escuros indicam regiões onde o parâmetro de ordem é menor que o da ordem nemática S_0 . Os defeitos são destacados com cores: vermelho para defeitos de carga $+1/2$ e azul para defeitos de carga $-1/2$.

Padrões emergentes de defeitos foram observados, como a formação de pares de defeitos que se moviam juntos e a criação de redes complexas em sistemas altamente ativos. Essas redes exibiram padrões de auto-organização e turbulência de baixo número de Reynolds, explicado mais adiante.

Os parâmetros físicos, como a intensidade da atividade e a viscosidade do fluido, tiveram um impacto significativo na dinâmica dos defeitos. Aumentar a atividade levou a um aumento na criação e no movimento de defeitos, enquanto sistemas com menor viscosidade apresentaram defeitos mais móveis e dinâmicos.

A velocidade do fluido em um sistema nemático ativo é influenciada por diversos fatores, incluindo a atividade interna, a interação com os defeitos nemáticos e as condições de contorno. Observou-se que, em regiões onde a orientação nemática é mais uniforme, surgem fluxos coerentes, como bandas de fluxo ou vórtices organizados. Em contraste, em regiões de alta atividade, a simulação revelou padrões de fluxo turbulento, caracterizados por movimentos caóticos e imprevisíveis.

Os defeitos nemáticos, especialmente os $+1/2$, geraram fluxos ao seu redor, influenciando

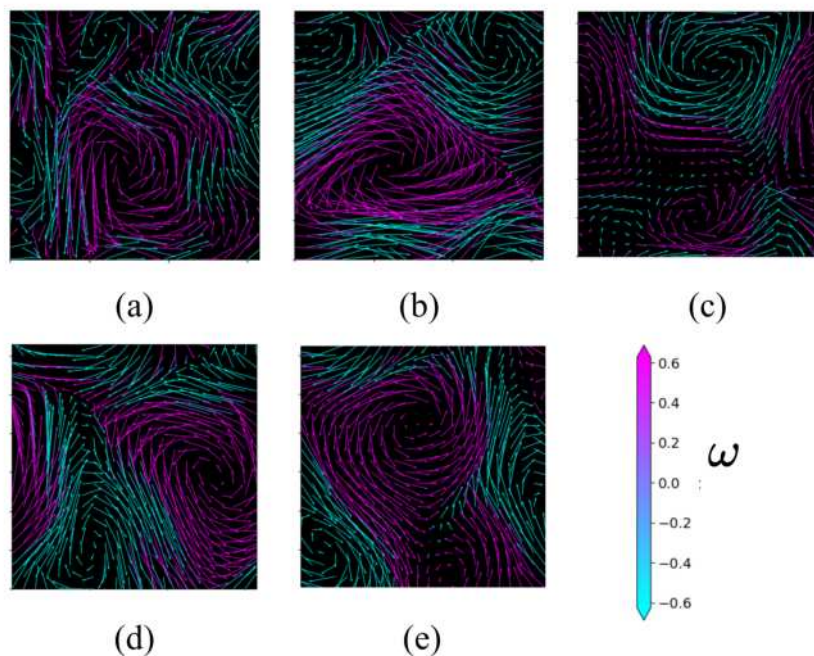


Figura 5.6: Representação do campo de velocidade do fluido, com vetores que indicam a direção e a magnitude da velocidade em cada ponto da grade. A cor dos vetores representa a vorticidade ω , onde cores mais quentes indicam vorticidade positiva e cores mais frias indicam vorticidade negativa. O fundo preto realça a visualização dos vetores de velocidade.

a orientação das moléculas nemáticas próximas. Além disso, o campo de velocidade afetou significativamente o movimento e a forma dos defeitos, que podiam ser arrastados pelo fluxo ou deformados por ele. A simulação mostrou a formação de vórtices, regiões de alta vorticidade onde o fluido gira em torno de um ponto central.

A análise conjunta dos campos de velocidade e vorticidade revelou correlações importantes, como a coincidência de regiões de alta velocidade com regiões de alta vorticidade, indicando a presença de fluxos rotacionais intensos.

A pressão no fluido é um fator crucial para garantir a incompressibilidade do sistema e influencia diretamente a dinâmica do fluxo e dos defeitos nemáticos.

A pressão é calculada em cada passo de tempo para garantir que o campo de velocidade resultante seja divergente livre, ou seja, que a condição de incompressibilidade seja satisfeita. Observou-se que a pressão varia espacialmente, refletindo as forças internas e externas atuando no sistema. Em regiões onde a atividade é alta, a pressão tende a ser mais variável, indicando a presença de forças internas significativas geradas pelos elementos ativos.

A análise da distribuição espacial da pressão revelou regiões de alta e baixa pressão, que

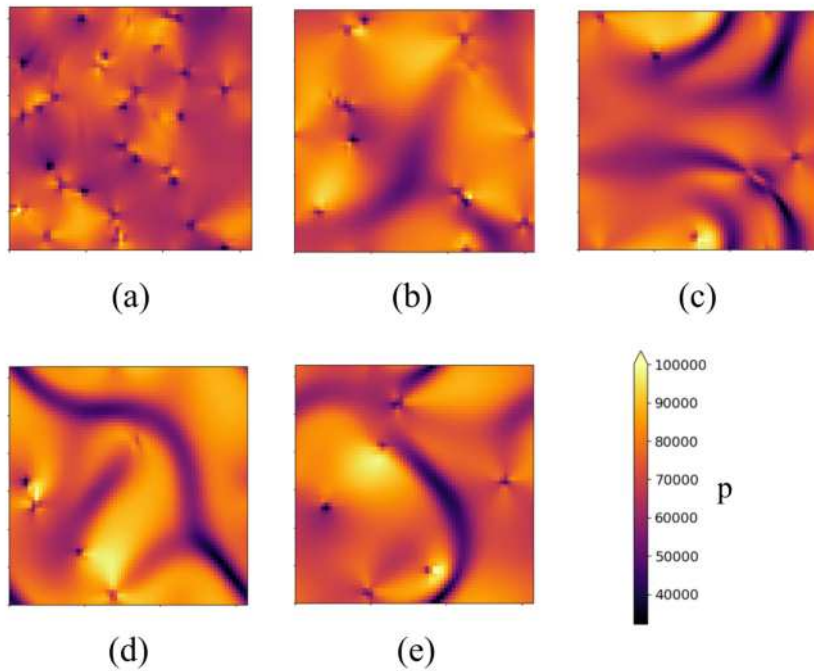


Figura 5.7: Representação do campo de pressão p do fluido por meio de um mapa de calor. As cores variam de acordo com a magnitude da pressão, onde cores mais quentes indicam regiões de alta pressão e cores mais frias indicam regiões de baixa pressão. A barra de cores à direita fornece uma escala para a interpretação dos valores de pressão.

correspondem a diferentes padrões de fluxo e orientação nemática. Regiões de alta pressão geralmente coincidem com áreas onde o fluxo é mais intenso ou onde há uma concentração de defeitos. Essas regiões de alta pressão podem atuar como barreiras que influenciam o movimento dos defeitos e a orientação das moléculas nemáticas.

A pressão também desempenha um papel importante na interação entre defeitos. Quando defeitos de sinais opostos se aproximam, a pressão local pode aumentar, facilitando a aniquilação dos defeitos. Da mesma forma, a criação de novos defeitos pode ser acompanhada por variações na pressão, refletindo a reorganização das forças internas no sistema.

A estabilidade das estruturas geradas em cristais líquidos nemáticos ativos dependem das dimensões do sistema e de constantes que descrevem as proporções entre as estruturas. Na próxima seção será discutido a respeito dos números adimensionais característicos do sistema.

5.2 Números adimensionais

Os números adimensionais e as escalas de comprimento característico surgem a partir da comparação entre os termos das equações de movimento. Esses números são úteis para caracterizar os padrões de fluxo emergentes e também para simplificar as equações hidrodinâmicas necessárias para tratamentos analíticos [63].

Um desses números adimensionais é o número de Reynolds, que indica a razão entre as forças inerciais e viscosas. A fórmula do número de Reynolds é dada por:

$$Re = \frac{\rho \bar{U} \bar{L}}{\eta}, \quad (5.35)$$

onde $\bar{U}$ e $\bar{L}$ são as velocidades e comprimentos característicos. Em fluidos passivos, o número de Reynolds é comumente usado para caracterizar a transição entre o movimento laminar ($Re < 1$) e o turbulento ($Re \gg 1$) em fluidos inerciais. Para nemáticos ativos compostos por fluidos do citoesqueleto, por exemplo, as velocidades e escalas pequenas estão associadas a números de Reynolds baixos. Nesse limite, os termos inerciais ($\rho \frac{dv}{dt}$) podem ser desprezados, o que resulta no regime de Stokes, onde a dinâmica pode ser descrita pelo equilíbrio de forças:

$$\nabla \cdot \sigma = 0. \quad (5.36)$$

onde σ é o tensor de tensões do fluido. Uma característica observada em muitos fluidos ativos é o fluxo espontâneo, que pode aparecer de forma desordenada ou semelhante à turbulência. Esses fluxos são chamados de turbulência ativa, embora ocorram no limite de baixo número de Reynolds. Ao contrário da turbulência em altos números de Reynolds, que é invariável em escala, os padrões de fluxo nemático ativo têm uma escala característica. A escala de comprimento ativa é determinada pela competição entre o estresse ativo $\sim \zeta$ e o estresse elástico $\sim \frac{K}{\ell_\zeta^2}$ ao longo das distâncias ℓ_ζ . Comparando esses dois estresses, obtemos:

$$\ell_\zeta = \sqrt{\frac{K}{\zeta}}. \quad (5.37)$$

5.3 Turbulência Ativa e Estabilidade Hidrodinâmica

Nos sistemas de cristais líquidos nemáticos ativos, um dos exemplos mais estudados são os filmes de microtúbulos e quinesina montados em uma interface óleo-água [70]. Esses filmes

formam padrões complexos, com movimentos que lembram redemoinhos. Esses redemoinhos são acompanhados por defeitos topológicos, que aparecem quando o campo de orientação dos microtúbulos fica descontínuo. Esses defeitos surgem como pontos, especificamente defeitos de $+1/2$ e $-1/2$. A diferença em relação a outros sistemas é que esses defeitos não são impostos por limites físicos, mas sim gerados espontaneamente pela energia ativa que é injetada no sistema [63].

Esses defeitos aparecem durante eventos de criação de pares, quando os defeitos $+1/2$ e $-1/2$ se formam ao mesmo tempo para manter a neutralidade global da carga do sistema. Da mesma forma, eles também se anulam em pares. Esse processo mantém uma população constante de defeitos, com quantidades iguais de defeitos $+1/2$ e $-1/2$. Ao observar essa constante ao longo do tempo, é possível calcular uma escala característica, a escala de comprimento ativa [63].

Essa escala também pode ser observada no campo de fluxo, onde a vorticidade revela a presença de diferentes domínios de fluxo rotacional, com tamanhos variados, mas todos com uma escala característica semelhante à distância entre defeitos e proporcional à escala de comprimento ativa do sistema.

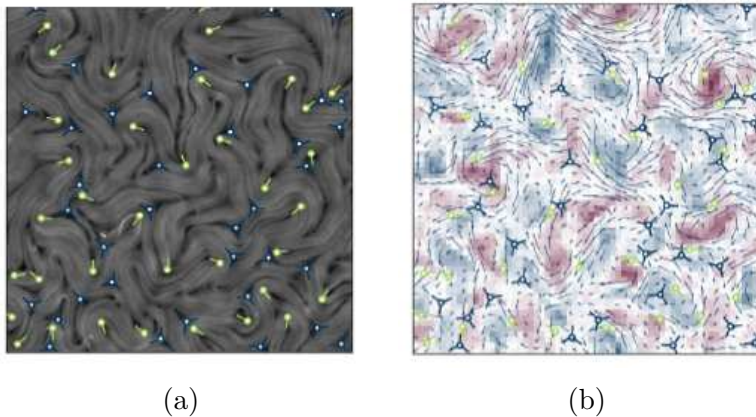


Figura 5.8: Snapshot da turbulência ativa extensível formada por um filme de microtúbulos e quinesina. (a) Imagem obtida por microscopia confocal de varredura. Defeitos do tipo $+1/2$ são representados por símbolos verdes em forma de cometa, enquanto os defeitos do tipo $-1/2$ são indicados por símbolos azuis escuros em forma de trevo. (b) Campo de velocidade (setas azuis) e vorticidade (fundo colorido: vermelho para vorticidade no sentido horário e azul para vorticidade no sentido anti-horário) para o mesmo snapshot. Figura adaptada da referência [63].

A formação de padrões de fluxo está intimamente ligada às instabilidades de fluidos [71, 72]. Os nemáticos ativos são inerentemente instáveis a distúrbios de longo alcance no campo orientacional. Para tensão extensiva ($\zeta > 0$), o modo instável dominante são distorções

do tipo *bend*. Para tensão contrátil ($\zeta < 0$), o modo instável é são distorções do tipo *splay*.

À medida que a instabilidade leva à formação da turbulência ativa, estruturas nítidas de quinas começam a se formar. A distância entre essas paredes é dada pela escala de comprimento ativa (ℓ_ζ). Essa escala de comprimento ativa é a mesma que descreve a separação de defeitos no sistema e o tamanho dos vórtices que surgem quando a turbulência está completamente formada.

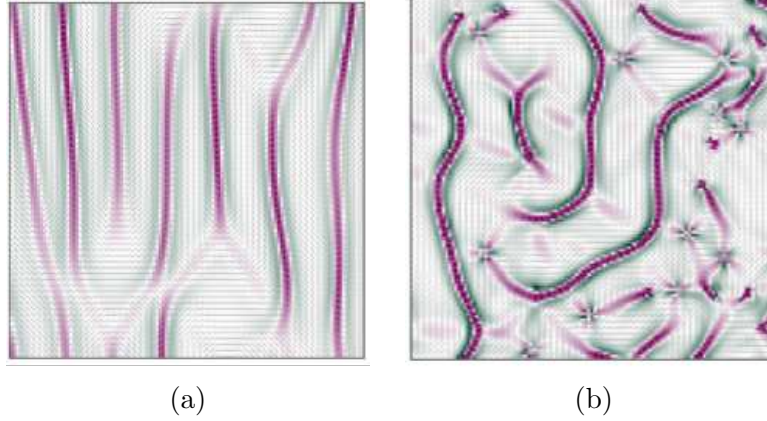


Figura 5.9: Formação de paredes de *Bend* e criação de defeitos através da instabilidade hidrodinâmica de nemáticos ativos extensíveis. a) O diretor uniformemente alinhado é instável a paredes de *Bend* com dobras abruptas. b) Eventualmente, as paredes de *Bend* se rompem e formam defeitos topológicos. A cor roxa identifica a deformação de curvatura nemática. Figura adaptada da referência [63].

A atividade gera forças que atuam paralelamente às distorções *splay* e *bend*. Essas forças ajudam a aumentar a deformação original, criando um ciclo de retroalimentação. Gradientes na ordem nemática custam energia, que é liberada quando as paredes se abrem e formam pares de defeitos (Figura 5.9) [70], processo conhecido como *defect unbinding* [73] (Figura 5.10).

Esses fenômenos mostram como os sistemas de matéria ativa, quando instáveis, podem gerar padrões complexos e interações dinâmicas que levam à formação de estruturas coletivas.

5.4 A Dinâmica de Defeitos nos nemáticos ativos; Mistura de fluido e trançamento de defeitos

Na Secção 1.4, discutimos como a criação e aniquilação de defeitos é controlada pela conservação da carga topológica, e como a energia elástica associada a esses defeitos influencia suas dinâmicas de relaxamento até o equilíbrio. Em cristais líquidos ativos, os defeitos

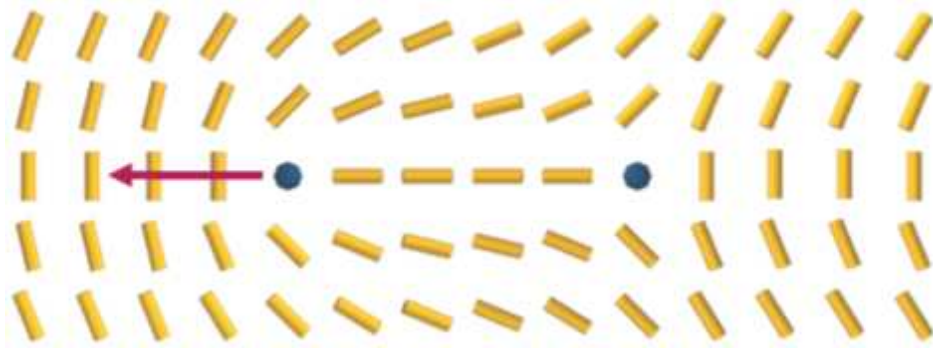


Figura 5.10: Figura esquemática de um par de defeitos se desatando de uma parede de curvatura. Defeitos $+1/2$ recém-criados se autopropulsionam (seta vermelha) na direção da curvatura para atividade extensível. O campo diretor é representado por cilindros laranjas. Figura adaptada da referência [63].

topológicos também seguem essas regras fundamentais, mas suas energias e dinâmicas são notavelmente diferentes dos seus homólogos passivos.

Uma dessas diferenças é que a deformação intensa no núcleo de um defeito pode influenciar significativamente a geração de fluxo ativo, especialmente no caso dos defeitos do tipo $m = \pm 1/2$, que são conhecidos por sua motilidade espontânea.

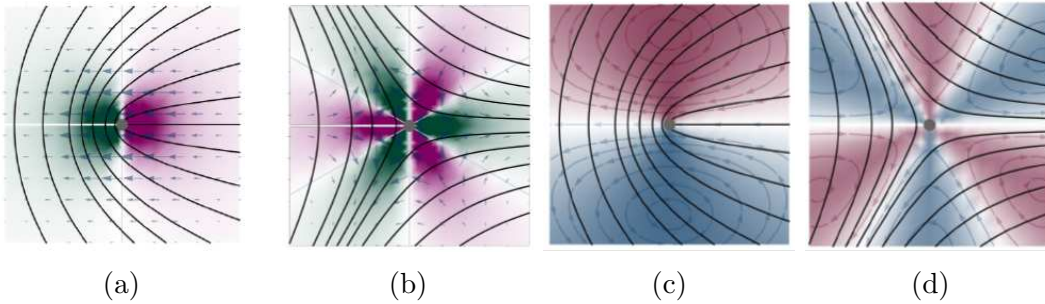


Figura 5.11: Força gerada pela atividade e campos de fluxo associados aos defeitos isolados $+1/2$ e $-1/2$. (a-b), Força ativa (setas azuis) para (a) defeito $+1/2$ e (b) defeito $-1/2$. O diretor é mostrado pelas linhas pretas e a coloração de fundo é o parâmetro de *splay-bend*, que indica deformação nemática localizada. (c-d), Campos de fluxo ativo (setas) para (c) defeitos $+1/2$ e (d) $-1/2$. O fundo é colorido pela vorticidade. Figura adaptada da referência [63].

Os defeitos do tipo $+1/2$ possuem uma velocidade de “autopropulsão”, como podemos ver na Figura 5.11 por meio dos dois vórtices que giram em sentidos opostos e se sobrepõem no defeito. Para as disclinações $-1/2$, podemos ver que os defeitos $-1/2$ estão associados a 6 vórtices com rotações alternadas que se cancelam no seu centro, gerando uma velocidade nula.

Em sistemas nemáticos ativos, a dinâmica dos defeitos, mais especificamente, defeitos do

tipo $+1/2$, desempenha um papel fundamental na mistura do fluido. O movimento auto-propelido desses defeitos gera efeitos dinâmicos que afetam as trajetórias das partículas que compõem o fluido. O movimento desses defeitos pode ser comparado a “bastões de agitação”, que promovem o transporte e a mistura das partículas do fluido [67].

Podemos quantificar a mistura do fluido a partir da trajetória de partículas passivas ao serem arrastadas pelo fluido. Quando esses defeitos se movem, eles geram um estiramento das trajetórias dessas partículas passivas (Figura 5.12 (c)). Esse estiramento está relacionado a uma característica dinâmica conhecida como Exponente de Lyapunov, h , que quantifica o grau de sensibilidade de um sistema às condições iniciais. Em sistemas caóticos, como é o caso dos nemáticos ativos, um Exponente de Lyapunov positivo indica que pequenas variações nas condições iniciais podem levar a comportamentos extremamente diferentes ao longo do tempo. Esse comportamento caótico está diretamente associado à capacidade do sistema de misturar o fluido de forma eficiente.

Uma forma de visualizar essa dinâmica é imaginar uma linha de comprimento inicial L_0 sendo esticada ao redor de um defeito topológico, como se fosse uma “cerca” ao redor de um vórtice. À medida que o defeito se move, a linha se estica cada vez mais. A taxa de estiramento dessa linha é denominada Entropia topológica (Figura 5.12(b)). A entropia topológica é uma medida de quanto o sistema está introduzindo caos, ou desordem, no fluido, definida como,

$$L(t) = L_0 e^{ht}. \quad (5.38)$$

O movimento dos defeitos topológicos ao longo do tempo, chamado de *world line*, pode ser descrito por meio de grupos de trançamentos. Esses são uma maneira formal de descrever todos os possíveis entrelaçamentos de fios ou trajetórias no espaço [74]. Esses fios podem ser entrelaçados ou torcidos dentre si, mas não podem ser cortados. Para que isso seja possível, considera-se o defeito topológico como algo sólido, tendo velocidade igual a velocidade local do fluido [75].

Em termos práticos, a cada instante, os defeitos $+1/2$ são ordenados de acordo com suas posições no plano xy , projetadas no eixo x . Esse ordenamento das posições permite que possamos calcular como as trajetórias desses defeitos se entrelaçam e como isso afeta o comportamento global do fluido.

Conforme o tempo passa, a ordem da projeção da posição dos defeitos no eixo x sofre trocas. Cada uma dessas rotações de posição é representada por um gerador de tranças σ (sentido horário) ou σ^{-1} (sentido anti-horário). Uma sequência de geradores é chamada de

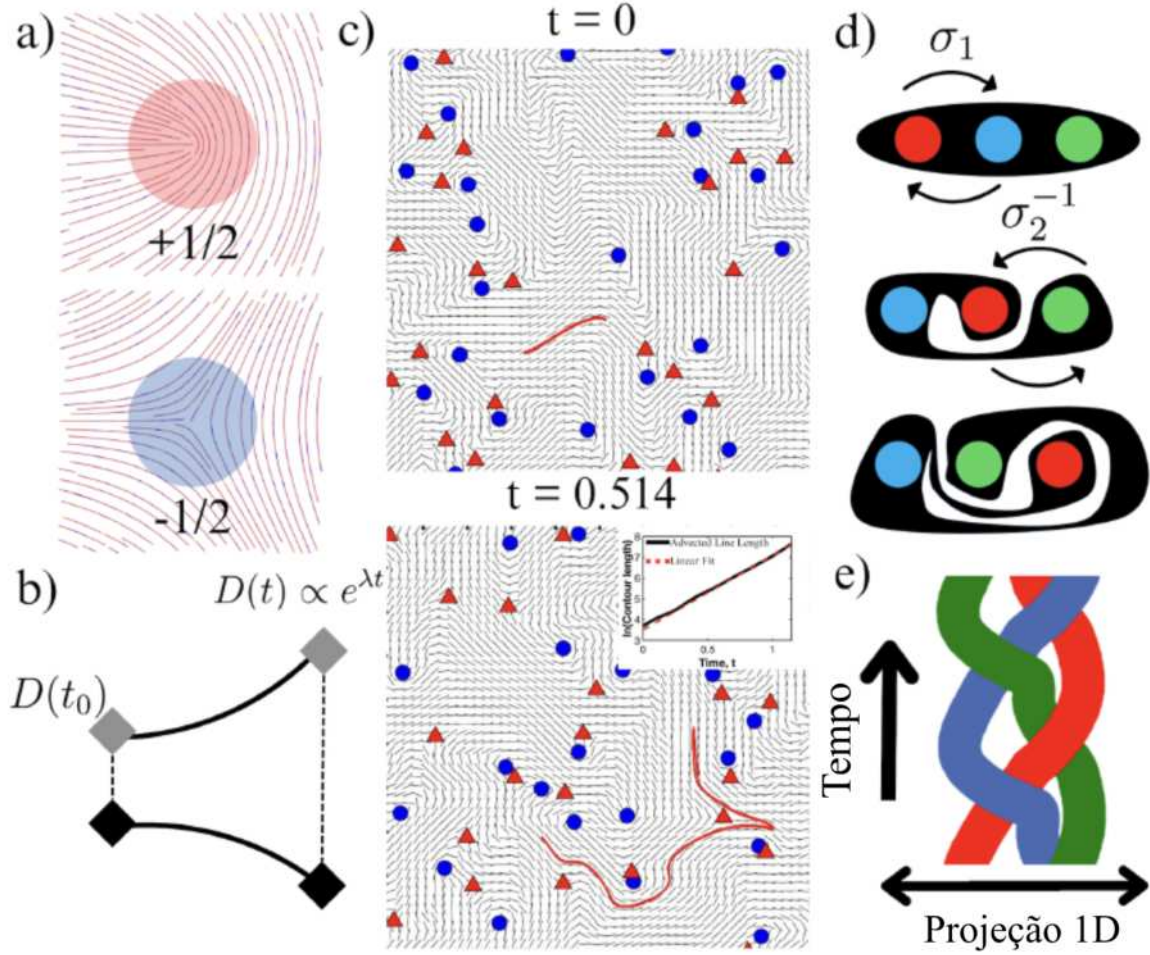


Figura 5.12: (a) Ilustração de defeitos topológicos de carga $\pm 1/2$ em um campo diretor nemático. (b) Representação esquemática da divergência de dois traçadores passivos cuja distância de separação D cresce exponencialmente com o tempo t , resultando em um expoente de Lyapunov positivo λ . (c) Alongamento exponencial de uma linha advectiva passivamente, usado como medida da produção de entropia topológica, em simulações da dinâmica de nemáticos ativos no volume, iniciando-se ao longo de um contorno arbitrário do campo diretor. A figura mostra o gráfico semi-logarítmico do comprimento do contorno advectivo ao longo do tempo. (d) Dinâmica esquemática de mistura gerada pelo movimento de “bastões agitadores” descrita pela palavra de trança $\{\sigma_1\sigma_2^{-1}\}$. O alongamento exponencial pode ser inferido pelo crescimento do perímetro da região preta. (e) *World lines* dos defeitos topológicos correspondentes à palavra de trança mostrada em (d). Figura adaptada da referência [67].

braidworld. Os geradores podem ser definidos como uma soma de Deltas de Dirac,

$$(\sigma_i)_{kl} = \delta_{kl} + \delta_{i-1,k}\delta_{i,l} - \delta_{i+1,k}\delta_{i,l} \quad (5.39)$$

$$(\sigma_i^{-1})_{kl} = \delta_{kl} - \delta_{i-1,k}\delta_{i,l} + \delta_{i+1,k}\delta_{i,l} \quad (5.40)$$

Para um sistema com n defeitos, o número total de inversões possíveis é dado por um conjunto de $2(n - 1)$ geradores, pois para cada par consecutivo de defeitos i e $i + 1$, há duas possibilidades de troca: uma no sentido horário e outra no sentido anti-horário (Figura 5.12 (d)). Assim, o número total de trocas possíveis é proporcional ao número de pares consecutivos de defeitos, ou seja, $n - 1$ pares, com duas trocas possíveis para cada par.

Essa representação matricial é construída para manter as relações do grupo de Artin. A primeira relação diz que quando as posições dos elementos (indicados como σ_i e σ_j) são distantes (ou seja, a diferença entre i e j é maior que 1), eles comutam entre si. Matematicamente podemos dizer que $[\sigma_i, \sigma_j] = 0$ se $|i - j| > 1$. A outra propriedade diz que elementos adjacentes podem ser permutados respeitando $\sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_i = \sigma_{i+1} \sigma_i \sigma_{i+1}$.

Desta forma, podemos dizer que uma *braidworld* pode ser representada como um produto de matrizes, e o estado estável e periódico do sistema é associado a aplicar uma operação β repetidas vezes durante n_c ciclos. Quando o número de ciclos é muito grande, a multiplicação de matrizes tende a ser dominada pelo maior autovalor de β^{n_c} , chamado de $b_{\max}^{n_c}$. Esse valor cresce à medida que o número de ciclos aumenta.

Computacionalmente, a entropia topológica de um fluxo ativo bidimensional pode ser calculado utilizando dois métodos diferentes com base no fluxo. O primeiro método, consiste em mover um segmento de linha inicial ao longo do tempo de acordo com o fluxo local. Se esse comprimento crescer de forma exponencial com o passar do tempo, podemos determinar a entropia topológica pela inclinação do gráfico semi-logarítmico que relaciona o comprimento da linha com o tempo.

O segundo método é baseado em geometria computacional e é conhecido como método E-tec (Cálculo de Entropia Topológica baseado em Conjunto) [76]. Nesse método, é movimentado um conjunto de partículas passivas (*tracers*) inicializadas aleatoriamente ao longo do tempo. O método E-tec calcula um limite inferior para a entropia topológica de todo o sistema, utilizando as trajetórias dessas partículas aleatórias. Mais detalhes podem ser encontrados na Referência [76].

Para calcular o expoente de Lyapunov, são escolhidos aleatoriamente dois *tracers* com uma distância inicial muito pequena entre eles e acompanhamos como essa distância evolui ao longo do tempo. Esse método mede o maior expoente de Lyapunov, que é a taxa máxima de separação entre dois pontos próximos.

Para estudar os efeitos descritos, Brandon Klein e colaboradores [67] criaram uma rede nemática confinada por uma fronteira circular com ancoramento variável. Para ajustar o número de defeitos $+1/2$, foi mudada a direção de ancoragem nas fronteiras para garantir

uma carga topológica líquida de m . Isso faz com que os estados de menor energia tenham $n = 2m$ defeitos com carga $+1/2$.

A primeira configuração estudada, gera dois defeitos com carga $+1/2$. A hidrodinâmica do sistema faz com que os defeitos giram em uma direção comum (Figura 5.13), formando uma *braidworld* com entropia topológica nula. Isso implica que apenas dois defeitos não trazem condições o suficiente para que o sistema seja caótico.

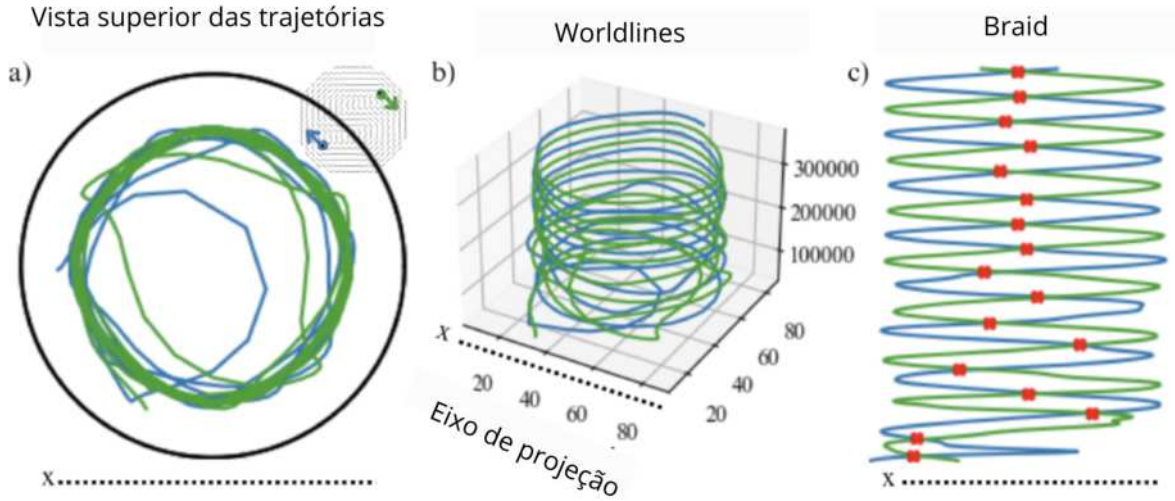


Figura 5.13: Terminologia de tranças demonstrada com dois defeitos de carga $+1/2$ em um nemático ativo confinado em um círculo com ancoragem tangencial, obtida a partir de uma simulação nemato-hidrodinâmica de Beris–Edwards em uma malha de 100×100 . (a) Trajetórias dos defeitos (azul e verde) ao longo do tempo de simulação (335k passos de tempo). O gráfico do interior mostra um instantâneo dos defeitos durante o movimento cíclico. (b) *World lines* dos defeitos mostrados em (a). (c) Projeção espacial das *world lines* dos defeitos ao longo do eixo x . As interseções (todas no sentido horário) são marcadas com um “x” vermelho; a estrutura é representada pela trança de um único elemento $\{\sigma_1\}$. Figura adaptada da referência [67].

Para $m = \frac{3}{2}$, observa-se que os três defeitos $+1/2$ produzem espontaneamente a “trança dourada”. Eventos consecutivos de inversão na trança dourada alternam entre horário e anti-horário, e os mesmos dois defeitos nunca são trocados antes que um deles seja trocado com o terceiro. As trajetórias dos defeitos, junto com as *braidline* de suas projeções em x , são mostradas na parte superior da Figura 5.14. A trança dourada resulta em uma entropia topológica de $h = 2 \log \varphi_0$, onde $\varphi_0 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ é a razão áurea, que dá nome à trança dourada [77].

A condição de ancoramento que produz $m = \frac{4}{2}$ resulta em um estado ativo periódico estacionário de quatro defeitos $+1/2$. A entropia topológica associada é $h = 2 \log(\varphi_1)$, onde

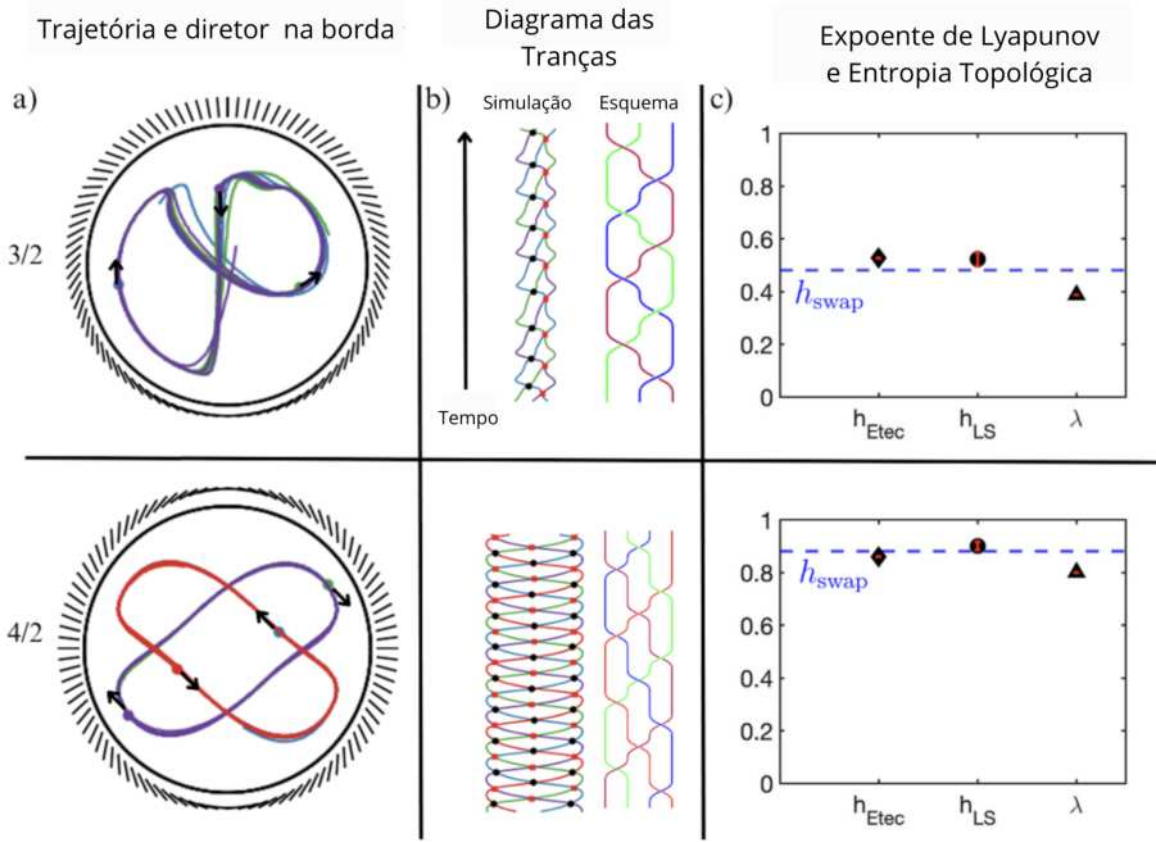


Figura 5.14: Órbitas periódicas de *braiding* entre defeitos de carga $+1/2$ em um nemático ativo simulado, confinado em um disco com ancoragem que gira por um ângulo $2\pi q$, para $q = 3/2$ (linha superior) e $q = 4/2$ (linha inferior). (a) Direção de ancoragem ao longo da borda circular e trajetórias dos defeitos ao longo da simulação, indicando o sentido de movimento. (b) Projeção das trajetórias no eixo x , mostrando as trocas entre defeitos (marcadas com “x” vermelhos para trocas no sentido horário e pontos pretos para anti-horário) e os diagramas esquemáticos correspondentes às *braidwords* $\{\sigma_1\sigma_2^{-1}\}$ e $\{\sigma_1\sigma_3\sigma_2\sigma_1^{-1}\sigma_3^{-1}\sigma_2^{-1}\}$. (c) Entropia topológica e expoente de Lyapunov calculados numericamente por meio dos algoritmos Etec e Line Stretching (LS), mostrando valores consistentes com os limites analíticos para os bastões de agitação ideais. Figura adaptada da referência [67].

$\varphi_1 = 1 + \sqrt{2}$ é a razão prateada, essa trança é conhecida como a “trança prateada” [77].

Ao contrário do caso $m = \frac{3}{2}$, aqui os defeitos $+1/2$ não seguem todos a mesma trajetória; em vez disso, existem duas trajetórias que se interceptam, espelhadas, cada uma contendo dois dos quatro defeitos. Essa trança é topologicamente equivalente à “dança Ceilidh” [78] com quatro defeitos $+1/2$.

Em contraste com os sistemas de dois, três e quatro defeitos, as condições de ancoramento que geram m entre $5/2$ e $10/2$ não geram uma dinâmica periódica. Em vez disso, mostram um movimento aleatório de seus defeitos. Apesar da ausência de trança periódica em sistemas com $n \geq 5$ defeitos, observa-se uma grande estrutura na vorticidade média no tempo (Figura 5.15).

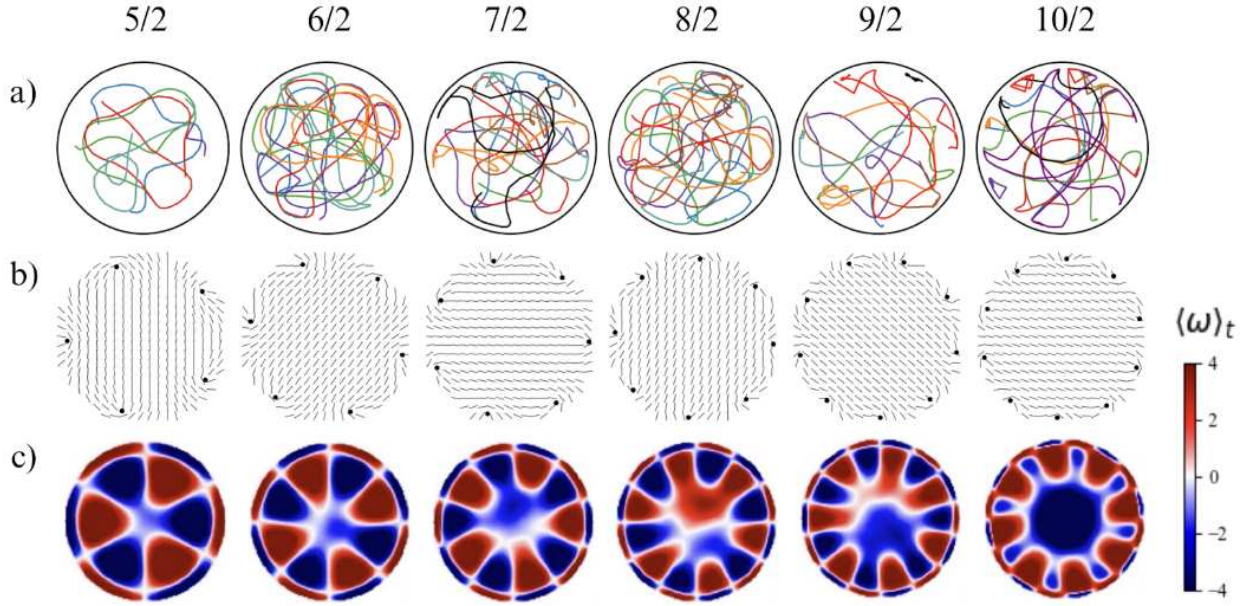


Figura 5.15: Dinâmica de defeitos sob confinamento circular com número de torção $q \geq 5/2$ na direção de ancoragem. As colunas mostram os diferentes valores de q estudados. (a) Exemplos de trajetórias aperiódicas dos defeitos: 40 passos de tempo para $q = 5/2$, 100 passos para $q = 6/2$ a $9/2$, e 300 passos para $q = 10/2$. (b) Configurações passivas de estado fundamental dos defeitos, apresentando disposição simétrica dos núcleos em relação à borda, embora com orientações locais ajustadas à ancoragem tangencial. (c) Vorticidade média temporal ao longo de 10^6 passos de simulação. Cada simulação foi realizada em uma malha de 100×100 , com comprimento ativo adimensional de 0.0003 e comprimento de coerência nemático adimensional de 0.011. Figura adaptada da referência [67].

Em sistemas com defeitos $+1/2$, a fronteira entre duas regiões com diferentes comportamentos é descrita pelo envoltório de uma família de linhas. Essas linhas são tangentes a cada ponto de uma trajetória de defeito, e o envoltório é a solução para uma equação que descreve esse comportamento. Geometricamente, esse envoltório é uma *epiciclíde*, uma curva gerada quando um círculo de raio r_c rola na circunferência de um círculo de raio r , e o número de pontos de inflexão dessa curva é dado por $n - 2$, onde n é o número de defeitos.

No caso de $q = 3/2$, $4/2$ e $5/2$, os envoltórios são chamados de *cardioide*, *nefróide* e *trefoilóide*, respectivamente. As trajetórias dos defeitos seguem as linhas definidas por esses

envoltórios, principalmente em regiões específicas, como nos pontos de inflexão da curva. Quando o defeito se aproxima desses pontos, ele sofre uma grande reorientação angular.

Esses envoltórios epicíclicos são úteis porque podem prever com precisão onde ocorrerão as reorientações das trajetórias dos defeitos, e ainda fornecem uma fronteira efetiva para a região de movimento dos defeitos observados. Esses comportamentos se aplicam tanto a sistemas periódicos (com até 4 defeitos) quanto a sistemas não periódicos (com 5 ou mais defeitos), ajudando a entender a dinâmica das tranças de defeitos nesses sistemas.

Considerações

Os conceitos básicos apresentados aqui foram objeto de estudo no período de Doutorado Sanduíche da autora do presente trabalho. A ideia principal do trabalho desenvolvido foi a integração das equações de movimento vistas até aqui com um potencial do tipo Cahn–Hilliard, com o objetivo de descrever processos de separação de fase em sistemas de nemáticos ativos. Em sistemas ativos, a separação de fase pode ocorrer mesmo na ausência de interações atrativas convencionais, sendo impulsionada pela atividade interna do sistema [79].

O potencial de Cahn–Hilliard é amplamente utilizado para modelar a evolução temporal de campos conservados, permitindo a descrição da coexistência de fases e da dinâmica de interfaces entre regiões com diferentes valores do parâmetro de ordem [80]. No contexto dos nemáticos ativos, a introdução desse potencial visa capturar a competição entre efeitos difusivos, termos de gradiente e contribuições ativas, possibilitando a formação espontânea de domínios ricos e pobres em ordem nemática. A expectativa era que a acoplagem entre a dinâmica do tensor de ordem nemático e a equação de Cahn–Hilliard permitisse observar regimes de separação de fase associados à atividade do sistema.

Entretanto, não foi possível encontrar um conjunto de constantes simulacionais que reproduzisse o comportamento esperado para uma amostra de cristal líquido nemático ativo. As simulações realizadas não apresentaram convergência na estabilização da pressão quando a atividade do sistema é diferente de zero, indicando possíveis limitações do modelo adotado ou da escolha dos parâmetros numéricos. No caso particular em que a atividade da amostra é nula, o sistema converge para um estado estático, homogêneo e sem características dinâmicas relevantes. Esses resultados indicam que a descrição adequada da separação de fase em nemáticos ativos requer um tratamento mais refinado das contribuições ativas e de seus acoplamentos hidrodinâmicos, abrindo espaço para investigações futuras.

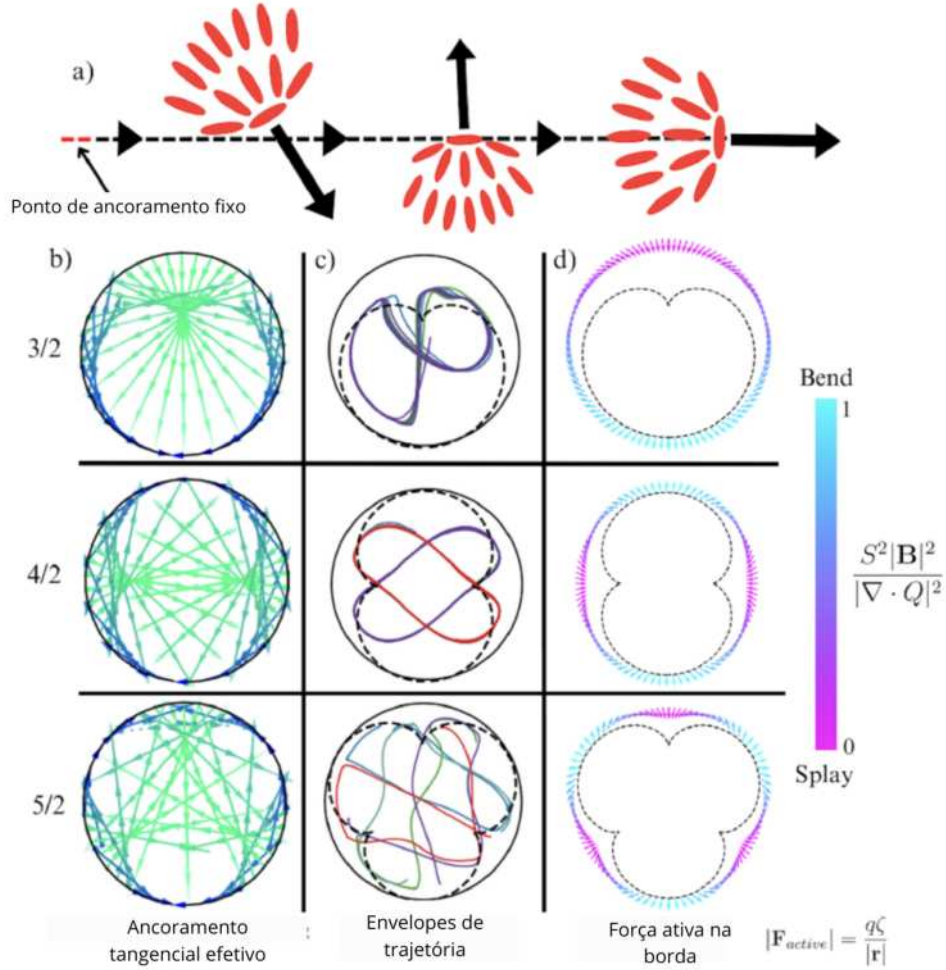


Figura 5.16: (a) Ilustração esquemática de um defeito de carga $+1/2$ em três orientações e posições consistentes com uma linha de ancoragem tangencial efetiva; as setas indicam a direção de autopropulsão do defeito. A única orientação cuja trajetória não rompe a linha de ancoragem é aquela paralela a ela e afastada do ponto fixo de ancoragem na borda. As trajetórias são coloridas de acordo com o ângulo em relação a $\hat{r}$. (b) Conjunto de linhas paralelas à direção de ancoragem nos pontos correspondentes da superfície, mostrando as curvas cardioide, nefróide e trefoilóide. (c) Curvas envoltórias (tracejadas) extraídas das linhas em (b), juntamente com trajetórias simuladas dos defeitos, que tendem a permanecer aproximadamente dentro das envoltórias e a se cruzar nos cúspides. (d) Força ativa imposta pelas condições de ancoragem torcidas, com regiões dominadas por *splay* em rosa e por *bend* em ciano. Em (b)–(d), cada linha corresponde ao valor de q indicado à esquerda. Figura adaptada da referência [67].

Considerações Finais

Este trabalho explorou a formação de padrões em cristais líquidos por meio de quatro estudos inter-relacionados, oferecendo uma visão abrangente sobre diversos aspectos do comportamento desses materiais.

Primeiramente, consideramos um filme de cristal líquido nemático confinado a uma célula plana com ancoramento híbrido, sendo a superfície planar definida semelhantemente a um padrão de tabuleiro de xadrez, com domínios quadrados alternados apresentando ancoramento uniforme e aleatório, respectivamente. Por meio de simulações de Monte Carlo, pudemos demonstrar a capacidade do sistema de estabilizar defeitos lineares e pontuais. Observamos que a interação entre o tamanho do domínio, as condições de ancoramento e o tamanho do sistema desempenha um papel crucial na determinação dos tipos de defeitos que surgem. Para tamanhos de domínio menores (até 40×40 diretores), defeitos pontuais com carga topológica $\pm 1/2$ podem ser observados com defeitos lineares, enquanto para domínios maiores, observamos apenas defeitos lineares nos cantos dos domínios. Defeitos pontuais tendem a se aniquilar em pares ou se mover para regiões com ancoramento de alinhamento uniforme. Por outro lado, defeitos lineares tendem a persistir por tempos de simulação mais longos e podem até se fechar para aniquilação. A intensidade de ancoramento na superfície inferior tem uma influência significativa no comportamento dos defeitos. Ancoramento mais forte leva à formação de linhas de defeito mais profundamente no volume do sistema, não apenas na superfície. Esses defeitos mais profundos são caracterizados por estarem localizados várias camadas acima da superfície e podem estar conectados a domínios alinhados à superfície.

Nossas extensas simulações de sistemas de cristal líquido em diferentes tamanhos de domínio e intensidades de ancoramento forneceram *insights* valiosos sobre a formação e o comportamento de defeitos topológicos. Particularmente, nossas descobertas nos fornecem uma imagem clara de como defeitos se formam e se comportam em sistemas de cristal líquido, ajudando-nos a entender como diferentes fatores influenciam o comportamento dos defeitos. Essas descobertas podem ser valiosas para projetar e manipular sistemas de cristal líquido para várias aplicações, desde displays até materiais avançados.

No estudo dos filmes híbridos de CLCs, foram criados e analisados quatro padrões distintos para o ancoramento da superfície planar. Utilizamos um método de simulação baseado no potencial quiral GHRL e no método Monte Carlo de rede de spins para estudar a formação de diferentes padrões para amostras de CLC sob alinhamento híbrido (um substrato é tratado para gerar alinhamento planar enquanto o outro substrato é tratado para alinhamento homeotrópico) e com quatro tipos diferentes de padrão no substrato planar. O padrão típico de listras é observado no caso mais simples onde o substrato planar não é padronizado. Testamos quatro padrões diferentes para o substrato planar: *Plaid* (semelhante a um tabuleiro de xadrez), *Jumbo-Dot*, *Pennant* e *Triangle*. Também mudamos o número de padrões de 2×2 até 24×24 . Nossas simulações indicam a formação de arranjos muito complexos do diretor a partir da interação delicada entre quiralidade, confinamento e tamanho dos domínios da superfície. Se o padrão da superfície for grande, a estrutura resultante é um tanto independente de um domínio para outro, enquanto se o padrão da superfície for pequeno, a estrutura geral torna-se mais independente da superfície e muda ao longo da espessura da célula. Calculamos as principais energias de Frank para todas as amostras e mostramos como a mudança no número de domínios da superfície afeta fortemente as distorções elásticas.

A investigação sobre a influência das constantes elásticas na formação de padrões em CLCs revelou quatro estruturas principais: cônica, helicoidal, listras e hélice dupla. A análise detalhada das constantes elásticas e o diagrama de fases resultante ofereceram uma compreensão mais clara das condições necessárias para a formação dessas estruturas, destacando a robustez das listras e a sensibilidade dos defeitos às variações das constantes elásticas.

Por fim, foi realizada uma revisão bibliográfica dos principais conceitos de matéria ativa, bem como uma apresentação dos resultados preliminares obtidos durante a pesquisa desenvolvida na Johns Hopkins University no período de doutorado sanduíche da autora.

Em resumo, os resultados obtidos oferecem uma compreensão aprofundada dos mecanismos que governam a formação de padrões e defeitos em cristais líquidos, com implicações significativas para avanços teóricos e aplicações práticas na área.

Referências Bibliográficas

- [1] Friedrich Reinitzer. Beiträge zur kenntniss des cholesterins. Monatshefte für Chemie, 9(1):421–441, 1888.
- [2] Otto Lehmann. Über fließende krystalle. Zeitschrift für physikalische Chemie, 4(1):462–472, 1889.
- [3] Bergerson Van Hallen Vieira da Silva. Efeitos de superfície em cristais líquidos nemáticos confinados em geometria cilíndrica. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.
- [4] Horst Stegemeyer. Professor Horst Sackmann, 1921 – 1993. Liquid Crystals Today, 4(1):1–2, 1994.
- [5] H. Eugene Stanley. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [6] P. G. de Gennes and J. Prost. The Physics of Liquid Crystals. Clarendon Press, Oxford, 2^a edition, 1993.
- [7] S. Chandrasekhar. Liquid Crystals. Cambridge University Press, 2^a edition, 1980.
- [8] Breno Ferraz de Oliveira. Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos. PhD thesis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, fevereiro 2012.
- [9] Iam-Choon Khoo. Liquid Crystals. Wiley-Interscience, 2^a edition, 2007.
- [10] F. Ely, M. Ho Mo Oo Hamanaka, and A. P. Mammana. Cristais líquidos colestéricos: A quiralidade revela as suas cores Química Nova. Los Alamos Science, 30:1776–1779, 2007.

- [11] Deepak Devadiga and TN Ahipa. Recent synthetic advances in pyridine-based thermotropic mesogens. RSC advances, 9(40):23161–23228, 2019.
- [12] Geoffrey R Luckhurst and Timothy J Sluckin. Biaxial nematic liquid crystals: theory, simulation and experiment. John Wiley & Sons, 2015.
- [13] Denis Andrienko. Introduction to liquid crystals. Journal of Molecular Liquids, 267:520–541, 2018.
- [14] Michi Nakata. Liquid crystal textures and phases: A short tutorial. <https://bly.colorado.edu/lcphysics/textures/>.
- [15] Maurice Kleman and Oleg D. Lavrentovich. Soft Matter Physics: An Introduction. Springer, 1^a edition, 2003.
- [16] Centre of molecular materials for photonics and electronics University of Cambridge. Introduction to liquid crystals. <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/OldSite/lcintro2.html>.
- [17] A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas. The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties. Oxford University Press, 1 edition, 2005.
- [18] G. Barbero and L. R. Evangelista. AN ELEMENTARY COURSE ON THE CONTINUUM THEORY FOR NEMATIC LIQUID CRYSTALS. Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [19] Eric Koudhi Omori. Análise Computacional de Cristais Líquidos sob ancoramento periódico-planar. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2018.
- [20] Thomas Gruhn and Siegfried Hess. Monte Carlo simulation of the director field of a nematic liquid crystal with three elastic coefficients. Zeitschrift für Naturforschung A, 51(1-2):1–9, 1996.
- [21] S. Romano. Elastic constants and pair potentials for nematogenic lattice models. International Journal of Modern Physics B, 12(22):2305–2323, 1998.
- [22] G.R. Luckhurst and S. Romano. Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential. Liquid crystals, 26(6):871–884, 1999.

- [23] R. L. Biagio, R. Teixeira de Souza, L. R. Evangelista, and R. S. Zola. Role of the surface anchoring energy on the spontaneous modulated pattern formation of hybrid aligned cholesteric liquid crystals. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 657(1):107–115, 2017.
- [24] Eugene Butkov. Física Matemática. Editora LTC, 1978.
- [25] Deng-Ke Yang and Shin-Tson Wu. Liquid Crystals Devices. John Wiley & Sons,Ltd, 2014.
- [26] Peter J. Collings and Michael Hird. Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics. Taylor & Francis, 2019.
- [27] Paul A. Tipler and Gene Mosca. Física para Cientistas e Engenheiros- Eletricidade e Magnetismo, Óp volume 2. Gen, LTC, 6^a edition, 2012.
- [28] Rodolfo Teixeira de Souza. Efeitos de Superfície em Nemáticos Confinados: Simulação Computacional e Teoria Elástica. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [29] Cesare Chiccoli, Paolo Pasini, Luiz Roberto Evangelista, Rodolfo Teixeira de Souza, and Claudio Zannoni. Lattice spin simulations of topological defects in nematic films with hybrid surface alignments. International Journal of Modern Physics C, 22(05):505–516, 2011.
- [30] Zhixuan Jia, Tejal Pawale, Guillermo I Guerrero-García, Sid Hashemi, José A Martínez-González, and Xiao Li. Engineering the uniform lying helical structure in chiral nematic liquid crystals: from morphology transition to dimension control. Crystals, 11(4):414, 2021.
- [31] G. Barbero and L. R. Evangelista. An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals. World Scientific, Singapore, 2001.
- [32] Claudio Zannoni. Liquid crystals and their computer simulations. Cambridge University Press, 2022.
- [33] Oleg D Lavrentovich, Paolo Pasini, Claudio Zannoni, and Slobodan Zumer. Defects in liquid crystals: Computer simulations, theory and experiments, volume 43. Springer Science & Business Media, 2012.

- [34] RL Biagio, RT De Souza, LR Evangelista, RR Ribeiro de Almeida, and RS Zola. Spontaneous striped pattern formation in thin chiral nematic liquid crystal layers. Journal of Molecular Liquids, 269:703–711, 2018.
- [35] C Chiccoli, P Pasini, F Semeria, TJ Sluckin, and C Zannoni. Monte carlo simulation of the hedgehog defect core in spin systems. Journal de Physique II, 5(3):427–436, 1995.
- [36] C Chiccoli, I Feruli, OD Lavrentovich, P Pasini, Sergij V Shiyanovskii, and C Zannoni. Topological defects in schlieren textures of biaxial and uniaxial nematics. Physical Review E, 66(3):030701, 2002.
- [37] EK Omori, GHX Masso, RL Biagio, LR Evangelista, R Teixeira de Souza, and RS Zola. Monte carlo simulations of chiral and achiral nematic droplets: thermal quenches and role of the elastic constants. Liquid Crystals, 50(7-10):1392–1405, 2023.
- [38] Renan L Biagio, Rodolfo T Souza, Luiz R Evangelista, and Rafael S Zola. Frustrated structures and pattern formation after thermal quenches in cholesteric liquid crystal droplets. Journal of Materials Chemistry C, 9(27):8623–8639, 2021.
- [39] EK Omori, RS Zola, and R Teixeira de Souza. Stable disclination lines in nematic liquid crystals confined in thin films with periodic-planar surfaces: A monte carlo study. Journal of Molecular Liquids, 342:117538, 2021.
- [40] N Metropolis. The beginning of the monte carlo method. Los Alamos National Laboratory, 1987.
- [41] W Keith Hastings. Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications. Biometrika, 1970.
- [42] J. A. Barker and R. O. Watts. Structure of water; a Monte Carlo calculation. Chem. Phys. Lett., 3:144–145, 1969.
- [43] Richard L Burden, J Douglas Faires, and Annette M Burden. Análise numérica. Cengage Learning, 2016.
- [44] Christian Grossmann, Hans-Gorg Roos, and Martin Stynes. Numerical Treatment of Partial Differential Equations: Translated and revised by Martin Stynes. Springer, 2007.

-
- [45] John Charles Butcher. Numerical methods for ordinary differential equations. John Wiley & Sons, 2016.
- [46] O. D. Lavrentovich and Y. A. Nastishin. Defects in degenerate hybrid aligned nematic liquid crystals. Europhysics Letters, 12:135–141, 1990.
- [47] C. Chiccoli, O. D. Lavrentovich, P. Pasini, and C. Zannoni. Monte Carlo simulations of stable point defects in hybrid nematic films. Phys. Rev. Lett., 79:4401–4404, 1997.
- [48] C. Chiccoli, P. Pasini, L. R. Evangelista, R. Teixeira de Souza, and C. Zannoni. Lattice spin simulations of topological defects in nematic films with hybrid surface alignments. International Journal of Modern Physics C, 22:505–516, 2011.
- [49] C. Chiccoli, P. Pasini, C. Zannoni, G. Skačej, H. Yoshida, T. Hiroshima, K. Sunami, T. Ouchi, and M. Ozaki. From point to filament defects in hybrid nematic films. Scientific Reports, 9:17941, 2019.
- [50] Cesare Chiccoli, Paolo Pasini, Luiz Roberto Evangelista, Rodolfo Teixeira de Souza, and Claudio Zannoni. Topological defects in nematic films between planar degenerate surfaces. a monte carlo study. International Journal of Modern Physics C, 33(02):2250016, 2022.
- [51] Cesare Chiccoli, Paolo Pasini, Luiz Roberto Evangelista, Gregor Skačej, Rodolfo Teixeira de Souza, and Claudio Zannoni. Elastic constants and the formation of topological defects in hybrid nematic cells: A monte carlo study. Phys. Rev. E, 102:042702, Oct 2020.
- [52] M. Buscaglia, G. Lombardo, L. Cavalli, R. Barberi, and T. Bellini. Elastic anisotropy at a glance: the optical signature of disclination lines. Soft Matter, 6:5434–5442, 2010.
- [53] Mariana Casaroto, Cesare Chiccoli, Luiz Roberto Evangelista, Paolo Pasini, Rodolfo Teixeira de Souza, Claudio Zannoni, and Rafael Soares Zola. Point and line defects in checkerboard patterned hybrid nematic films: A computer simulation investigation. Physical Review E, 110(1):014704, 2024.
- [54] D. A. Dunmur. Measurements of bulk elastic constants of nematics. In D. A. Dunmur, A. Fukuda, and G. R. Luckhurst, editors, Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics, pages 216–229. INSPEC-IEE, London, 2001.

- [55] Cesare Chiccoli, Paolo Pasini, Luiz Roberto Evangelista, Gregor Skačej, Rodolfo Teixeira de Souza, and Claudio Zannoni. Elastic constants and the formation of topological defects in hybrid nematic cells: A monte carlo study. Phys. Rev. E, 102:042702, Oct 2020.
- [56] U. Fabbri and C. Zannoni. Monte Carlo investigation of the Lebwohl–Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. Mol. Phys., 58:763–788, 1986.
- [57] G. Skačej and C. Zannoni. The nematic-isotropic transition of the lebwohl-lasher model revisited. Philosophical Transactions Roy. Soc. A, 379:20200117, 2021.
- [58] E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, and F. Semeria. Computer simulations of nematic droplets with bipolar boundary conditions. Phys. Rev. E, 50:2929–2939, Oct 1994.
- [59] R. S. Zola, L. R. Evangelista, Y.-C Yang, and D.-K. Yang. Surface induced phase separation and pattern formation at the isotropic interface in chiral nematic liquid crystals. Phys. Rev. Lett., 110:057801, Jan 2013.
- [60] Darius Subacius, Philip J Bos, and OD Lavrentovich. Switchable diffractive cholesteric gratings. Applied physics letters, 71(10):1350–1352, 1997.
- [61] Rienk Eelkema, Michael M Pollard, Nathalie Katsonis, Javier Vicario, Dirk J Broer, and Ben L Feringa. Rotational reorganization of doped cholesteric liquid crystalline films. Journal of the American Chemical Society, 128(44):14397–14407, 2006.
- [62] Nelson Rei Bernardino, Maria Carolina Figueirinhas Pereira, Nuno Miguel Silvestre, and Margarida Maria Telo da Gama. Structure of the cholesteric–isotropic interface. Soft matter, 10(47):9399–9402, 2014.
- [63] Louise Catherine Head. Topological and activity-induced constraints in nematic liquid crystals. PhD thesis, The University of Edinburgh, Edimburgo, Reino Unido, Fevereiro 2024.
- [64] John Toner, Yuhai Tu, and Sriram Ramaswamy. Hydrodynamics and phases of flocks. Annals of Physics, 318(1):170–244, 2005.
- [65] M Cristina Marchetti, Jean-François Joanny, Sriram Ramaswamy, Tanniemola B Liverpool, Jacques Prost, Madan Rao, and R Aditi Simha. Hydrodynamics of soft active matter. Reviews of modern physics, 85(3):1143–1189, 2013.

-
- [66] R Kemkemer, V Teichgräber, S Schrank-Kaufmann, D Kaufmann, and H Gruler. Nematic order-disorder state transition in a liquid crystal analogue formed by oriented and migrating amoeboid cells. The European Physical Journal E, 3(2):101–110, 2000.
- [67] Brandon Klein, Alejandro J Soto Franco, Md Mainul Hasan Sabbir, Matthew J Deutsch, Ross Kliegman, Robin LB Selinger, Kevin A Mitchell, and Daniel A Beller. Spontaneous optimal mixing via defect-vortex coupling in confined active nematics. arXiv preprint arXiv:2503.10880, 2025.
- [68] Ricard Alert, Jaume Casademunt, and Jean-François Joanny. Active turbulence. Annual Review of Condensed Matter Physics, 13(1):143–170, 2022.
- [69] Lorena A. Barba and Gilbert F. Forsyth. Cfd python: Step 10 – 2d navier-stokes equations, 2018. Acesso em: 03-11-2024.
- [70] Tim Sanchez, Daniel T.N. Chen, Stephen J. DeCamp, Michael Heymann, and Zvonimir Dogic. Spontaneous motion in hierarchically assembled active matter. Nature, 491:431–434, 2012.
- [71] Luca Giomi. Geometry and topology of turbulence in active nematics. Phys. Rev. X, 5:031003, 2015.
- [72] François Gallaire and P.-T. Brun. Fluid dynamic instabilities: theory and application to pattern forming in complex media. Philos. Trans. R. Soc. A, 375(2093):20160155, 2017.
- [73] Nitin Kumar, Rui Zhang, Steven A. Redford, Juan J. de Pablo, and Margaret L. Gardel. Catapulting of topological defects through elasticity bands in active nematics. Soft Matter, 18:5271–5281, 2022.
- [74] J.-L. Thiffeault and M. D. Finn. Topology, braids and mixing in fluids. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 364:3251–3266, 2006.
- [75] A. J. Tan, E. Roberts, S. A. Smith, U. A. Olvera, J. Arteaga, S. Fortini, K. A. Mitchell, and L. S. Hirst. Topological chaos in active nematics. Nature Physics, 15:1033–1039, 2019.
- [76] E. Roberts, S. Sindi, S. A. Smith, and K. A. Mitchell. Topological chaos and defect dynamics in active nematics. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science, 29:053108, 2019.

- [77] J.-L. Thiffeault. Measuring topological chaos. Physical Review Letters, 94:084502, 2005.
- [78] T. N. Shendruk, A. Doostmohammadi, K. Thijssen, and J. M. Yeomans. Dancing disclinations in confined active nematics. Soft Matter, 13:3853, 2017.
- [79] Matthew L Blow, Sumesh P Thampi, and Julia M Yeomans. Biphasic, lyotropic, active nematics. Physical review letters, 113(24):248303, 2014.
- [80] John W. Cahn and John E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. Journal of Chemical Physics, 28(2):258–267, 1958.
- [81] L. R. Evangelista. Special Topics on Complex Fluids(II): ELASTIC THEORY, ADSORPTION PHENOMENA, AND DIFFUSION PROBLEMS(with applications to Liquid Crystals). Univesidade Estadual de Maringá, 2017.

Apêndice A

Energia Livre de Frank-Oseen

Este apêndice tem por finalidade detalhar os cálculos da teoria elástica de Frank-Oseen discutidos na Secção 1.3.

Vamos definir que as deformações espaciais no sistema são da forma [81]:

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \neq 0. \quad (\text{A.1})$$

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

Fazendo um análogo com a energia elástica presente nos sistemas mecânicos e pequenas variações espaciais no diretor, se comparado às dimensões moleculares, expandimos a densidade de energia em uma série de potência para obter¹,

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

em que,

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad (\text{A.3})$$

$$K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0. \quad (\text{A.4})$$

O índice 0 indica que a derivada foi tomada em relação ao estado de referência do sistema que pode ser tomada nula, $\mathcal{F}_0 = 0$. Além disso, como discutido na Secção 1.3, devido à simetria do sistema, $L_{ij} = 0$ para CLs não quirais.

Podemos decompor o tensor K_{ijkl} de forma mais geral em termos das Deltas de Kronecker

¹Aqui novamente utilizamos a notação de Einstein na qual índices repetidos estão somados de 1 à 3.

[81],

$$\begin{aligned}
 K_{ijkl} = & k_1 n_i n_j n_k n_l + k'_2 n_i n_j \delta_{kl} + k''_2 n_k n_l \delta_{ij} + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + k'_4 n_i n_l \delta_{jk} \\
 & + k''_4 n_j n_k \delta_{kl} + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}.
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

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

$$\begin{aligned}
 K_{ijkl} = & k_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{kl}) \\
 & + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}.
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Pela regra do produto de derivadas, podemos escrever que:

$$\partial_j (n_i n_i) = n_i \partial_j n_i + n_i \partial_j n_i = 2 n_i \partial_j n_i, \tag{A.7}$$

logo,

$$n_i n_{i,j} = \frac{\partial_j (n_i n_i)}{2}. \tag{A.8}$$

O vetor diretor possui norma unitária e constante, $(\vec{n} \cdot \vec{n}) = n_i n_i = 1$, fazendo com que sua derivada seja nula e consequentemente $n_i n_{i,j} = 0$.

Ao substituírmos (A.6) em (A.2) podemos observar que $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 0$ são nulos devido a simetria de rotação das moléculas.

Do cálculo tensorial sabemos que,

$$\begin{cases}
 k_5 n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = k_5 (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \\
 k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = k_6 (\nabla \cdot \vec{n})^2 \\
 k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = k_7 n_{k,j} n_{k,j} \\
 k_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = k_8 n_{l,j} n_{j,l}.
 \end{cases} \tag{A.9}$$

Podemos então escrever o segundo termo da energia como,

$$\mathcal{F}_{el} = \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} [k_5 (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 + k_6 (\nabla \cdot \vec{n})^2 + k_7 n_{k,j} n_{k,j} + k_8 n_{l,j} n_{j,l}] \tag{A.10}$$

Mas, podemos escrever também [81],

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

Assim, a equação (A.10) fica

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{el} = \frac{1}{2}(k_6 + k_7 + k_8)(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}k_7[\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2}(k_5 + k_7)[\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2 \\ - \frac{1}{2}(k_7 + k_8)\nabla \cdot [\vec{n}(\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

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

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{Frank} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2 \\ - \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\nabla \cdot [\vec{n}(\nabla \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Essa é a densidade de energia livre de Frank para um cristal líquido não quiral que surge devido às deformações mecânicas no sistema.