

Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Física



Tese de Doutorado

**Estudos numéricos da formação  
e dinâmica de defeitos topológicos  
em cristais líquidos nemáticos**

Breno Ferraz de Oliveira

João Pessoa, fevereiro de 2012

Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Física



Tese de Doutorado

# Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos

Breno Ferraz de Oliveira

Tese submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, sob orientação do professor Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

João Pessoa, fevereiro de 2012

O48e Oliveira, Breno Ferraz de.  
Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos / Breno Ferraz de Oliveira.-- João Pessoa, 2012.  
124f. : il.  
Orientador: Fernando Jorge Sampaio Moraes  
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN  
1. Física. 2. Cristais líquidos nemáticos. 3. Defeitos topológicos. 4. Dinâmica de coalescência. 5. Estudos numéricos.

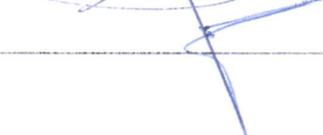
UFPB/BC

CDU: 53(043)

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de  
**Doutorado** do aluno **Breno Ferraz de  
Oliveira**, candidato ao Título de Doutor em  
Física na Área de Concentração Física da  
Matéria Condensada.

1 Aos dois dias do mês de março do ano de dois mil e doze, às 10:00, na sala de reuniões  
2 do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade  
3 Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para  
4 examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria  
5 Condensada, o Sr. **Breno Ferraz de Oliveira**. A comissão examinadora foi composta  
6 pelos professores doutores: *Fernando Jorge Sampaio Moraes* (UFPB), orientador e  
7 presidente da banca examinadora, *Claudio Benedito da Silva Furtado* (UFPB),  
8 *Alexandre da Silva Rosas* (UFPB), *Luiz Roberto Evangelista* (UEM) e *Antonio Martins*  
9 *Figueiredo Neto* (USP). Dando início aos trabalhos, o Prof. *Fernando Jorge Sampaio*  
10 *Moraes* comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra ao  
11 candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese  
12 intitulado “*Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em*  
13 *cristais líquidos nemáticos*”. Concluída a exposição, o candidato foi argüido pela Banca  
14 Examinadora que emitiu o seguinte parecer: “**aprovado com distinção**”. Assim sendo,  
15 deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em  
16 Física na forma da lei. E para constar, eu, Danilo Wilson Lemos Menezes, servindo de  
17 Secretário, lavrei a presente ata que vai assinada por mim mesmo e pelos membros da  
18 Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **02 de março de 2012**.

19

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes <i>Orientador - UFPB</i>	
Prof. Dr. Claudio Benedito da Silva Furtado <i>UFPB</i>	
Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas <i>UFPB</i>	
Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista <i>UEM</i>	
Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto <i>USP</i>	
Danilo Wilson Lemos Menezés <i>Secretário</i>	

20

*Este é um trabalho com  
alguns valores próprios*  
 $\det [Q_{ij} - \lambda \mathbb{I}] = 0.$

# Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	viii
Agradecimentos	ix
Resumo	x
Abstract	xi
Introdução	1
<b>1 Cristais Líquidos</b>	<b>3</b>
1.1 Cristais líquidos termotrópicos . . . . .	4
1.2 Cristais líquidos liotrópicos . . . . .	7
1.3 Propagação da luz em um meio anisotrópico . . . . .	9
<b>2 Ordem e energia da fase nemática</b>	<b>15</b>
2.1 Parâmetro de ordem escalar uniaxial . . . . .	15
2.2 Parâmetro de ordem escalar biaxial . . . . .	16
2.3 Parâmetro de ordem tensorial . . . . .	17
2.4 Transição da fase isotrópica para nemática uniaxial (Iso-Nem) . . . . .	19
2.5 Densidade de energia elástica de um cristal líquido nemático . . . . .	23
2.6 Densidade de energia de ancoramento . . . . .	25
2.7 Efeitos de um campo elétrico externo em um cristal líquido nemático . . . . .	26
<b>3 Dinâmica do parâmetro de ordem tensorial</b>	<b>30</b>
3.1 Minimização da energia de um cristal líquido nemático . . . . .	30
3.2 Defeitos topológicos . . . . .	31
3.3 Comprimento característico . . . . .	39
3.4 Equação de Beris-Edwards . . . . .	40
3.5 Função de correlação e fator de estrutura . . . . .	42
<b>4 Resultados</b>	<b>46</b>
4.1 Testando o programa LICRA . . . . .	47
4.2 Dinâmica bidimensional . . . . .	52
4.3 Dinâmica tridimensional . . . . .	61
4.4 Aplicação de um campo elétrico externo . . . . .	63
4.5 Mudança no sinal da carga topológica por meio da aplicação de um campo elétrico . . . . .	69

<b>Conclusões</b>	<b>74</b>
<b>Apêndices</b>	<b>76</b>
<b>A Equação de Fresnel</b>	<b>76</b>
<b>B Equação da dinâmica de orientação do diretor</b>	<b>79</b>
<b>C LICRA</b>	<b>83</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>102</b>

# Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da ordem molecular de uma fase sólida cristalina, líquida cristalina nemática e líquida isotrópica. . . . .	3
1.2	Exemplos de moléculas típicas de cristais líquidos termotrópicos. R podem ser cadeias alifáticas rígidas ou flexíveis. . . . .	4
1.3	Organização de moléculas com formato de um cilindro (a) e de um disco (b) na fase nemática calamítica e discótica, respectivamente. Em (c) temos a representação da fase nemática biaxial. Representação da fase nemática quiral pode ser vista em (d). Note que, devido ao fato de $\vec{n} = -\vec{n}$ , um passo da estrutura helicoidal corresponde na verdade a meio passo. . . . .	5
1.4	Representação das fases (a) esmética A e (b) esmética C. . . . .	6
1.5	Representação da fase colunar. . . . .	6
1.6	Perspectiva de um cilindro formado por moléculas com dupla torção. Note que as moléculas mais externas possuem uma inclinação de $45^\circ$ em relação ao eixo do cilindro e reduzem este ângulo a zero no centro do cilindro. . . . .	7
1.7	Estrutura molecular do estearato de sódio (sabão). Uma típica molécula anfifílica. . . . .	7
1.8	Representação esquemática da fase lamelar. A camada de solvente polar é muito menor que a bicamada do surfactante [3]. . . . .	8
1.9	A figura mostra uma representação da fase hexagonal vista de cima. . . . .	8
1.10	Modelo da configuração das moléculas anfifílicas em uma fase esponja. . . . .	8
1.11	Frente da onda ordinária e extraordinária propagando-se em um material birrefringente uniaxial negativo. No caso de um material uniaxial positivo, teríamos a elipse contida no círculo. Há dois pontos ( $A$ , $B$ ) onde estas superfícies tocam-se e o eixo que conecta esses dois pontos é definido como o eixo óptico. . . . .	10
1.12	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 $d$ entre eles e projeção de todo este sistema no plano $x - y$ . Note que $\beta$ é o ângulo que o diretor faz com o eixo do polarizador. . . . .	12
1.13	Foto de uma gota do cristal líquido 5CB na transição isotrópica-nemática obtida por meio da técnica experimental de microscopia óptica de luz polarizada. Esta imagem também é conhecida como textura <i>Schlieren</i> , que em alemão significa riscas e foi obtida no laboratório de fluidos complexos da Universidade Estadual de Maringá. O tamanho da imagem é de $520 \times 390 \mu\text{m}^2$ . . . . .	13
2.1	As figuras apresentam mesma direção orientacional, contudo diferentes graus de ordenamento. Podemos observar que a figura (a) possui uma menor dispersão da média, definida pelo diretor, do que a figura (b). . . . .	15
2.2	Relação entre o eixo principal da molécula e os versores, $\vec{n}$ , $\vec{l}$ também conhecidos como diretor e co-diretor, respectivamente. . . . .	17

2.3	Densidade de energia livre em função do parâmetro de ordem escalar uniaxial, $S$ , para diferentes temperaturas. O gráfico interno é uma ampliação que mostra um mínimo quando $T > T_c$ e dois mínimos em $S$ quando $T = T_c$ . Os parâmetros utilizados neste gráfico são do MBBA [63]: $a = 8,67 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ , $B = -2,12 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ e $C = 1,74 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ . . . . .	21
2.4	Três possíveis tipos de deformações ocorrendo em um cristal líquido nemático. . . . .	23
2.5	Diagrama esquemático mostrando as componentes do campo elétrico paralela e perpendicular ao diretor. Note que $E_{  } = (\vec{E} \cdot \vec{n})$ e $E_{\perp} =  \vec{E} - (\vec{E} \cdot \vec{n})\vec{n} $ . . . . .	27
2.6	Em (a) é mostrada a configuração de um grupo de moléculas com anisotropia dielétrica positiva na presença de um campo elétrico externo. Em (b) temos a representação molecular do 5CB, que possui anisotropia dielétrica positiva. . . . .	28
2.7	Em (a) é mostrada a configuração de um grupo de moléculas com anisotropia dielétrica negativa na presença de um campo elétrico externo. Em (b) temos a representação molecular do PAA, que possui a anisotropia dielétrica negativa. . . . .	28
3.1	Similar à figura 1.13, embora neste caso a foto tenha sido obtida no início da transição da fase isotrópica para fase nemática. Note que é possível observar os domínios nemáticos formados nesta transição. Esta foto também foi obtida no laboratório de fluidos complexos da Universidade Estadual de Maringá. O tamanho da imagem é de $520 \times 390 \mu\text{m}^2$ . . . . .	31
3.2	Especificação das coordenadas da configuração do diretor ao redor de uma desclinação. . . . .	32
3.3	Possíveis configurações do diretor nas proximidades de uma desclinação. . . . .	34
3.4	Na impressão digital é possível ver um defeito $m = -1/2$ na parte inferior e um defeito $m = 1/2$ para parte superior. . . . .	35
3.5	Configuração do diretor em torno de um defeito do tipo torção com diferentes $m$ . Note que o tamanho do segmento azul está diretamente relacionado com a projeção do diretor no plano $x - y$ . . . . .	36
3.6	Três possíveis configurações do diretor com ancoramento homeotrópico dentro de uma gota nemática. . . . .	39
4.1	O perfil de $S$ junto com a projeção do diretor no plano $x - y$ é mostrado na figura (a). Na figura (b) é mostrado os valores de $P$ em cada ponto da rede e a projeção do co-diretor. Ambas as figuras para um defeito com $m = +1/2$ . Note que no núcleo do defeito existe uma redução no parâmetro de ordem $S$ enquanto o parâmetro de ordem $P$ deixa de ser nulo. . . . .	47
4.2	O perfil do grau de ordenamento uniaxial está exposto na figura (a) junto com a projeção do diretor. A figura (b) mostra o perfil do grau de ordenamento biaxial junto com a projeção do co-diretor. Ambas as figuras para um defeito com $m = +1/2$ . . . . .	48
4.3	Na figura (a) são mostrados os autovalores da matriz $Q_{ij}$ ao longo de uma linha que passa pelo defeito. Na figura (b) são mostrados os graus de ordenamento uniaxial e biaxial ao longo da mesma linha. Ambas as figuras para um defeito com $m = +1/2$ . . . . .	48
4.4	Analogamente à figura 4.1, a figura (a) mostra a projeção do diretor sobre o perfil do parâmetro de ordem $S$ . Na figura (b) os valores do parâmetro de ordem $P$ são mostrados em cada ponto da rede junto com a projeção do co-diretor. Ambas as figuras para um defeito com $m = +1/2$ . . . . .	49

4.5	Autovalores da matriz $Q_{ij}$ ao longo de um corte que passa pelo centro dos dois defeitos com $m = +1/2$ . . . . .	49
4.6	Perfis dos parâmetros de ordem escalares uniaxial (a) e biaxial (b), juntamente com as projeções do diretor e co-diretor, respectivamente, para uma desclinação com $m = +1$ e $T = 310,5\text{K}$ . . . . .	50
4.7	Grau de ordenamento uniaxial (a) e biaxial (b) em cada ponto da rede, bem como as projeções do diretor e co-diretor, respectivamente, para uma desclinação com $m = +1$ e $T = 310,5\text{K}$ . . . . .	51
4.8	A figura (a) mostra os autovalores da matriz $Q_{ij}$ ao longo de uma linha que passa pelo centro de uma desclinação com $m = +1$ . Os graus de ordenamento uniaxial e biaxial são mostrados na figura (b) na mesma linha. . . . .	51
4.9	A cor vermelha representa regiões onde o parâmetro de ordem $S = 0,3$ . A figura (a) é um defeito do tipo anel confinado em uma esfera de raio $R = 60\text{nm}$ . A figura (b) é um defeito com núcleo isotrópico confinado em uma esfera de raio $R = 25\text{nm}$ . Em ambos os casos o diretor possui uma configuração radial. . . . .	52
4.10	Nesta sequência temporal de imagens é mostrado o valor do $\text{sen}^2(2\beta)$ em cada ponto da rede, onde $\beta$ é o ângulo que o diretor forma com o eixo do polarizador que, neste caso, coincide com o eixo horizontal. . . . .	53
4.11	O perfil do parâmetro de ordem $S$ junto à projeção do diretor no plano da simulação é mostrado na figura (a). Na figura (b), o valor do parâmetro de ordem $P$ é mostrado em cada ponto da rede junto à projeção do co-diretor. . . . .	54
4.12	As duas figuras (a) e (b) mostram a intensidade de luz que atravessa uma camada de cristal líquido entre dois polarizadores. As figuras (c) e (d) mostram o valor do parâmetro de ordem $S$ e a projeção do diretor no plano da rede. As figuras (a) e (c) foram obtidas em $t = 8,5$ e as imagens (b) e (d) foram obtidas em $t = 17$ . . . . .	55
4.13	A intensidade de luz que atravessa dois polarizadores cruzados com uma camada de cristal líquido 5CB entre eles é mostrada na figura (a). Na figura (b) também é mostrada a intensidade de luz, embora neste caso um dos polarizadores tenha sido rotacionado em um ângulo de $40^\circ$ no sentido horário. Os valores dos parâmetros de ordem escalares $S$ e $P$ , em conjunto com as projeções do diretor e co-diretor, são mostrados nas figuras (c) e (d), respectivamente. Todas as imagens foram obtidas em $t = 20$ . . . . .	56
4.14	O gráfico (a) mostra a evolução da escala do comprimento característico ao quadrado para 100 diferentes condições iniciais aleatórias. Já o gráfico (b) corresponde a média aritmética destes comprimentos. Note que, a fim mostrar o comportamento linear de $L^2$ em função do tempo, calculamos o valor médio de $L^2$ . Os parâmetros utilizados foram do 5CB com $\Delta = 1,0\text{nm}$ , $\Gamma = 1,0$ e o diretor preso no plano de uma rede de $256 \times 256$ . . . . .	57
4.15	Aqui é mostrado o perfil do parâmetro de ordem escalar uniaxial em cada ponto da rede. Nesta figura foi utilizado $\Delta = 10\text{nm}$ , que corresponde a um $\Delta$ dez vezes maior que o utilizado na figura 4.13c. Note a redução na amplitude do parâmetro de ordem $S$ . . . . .	58
4.16	A evolução da escala do comprimento característico e o ajuste linear são mostrados em escala logarítmica no gráfico (a). O gráfico (b) mostra o colapso do fator de estrutura escalado pela função $g(kL) = S(k, t)/L^2$ . A linha pontilhada tem inclinação $-4$ e foi desenhada para demonstrar a validade da lei de Porod. Note que o tempo é dado em porcentagem do número de interações total. . . . .	60

4.17	Similar a figura 4.16 só que neste caso o diretor estava restrito ao plano da rede e a temperatura do sistema era $T^* = 34, 2^\circ\text{C}$ . . . . .	60
4.18	A cor vermelha indica regiões em que $S = 0, 34$ ( $S_{\text{eq}} = 0, 58$ ), ou o núcleo das desclinações semi-inteiras. A seta azul (ou que aponta para o final da página, no caso de uma versão em preto e branco) denota um processo de intercomutação. O colapso de um laço é indicado pela seta verde. . . . .	62
4.19	A figura da (a) mostra a evolução da escala do comprimento característico e o ajuste linear em escala logarítmica. O fator de estrutura escalado pela função $g(kL) = S(k, t)/L^3$ é mostrado na figura (b). A linha pontilhada, que tem inclinação $-5$ , serve como guia para verificar a validade da lei de Porod. . . . .	62
4.20	Similar à figura 4.13a, mas após a aplicação de um pulso de campo elétrico na direção perpendicular ao plano da simulação. Note que, como a anisotropia dielétrica é maior que zero ( $\Delta\epsilon > 0$ ), somente defeitos inteiros com escape para a terceira dimensão permanecem na rede. . . . .	64
4.21	Semelhante às figuras 4.10c e 4.11a, mas demonstrando resultados obtidos após a aplicação de um pulso de campo elétrico na direção perpendicular ao plano da rede. Como a anisotropia dielétrica do MBBA é negativa, o diretor é obrigado a permanecer no plano e somente desclinações semi-inteiras são observadas. . . . .	64
4.22	Os valores do parâmetro de ordem $S$ e da projeção do diretor no plano da simulação são mostrados nesta figura. Após a aplicação de um pulso de campo elétrico no eixo horizontal, observamos a presença apenas de desclinações do tipo torção. . . . .	65
4.23	Evolução da escala do comprimento característico sem e com campo elétrico aplicado nos cristais líquidos 5CB (a) e MBBA (b). Intercalamos os pontos correspondentes para melhorar a visualização. . . . .	66
4.24	Evolução dos parâmetros de ordem escalares no caso em que um pulso de campo elétrico perpendicular ao plano da simulação é aplicado no cristal líquido 5CB, onde inicialmente o diretor se encontra perfeitamente alinhado com o eixo perpendicular ao plano da rede. . . . .	66
4.25	A aplicação de um campo elétrico perpendicular a uma camada de cristal líquido 5CB, em que o diretor se encontra inicialmente alinhado com um eixo pertencente ao plano desta camada, altera os parâmetros de ordem escalares e os graus de ordenamento uniaxiais e biaxiais. A evolução destes parâmetros de ordem e os graus de alinhamento são mostrados nas figuras (a) e (b), respectivamente. . . . .	67
4.26	Evolução dos parâmetros de ordem escalares (a) e graus de ordenamento (b) quando um pulso de campo elétrico é aplicado em uma camada do cristal líquido MBBA com o diretor inicialmente alinhado com o plano da rede. . . . .	67
4.27	Semelhante à figura 4.26a, exceto que aqui a condição inicial do diretor é planar ( $n_x = 1$ ). . . . .	68
4.28	Na figura (a) e (b) são mostrados, respectivamente, os valores dos parâmetros de ordem $S$ em cada ponto da rede nos tempos correspondentes ao máximo e mínimo de $S$ na figura 4.27a. . . . .	69
4.29	Sequência temporal que mostra os valores dos parâmetros de ordem escalar uniaxial e a projeção do diretor no plano da rede. Note que por meio da aplicação do campo elétrico a carga topológica dos defeitos é invertida e este processo de inversão é intermediado por defeitos do tipo torção. . . . .	70
4.30	A figura mostra o valor de $\text{sen}^2(2\beta)$ em cada ponto da rede antes e após a aplicação do campo elétrico. . . . .	71

4.31	Evolução da escala do comprimento característico, $L(t)$ , das simulações $\mathcal{A}$ , $\mathcal{B}$ e $\mathcal{C}$ . Como as curvas das simulações $\mathcal{A}$ e $\mathcal{C}$ são muito semelhantes, optamos por intercalar os pontos correspondentes para melhorar a visualização. . . . .	72
4.32	Densidade de energia total referente à simulação $\mathcal{A}$ em $t = 50$ onde a escala da energia é dada em $10^3 \text{J/m}^3$ . A imagem correspondente da simulação $\mathcal{C}$ é idêntica. Note que a densidade de energia negativa refere-se ao fato de que a densidade de energia da fase nemática é menor que a da fase isotrópica (veja equação (2.7)). . .	73
4.33	Os valores do parâmetro de ordem $S$ são mostrados em cada ponto da rede. O parâmetro $A$ , usado para produzir uma transição de fase espacial Iso-Nem-Iso ao longo do eixo $z$ , varia linearmente com $z$ entre a primeira camada $z = 0$ (onde $A = 1$ ) e $z = 8$ (onde $A = -1$ ). Uma variação simétrica de $A$ também foi realizada entre as camadas $z = 24$ (onde $A = -1$ ) e a última camada $z = 32$ (onde $A = 1$ ). Entre as camadas $z = 8$ e $z = 24$ a fase nemática foi obtida com $A = -1$ . . . . .	73

# Lista de Tabelas

3.1	Relação entre os domínios da função $f(x_l)$ e sua transformada de Fourier rápida $g(k_j)$ . . . . .	44
4.1	Parâmetros dos cristais líquidos MBBA (4-methoxybenzylidene-4-butylanaline) e 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl). . . . .	46
4.2	Comparação entre os expoentes $\alpha$ obtidos pelo ajuste dos dados de uma média de 100 condições iniciais de uma rede de $256 \times 256$ utilizando a lei de potências, $L(t) \propto t^\alpha$ . Em todas as simulações a orientação do diretor está restrita ao plano da rede, isto é, $n_z = 0$ . Os valores de $\alpha$ sombreados são os mais próximos do valor teórico $1/2$ . . . . .	59
4.3	Semelhante à tabela 4.2, porém com permissão ao diretor de apontar para fora do plano da rede. . . . .	59
4.4	Comparação entre os valores do expoente $\alpha$ para redes de diferentes tamanhos. Nos três casos utilizamos $\Delta = 1,0\text{nm}$ e permitimos ao diretor apontar para fora do plano da rede. . . . .	59

# Agradecimentos

Meu sinceros agradecimentos ao prof. Fernando Moraes pelas oportunidades, orientação, recepção em João Pessoa e confiança no meu trabalho.

Também expresso minha gratidão ao prof. Pedro Avelino pela orientação, atenção, receptividade e amizade que foram de grande importância para minha formação durante meu doutorado sanduíche na Universidade do Porto.

À profa. Joana de Oliveira pela orientação, incentivo e amizade tanto em Portugal quanto no Brasil.

Ao prof. Cleverton Filgueiras pela oportunidade de realização de trabalhos em conjunto que em muito enriqueceram meu conhecimento.

Ao Mykola Tasinkevych, Fernando Freire, Josinaldo Menezes e Rafael Zola pelo envio de referências que, aliadas a discussões, ajudaram a entender melhor o universo dos cristais líquidos. Aos três últimos também agradeço pela amizade.

Ao prof. Miguel Sousa Costa, presidente do Centro de Física do Porto, pela receptividade e todo auxílio dado durante meu estágio no Porto.

Ao João Viana Lopes, Miguel Costa e Miguel Zilhão, do Centro de Física do Porto, pelas preciosas dicas computacionais e pela cordialidade.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação da Universidade Federal da Paraíba, Alesandro Ferreira, Alexander Gomez, Claudio Farias, Dibartolomei de Lima, Dorílson Cambuí, Farinaldo Queiroz, Italo Pinto, Jannaíra Bueno, Jilvan Lemos, José Jamilton Rodrigues, Lúcio da Silva, Marco Aurélio Cruz, Mirleide Dantas e Wellington Caetano.

Ao Marcelo de Andrade, Marcio Anicete, Paulo Willian Sarvezuk e Renato Fukui, pela amizade e apoio na conquista de mais esta etapa.

À turma do +4 Camila Nadine, Daniel Floquet e José Bauer por tornarem minha estadia no Porto mais agradável.

Ao Felipe Paccetti, prof. João Lopes, João Rodrigues, prof. Luis Martelo, Manuel Donaire e Valeriy Brazhnyy pela receptividade no Centro de Física do Porto.

À profa. Alice Iramina, profa. Hatsumi Mukai, prof. Paulo Ricardo Fernandes e prof. Renato Nery, da Universidade Estadual de Maringá, que me acompanharam e apoiaram desde de o início da minha carreira acadêmica.

Ao secretário Danilo Menezes por sua presteza e eficiência, ao impoluto senhor Mariano da Silva pelos momentos de descontração e a todos os funcionários e professores do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba.

À Capes, INCT-FCx e NANOBIOTEC pelo suporte financeiro e ao Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba pela oportunidade que me foi dada.

E por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer minha família pelo apoio contínuo. Em especial meus pais Nelson de Oliveira e Elizabeth de Oliveira, irmãos e minha esposa Janaina Camargo pelo carinho, paciência e dedicação ao longo desta jornada.

# Resumo

Neste trabalho estudamos numericamente a formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos. Nosso estudo é baseado no modelo de Ginzburg-Landau, o qual descreve a evolução da ordem orientacional de um cristal líquido em termos de um tensor de segunda ordem simétrico e com traço nulo. Este modelo fenomenológico permite estudar a fase nemática em escalas que vão de poucos nanômetros até poucos micrômetros (escala mesoscópica). Para tal estudo numérico, desenvolvemos um programa de computador que denominamos de LICRA (*Liquid CRystal Algorithm*). Este programa combina o algoritmo de diferença finita para calcular derivadas espaciais com a integração temporal de Runge-Kutta para resolver a equação de relaxação da nematodinâmica, sem a presença de flutuações térmicas e fluxos hidrodinâmicos.

Usando este programa de computador investigamos a dinâmica de coalescência em duas e três dimensões em um cristal líquido nemático uniaxial. Tanto o fator de estrutura quando a escala de comprimento característico foram calculadas no tempo. Espera-se que esta escala cresça como uma lei de potências do tempo,  $L \propto t^\alpha$ , onde, a partir de uma análise dimensional,  $\alpha = 1/2$ . Encontramos os valores de  $\alpha = 0,45 \pm 0,01$  em duas dimensões e  $\alpha = 0,350 \pm 0,003$  em três dimensões. Além disso, em todos os casos verificamos que a lei de Porod é satisfeita para número de ondas  $k$  de grandes valores.

Utilizando LICRA, investigamos também a dinâmica de coalescência de cristais líquidos nemáticos em duas dimensões submetidos a um campo elétrico externo. Consideramos a anisotropia dielétrica positiva e negativa e duas diferentes possibilidades de orientação do campo elétrico: paralelo e perpendicular ao plano da rede bidimensional. Determinamos os efeitos de um pulso de campo elétrico na evolução da escala do comprimento característico e as alterações nas texturas dos cristais líquidos. Em particular, mostramos que os diferentes tipos de defeitos que são produzidos após o campo elétrico ser aplicado dependem da orientação do campo elétrico e do sinal da anisotropia dielétrica.

Finalmente, apresentamos os efeitos da rotação de um campo elétrico externo na dinâmica de uma rede de defeitos semi-inteiros em cristais líquidos nemáticos em duas e três dimensões com anisotropia dielétrica negativa. Mostramos que, girando o campo elétrico por um ângulo  $\pi$  ao redor de um eixo pertencente a plano da rede, ocorre uma transformação contínua de todas as desclinações semi-inteiras da rede em desclinações com sinal oposto. Esta transformação é intermediada por desclinações do tipo torção. Além disso, determinamos a evolução da escala de comprimento característico quantificando o impacto do campo elétrico externo na dinâmica de coalescimento da rede.

**Palavras chave:** cristais líquidos nemáticos, defeitos topológicos, dinâmica de coalescência, escala do comprimento característico, estudos numéricos.

# Abstract

In this work we study numerically the generation and dynamics of topological defects in nematic liquid crystals. Our study is based on a Ginzburg-Landau model describing the evolution of the orientational order of a liquid crystal in terms of a symmetric, traceless, second-rank tensor. This phenomenological model allows studies of nematic phases at scales ranging from few nanometers to few micrometers (mesoscopic scale). Within this framework we developed a software named LICRA (Liquid CRystal Algorithm) that combines standard finite difference algorithm for the spatial derivatives with a Runge-Kutta temporal integration to solve the relaxational equations of nematodynamics without thermal fluctuations and hydrodynamic flow.

Using this software we investigate the coarsening dynamics of defects of two- and three-dimensional uniaxial nematic liquid crystals. The time dependences of the structure factor and characteristic length scale were computed. The characteristic length scale is expected to grow as a power law in time,  $L \propto t^\alpha$ . From dimensional analysis  $\alpha = 1/2$  and we found  $\alpha = 0,45 \pm 0,01$  in two-dimensions and  $\alpha = 0,350 \pm 0,003$  in three-dimensions. Furthermore, in all cases Porod's law is satisfied for large values of wave number  $k$ .

We also investigate, using LICRA, the coarsening dynamics of liquid crystal textures in a two-dimensional nematic under applied electric fields. We consider both positive and negative dielectric anisotropies and two different possibilities for the orientation of the electric field parallel and perpendicular to the two-dimensional lattice. We determine the effect of an applied electric field pulse on the evolution of the characteristic length scale and other properties of the liquid crystal texture network. In particular, we show that different types of defects are produced after the electric field is switched on, depending on the orientation of the electric field and the sign of the dielectric anisotropy.

Finally, we present the effect of the rotation of an external electric field on the dynamics of half-integer disclination networks in two and three dimensional nematic liquid crystals with a negative dielectric anisotropy. We show that a rotation of  $\pi$  of the electric field around an axis of the liquid crystal plane continuously transforms all half-integer disclinations of the network into disclinations of opposite sign via twist disclinations. We also determine the evolution of the characteristic length scale, thus quantifying the impact of the external electric field on the coarsening of the defect network.

**Keywords:** nematic liquid crystals, topological defects, coarsening dynamics, characteristic length scale, numerical approach.

# Introdução

Cristal líquido nemático é um estado que substâncias orgânicas podem assumir, cuja principal característica são fluidez e ordem orientacional de longo alcance. Tal sistema frequentemente apresenta irregularidades singulares no seu estado de ordenamento que são conhecidos como defeitos topológicos. A presença destes defeitos impede que o cristal líquido esteja no seu estado de menor energia.

A formação desses defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos pode ocorrer quando a simetria da fase isotrópica é quebrada em uma transição de fase isotrópica-nemática, ou como uma resposta topológica imposta pelas condições de contorno [1]. Entretanto, defeitos topológicos não são exclusividade de cristais líquidos nemáticos, pois estão presentes também em outras mesofases [2,3] e em uma variedade de outros sistemas de matéria condensada, como hélio superfluido [4–7] e grafeno [8–10].

Alguns modelos cosmológicos do universo primordial também apresentam defeitos topológicos provenientes de transições de fase ocorridas nos instantes iniciais do universo [11–16]. Como as propriedades físicas associadas à topologia são independentes do tipo de sistema físico [17], os cristais líquidos têm se tornado um excelente laboratório para o estudo destes modelos cosmológicos. Esta analogia entre defeitos topológicos em cristais líquidos e defeitos no cosmos vai desde os mecanismos da sua formação [17–19] à maneira como a luz se propaga em sua vizinhança [20–23].

Do ponto de vista industrial, defeitos topológicos são um problema para mostradores de cristais líquidos (LCDs) pois espalham a luz e reduzem a qualidade das imagens mostradas. A presença destes defeitos nas células dos LCDs é quase inevitável [24,25]. Desta forma, é desejável, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico, o estudo das implicações na formação e dinâmica dos defeitos topológicos na presença de campos elétricos externos, a fim de reduzir os detrimientos causados pelos defeitos.

De qualquer forma, seja no contexto de física básica, no âmbito cosmológico ou buscando soluções tecnológicas, o grande trunfo de estudar defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos está na grande variedade de defeitos existentes neste sistema e também na facilidade com que estes defeitos podem ser estudados experimentalmente, quando comparados a outros sistemas, como hélio superfluido, por exemplo.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no primeiro capítulo apresentamos uma introdução sobre cristais líquidos em que discutimos seus diferentes tipos, mesofases e propagação da luz em meios líquido cristalinos. No capítulo seguinte introduzimos as definições dos parâmetros de ordem escalares e tensorial e apresentamos o modelo de Landau-de Gennes, que descreve a transição da fase isotrópica para a fase nemática uniaxial. Além disso, mostramos a densidade de energia elástica, associada a deformações na orientação do diretor, e a densidade de energia de ancoramento, e finalizamos este capítulo abordando os efeitos de um campo elétrico externo em um cristal líquido nemático uniaxial.

A dinâmica do parâmetro de ordem tensorial é discutida no capítulo três, em conjunto com as consequências desta dinâmica, como: formação de defeitos topológicos, correlação entre os parâmetros de ordem tensoriais e evolução da escala dos comprimentos característicos. No capítulo três também mostramos algumas técnicas numéricas utilizadas para resolver a equação de Beris-Edwards, sem fluxo hidrodinâmico, que descreve a dinâmica do parâmetro de ordem, bem como as técnicas numéricas para calcular o fator de estrutura, que na verdade consiste na função de correlação no espaço de Fourier.

No início do capítulo quatro são apresentadas cinco seções de resultados obtidos pela solução numérica da equação da nematodinâmica. Na primeira seção introduzimos o programa LICRA, que resolve a equação de Ginzburg-Landau, e mostramos alguns resultados conhecidos na literatura, a fim de confrontar a validade do programa LICRA, desenvolvido no âmbito deste doutorado. Na seção seguinte mostramos como o diretor e os parâmetros de ordem evoluem a partir de uma configuração inicial aleatória em duas dimensões. Uma extensão para três dimensões é mostrada na terceira seção. Na quarta seção mostramos quais as consequências da aplicação de um campo elétrico externo na dinâmica de um cristal líquido nemático e, na última seção, descrevemos como inverter o sinal da carga topológica com a aplicação de um campo elétrico externo. Por fim, são apresentadas algumas conclusões, discussões e perspectivas futuras.

# Capítulo 1

## Cristais Líquidos

Um sólido cristalino tem como principal característica o arranjo regular dos seus constituintes numa configuração recorrente ou periódica. Acima de uma determinada temperatura tal simetria é perdida, de modo que o sólido cristalino torna-se um líquido isotrópico. Existem alguns materiais orgânicos em que essa transição de fase é separada por outras mesofases que apresentam propriedades físicas tanto da fase sólida cristalina quanto da fase líquida isotrópica. Tais mesofases são conhecidas como cristais líquidos.

Os constituintes destes sistemas mesomórficos<sup>1</sup> apresentam uma forte anisometria em seu formato, responsável por criar uma ordem orientacional, de modo que apresentam uma tendência em ficarem paralelos a um eixo comum, o qual é conhecido como *diretor*,  $\vec{n}$ . E, como pode ser observado na figura 1.1, esse diretor apresenta uma simetria muito importante em que os estados  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$  são equivalentes [1].

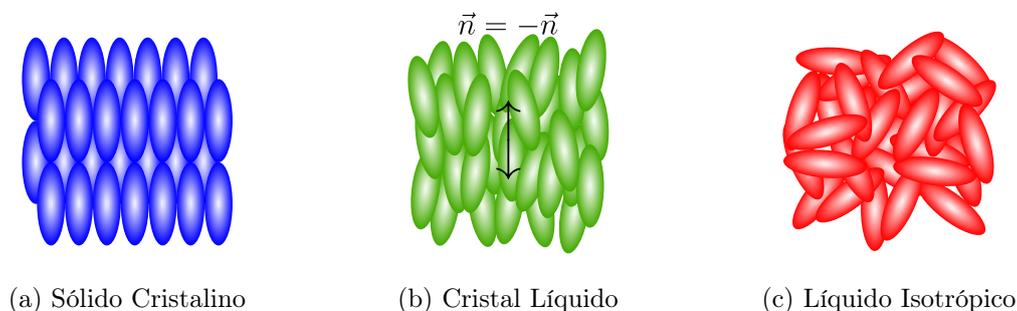


Figura 1.1: Representação esquemática da ordem molecular de uma fase sólida cristalina, líquida cristalina nemática e líquida isotrópica.

Uma variedade de mesofases pode ser observadas em um sistema líquido cristalino, onde as transições entre essas mesofases podem ser originadas puramente por processos térmicos (cristais líquidos termotrópicos) e/ou por influência de concentração relativas (cristais líquidos liotrópicos) [26]. Essas duas classes de cristais líquidos serão alvo das discussões das duas próximas seções, bem como suas mesofases.

---

<sup>1</sup>Do grego *mesos morphe*: forma intermediária.

## 1.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLT) são constituídos por moléculas orgânicas anisométricas que possuem a forma semelhante a um cilindro, disco, ou ainda formas exóticas, como o formato de uma banana - ver figura 1.2.

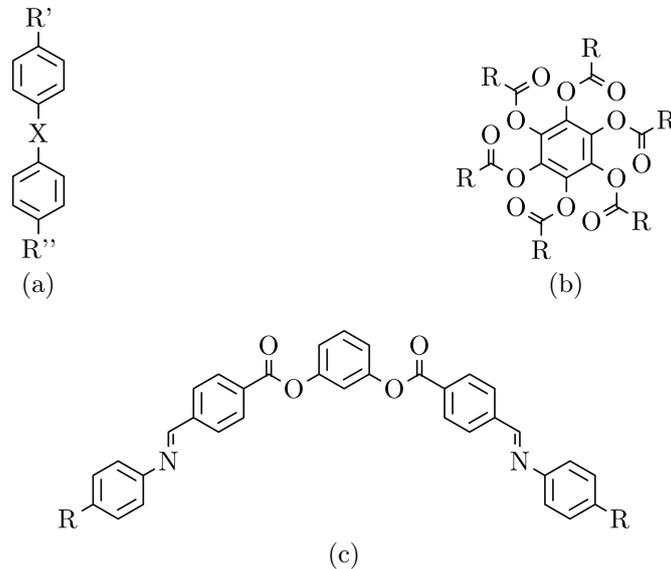


Figura 1.2: Exemplos de moléculas típicas de cristais líquidos termotrópicos. R podem ser cadeias alifáticas rígidas ou flexíveis.

Esses CLTs possuem basicamente quatro mesofases, que de agora em diante trataremos por fases. Estas fases são conhecidas como: *nemática*, *esmética*, *colunar* e *blue phase*.

**Nemática** - Esta fase é caracterizada por possuir uma ordem orientacional, definida pelo vetor  $\vec{n}$ , e por possuir ordem translacional de curto alcance, ou seja, os centros de gravidade das moléculas não apresentam fraca correlação, devido à fluidez da fase. Fases nemáticas formadas por moléculas alongadas, figura 1.3a, recebem o nome de *nemática calamítica* e o eixo principal ( $\vec{a}$ ) da molécula tende a ser orientado preferencialmente ao longo do diretor. Caso as moléculas sejam achatadas, figura 1.3b, o alinhamento tende a ser perpendicular ao plano da molécula e esta fase é conhecida como *nemática discótica* [3].

A fase *nemática biaxial* é caracterizada por possuir, além do diretor, uma segunda direção privilegiada<sup>2</sup>, denominada co-diretor,  $\vec{l}$ . Aqui os estados  $\vec{l}$  e  $-\vec{l}$  também são equivalentes. Somente em 2004 esta fase foi observada pela primeira vez nos CLT [27].

Os constituintes desta fase frequentemente possuem a forma de uma caixa, como ilustrado na figura 1.3c. Esta anisometria nas três direções das moléculas não garante a existência da fase nemática biaxial, isso porque uma elevada agitação térmica pode conduzir a flutuações em um dos eixos da molécula, de tal forma que ela passa a apresentar a fase nemática uniaxial. Do mesmo modo, os constituintes de uma fase nemática uniaxial podem se organizar de modo a formar uma fase nemática biaxial [1]. Este último caso ocorre nos resultados de nossas simulações e será melhor discutido no capítulo 4.

Também existe outra classe da fase nemática conhecida como *nemática quiral* ou *colestérica*. Esta é formada por moléculas que não apresentam simetria especular e também

<sup>2</sup>Na verdade, existe uma terceira direção privilegiada, porém esta é dada pelo produto vetorial dos diretores,  $\vec{n} \times \vec{l}$ .

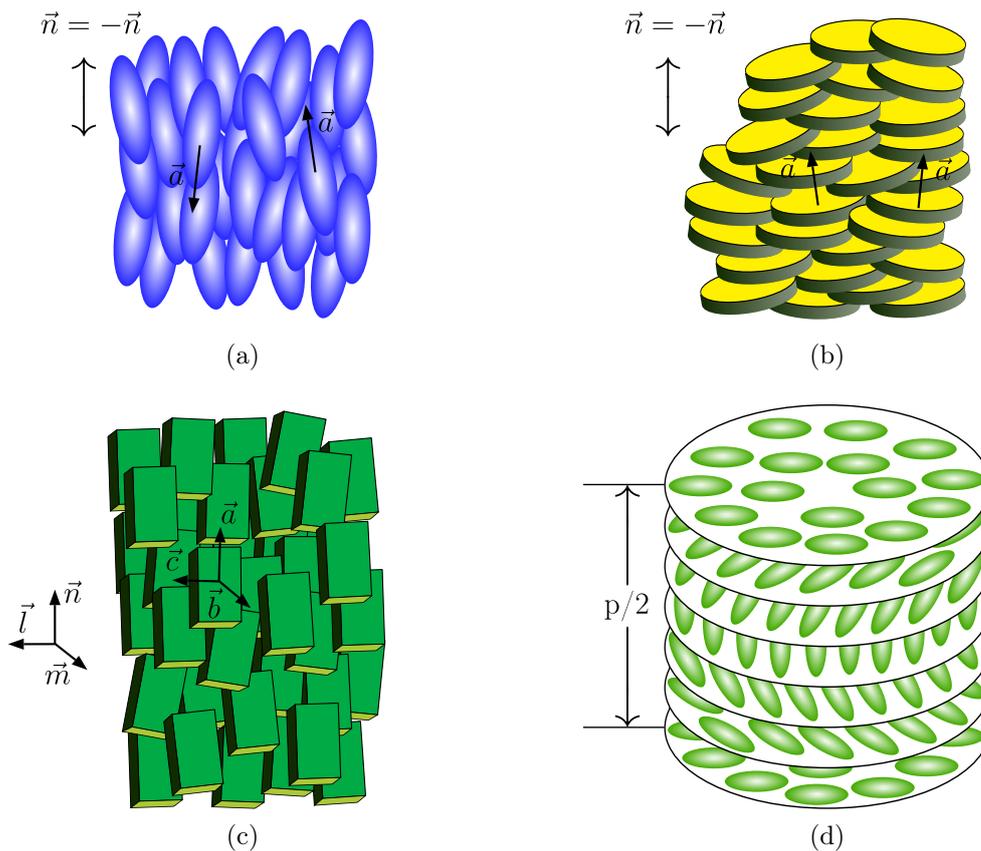


Figura 1.3: Organização de moléculas com formato de um cilindro (a) e de um disco (b) na fase nemática calamítica e discótica, respectivamente. Em (c) temos a representação da fase nemática biaxial. Representação da fase nemática quiral pode ser vista em (d). Note que, devido ao fato de  $\vec{n} = -\vec{n}$ , um passo da estrutura helicoidal corresponde na verdade a meio passo.

por moléculas com o formato de banana, como mostrado na figura 1.2c. Devido a esta falta de simetria, o diretor sofre uma ligeira torção entre dois planos moleculares, formando assim uma estrutura helicoidal, como pode ser visto na figura 1.3d. Um ponto interessante desta fase está relacionado com o fato de o passo,  $p$ , da estrutura helicoidal depender da temperatura e ser da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível. Isso faz com que seja possível usar este sistema como um seletor de determinados comprimentos de onda, podendo ser utilizado como um sensor de temperatura por meio da variação de cores [28].

**Esmética** - Nesta fase, as moléculas estão dispostas em camadas e, além disso, existe uma ordem translacional entre estas camadas, bem como uma ordem orientacional das moléculas em cada camada. Contudo, os centros de gravidade das moléculas de uma mesma camada apresentam uma distribuição irregular, ou seja, semelhante a um líquido isotrópico em duas dimensões [29].

Existem três tipos de fase esmética que não apresentam correlação entre suas camadas, as quais são:

- Esmética A: Aqui o  $\vec{n}$  possui uma direção normal em relação às camadas, como pode ver visto na figura 1.4a.
- Esmética C: Já neste caso, como é possível observar na figura 1.4b, o  $\vec{n}$  sofre uma pequena inclinação.

- Esmética C\*: O asterisco indica que a fase é construída por moléculas quirais, ou seja, entre cada plano o  $\vec{n}$  sofre uma pequena torção.

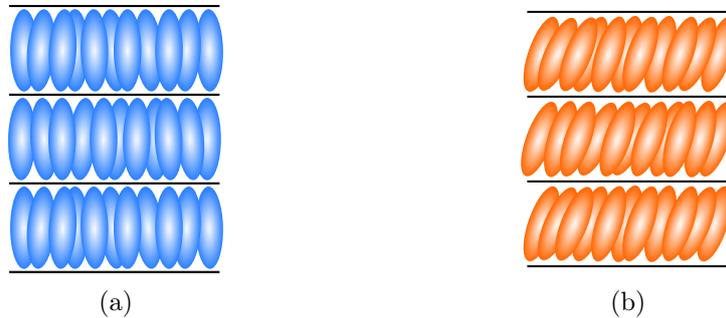


Figura 1.4: Representação das fases (a) esmética A e (b) esmética C.

**Colunar** - Esta fase é caracterizada por possuir uma simetria de translação entre colunas formadas pelo empilhamento de moléculas com o formato de disco. Já as distâncias entre as moléculas ao longo de uma coluna não apresentam nenhuma correlação [3]. Assim, podemos dizer que a fase colunar possui as propriedades de um líquido em uma dimensão.

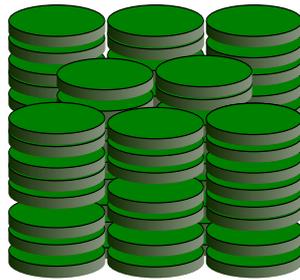


Figura 1.5: Representação da fase colunar.

**Blue Phase** - Esta é uma fase tridimensional composta por moléculas quirais onde, além de o diretor sofrer uma torção entre planos consecutivos, também sofre uma torção em planos perpendiculares, como pode ser visto na figura 1.6. Devido a essas duas torções, esta fase também é conhecida como *double twist* [30]. Há três tipos distintos de *blue phase*, conhecidos como:

- BPI: Neste caso, os cilindros formados pela dupla torção organizam-se formando uma rede cúbica de corpo centrado (*body centred cubic* - bcc).
- BP II: Aqui, uma rede cúbica simples é formada pela organização dos cilindros.
- BP III: é uma fase amorfa, onde os cilindros apresentam distribuição aleatória e flexibilidade, podendo até entrelaçar-se [3].

Recentemente, esta fase vem sendo muito explorada devido à sua rápida resposta a mudanças eletro-ópticas<sup>3</sup> [31–34]. Passaremos agora à descrição de uma outra classe de cristais líquidos, os cristais líquidos liotrópicos.

<sup>3</sup>Respostas rápidas a mudanças na orientação das moléculas são extremamente importantes para a confecção de mostradores (*displays*).

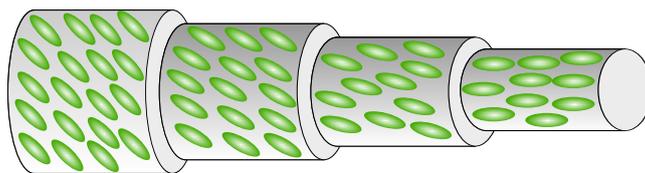


Figura 1.6: Perspectiva de um cilindro formado por moléculas com dupla torção. Note que as moléculas mais externas possuem uma inclinação de  $45^\circ$  em relação ao eixo do cilindro e reduzem este ângulo a zero no centro do cilindro.

## 1.2 Cristais líquidos liotrópicos

Antes de introduzirmos o cristal líquido liotrópico (CLL), faremos uma breve descrição sobre um de seus compostos, as moléculas anfifílicas.

Moléculas anfifílicas são moléculas que apresentam uma cabeça polar e uma cauda apolar, ou seja, parte da molécula é hidrofílica (solúvel em meio aquoso) e outra parte é hidrofóbica (insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos). Na figura 1.7 é possível ver a parte polar, que está circulada, e a parte apolar, representada pela cadeia de carbonos de uma típica molécula anfifílica.

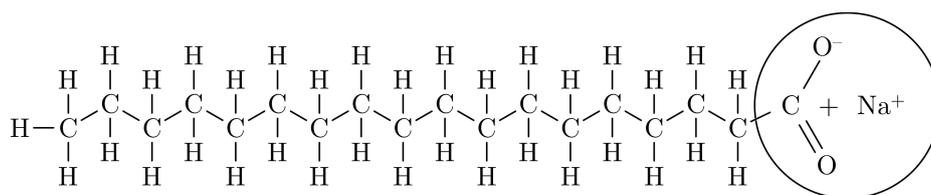


Figura 1.7: Estrutura molecular do estearato de sódio (sabão). Uma típica molécula anfifílica.

Quando estas moléculas estão dispersas em um solvente polar elas podem, acima de uma concentração crítica, formar agregados que recebem o nome de micelas [35]. Estes agregados garantem que a parte hidrofóbica não fique em contato com o solvente polar. Além disso, estas micelas são as estruturas elementares dos CLLs, de modo que as fases dos CLLs dependem das formas estruturais das micelas, que podem ter a forma de cilindro, disco, caixa de fósforos, entre outras.

Os CLLs possuem as fases *nemáticas*, *lamelar*, *hexagonal*, *cúbica* e *esponja*.

**Nemática** - Assim como os CLTs, os CLLs também apresentam uma fase nemática, na qual a maior diferença reside nos seus constituintes. A fase nemática calamítica é formada por micelas com o formato de um cilindro, já micelas com o formato disco formam a fase nemática discótica. A fase nemática biaxial neste tipo de cristal líquido apresenta micelas que possuem a forma de um caixa de fósforos, tendo sido observada pela primeira vez em 1980 [36]. Contudo, há uma outra vertente que considera que as fases nemáticas calamíticas, discóticas e biaxiais ocorrem devida a flutuações de orientação em torno do eixo de simetria [37]. O primeiro caso de um nemático colestérico surgiu em 1975 [38], com a adição de moléculas quirais em uma amostra de CLL.

**Lamelar** - Nesta fase, as moléculas anfifílicas se agrupam formando bicamadas de forma a dificultar o contato do solvente polar com parte hidrofóbica, conforme pode ser observado na figura 1.8. Esta fase é equivalente à fase esmética A e, além disso, esta estrutura lamelar apresenta grande semelhança com as membranas celulares [39–41].

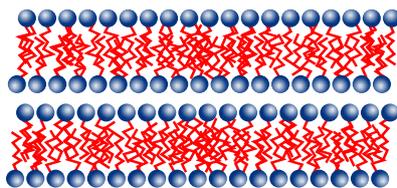


Figura 1.8: Representação esquemática da fase lamelar. A camada de solvente polar é muito menor que a bicamada do surfactante [3].

**Hexagonal** - A fase hexagonal é caracterizada por apresentar moléculas anfifílicas que organizam-se como agregados na forma de longos cilindros, cuja distribuição forma uma rede hexagonal, conforme ilustrado na figura 1.9. As cadeias de carbono dentro dos cilindros apresentam um ordenamento tipo líquido [42].

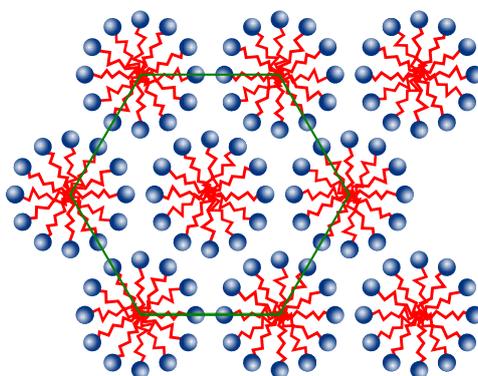


Figura 1.9: A figura mostra uma representação da fase hexagonal vista de cima.

**Cúbica** - As micelas nessa fase possuem a forma esférica e uma ordem posicional tridimensional de curto alcance, de forma que podem formar estruturas como uma rede cúbica de corpo centrado (bcc) [42].

**Esponja** - Nesta fase as bicamadas, constituídas por moléculas anfifílicas formam superfícies fechadas ou com buracos distribuídos aleatoriamente [43]. Um exemplo deste tipo de estrutura pode ser visto na figura 1.10.

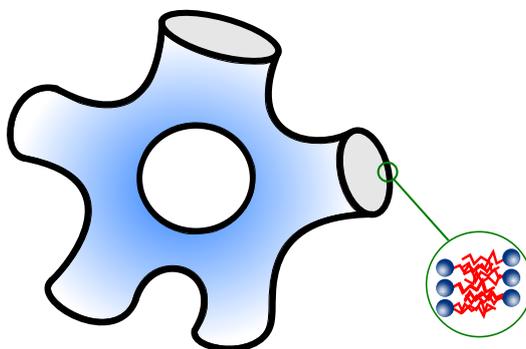


Figura 1.10: Modelo da configuração das moléculas anfifílicas em uma fase esponja.

Até aqui vimos a existência de uma grande quantidade de configurações, simetrias e constituintes da fase líquida cristalina. Estes materiais vêm despertando o interesse de diversas áreas da ciência devido à sua vasta possibilidade de aplicações, tais como,

confeção de mostradores digitais com CLT; sensores de vibrações mecânicas com CLL [44]; aplicações na indústria cosmética [45]; aplicações na área farmacológica, onde as fases hexagonal, cúbica e esponja são utilizadas como sistemas de liberação de fármacos (*drug delivery*) [46]; entre outras.

Na próxima seção iremos abordar o que acontece com a luz ao passar por uma amostra de cristal líquido. Este estudo é muito importante para a compreensão do funcionamento de mostradores digitais [47], bem como para o entendimento do funcionamento da técnica experimental de microscopia óptica de luz polarizada, que pode ser utilizada para a verificação da configuração do diretor em uma amostra de cristal líquido.

### 1.3 Propagação da luz em um meio anisotrópico

Um feixe de luz, ao atravessar um cristal líquido uniaxial, pode ser estudado como duas ondas linearmente independentes e polarizadas. Isso devido ao fato de os cristais líquidos apresentarem uma propriedade física conhecida como birrefringência. Substâncias uniaxiais birrefringentes possuem dois índices de refração, um chamado *ordinário*,  $n_o = \sqrt{\epsilon_{\perp}}$ , que é perpendicular ao eixo óptico, e outro chamado *extraordinário*,  $n_e = \sqrt{\epsilon_{\parallel}}$ , que é paralelo ao eixo óptico, que no caso dos cristais líquidos coincide com o  $\vec{n}$ . Aqui,  $\epsilon_{\perp}$  e  $\epsilon_{\parallel}$  são as constantes dielétricas perpendicular e paralela ao diretor, respectivamente.

A diferença  $\Delta n = (n_e - n_o)$  é conhecida como a medida da birrefringência. No caso em que  $n_e > n_o$ , dizemos que o material é uniaxial positivo, como por exemplo o cristal líquido termotrópico 5CB, e no caso em que  $n_e < n_o$ , dizemos que o material é uniaxial negativo como, por exemplo, o cristal líquido termotrópico PAA. Na maioria dos cristais líquidos termotrópicos a birrefringência é da ordem de 0,2 [48], enquanto que em um típico cristal líquido liotrópico<sup>4</sup> a birrefringência é da ordem de 0,002 [49].

Para explorarmos estas duas ondas linearmente polarizadas, vamos considerar um material birrefringente uniaxial negativo com o eixo óptico alinhado ao longo do eixo  $x$ , ou seja, ao longo deste eixo o material apresenta uma constante dielétrica dada por  $\epsilon_{\parallel}$  e  $\epsilon_{\perp}$  nos outros dois eixos. Além disso, vamos também considerar uma fonte de luz pontual no centro do material que coincide com a origem do sistema de coordenadas. Assim, um tempo  $t$  após a emissão de um pulso de luz, existirão duas frentes de ondas, como podemos ver na figura 1.11. A frente de onda circular é conhecida como onda *ordinária* e propaga-se com velocidade  $v_o = c/n_o$  em todas as direções. O campo elétrico desta onda oscila perpendicularmente ao plano  $x - y$  e conseqüentemente ao eixo óptico, ou seja, este campo elétrico é influenciado apenas pela constante dielétrica  $\epsilon_{\perp}$ .

Já a outra onda linearmente polarizada, chamada de onda *extraordinária*, possui um campo elétrico que oscila sobre o plano  $x - y$ , e a velocidade desta onda depende da direção com a qual este campo elétrico oscila [50]. Então, vamos analisar três possíveis direções de oscilação para inferirmos a velocidade de propagação da onda extraordinária.

- i. Quando o campo elétrico oscila na direção do eixo  $x$ , ou seja, na mesma direção do eixo óptico, a onda extraordinária propaga-se com velocidade  $v_e = c/n_e$ , pois o campo elétrico sente apenas a influência da constante dielétrica  $\epsilon_{\parallel}$ .

---

<sup>4</sup>Mistura ternária de Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH) e água pesada (D<sub>2</sub>O). Dependendo da concentração relativa destes compostos, este cristal líquido pode apresentar as fases nemáticas biaxial e uniaxial discótica e calamítica [36].

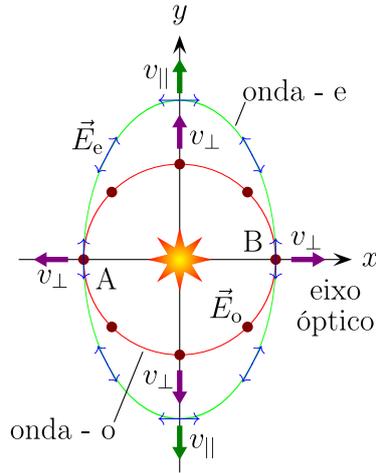


Figura 1.11: Frente da onda ordinária e extraordinária propagando-se em um material birrefringente uniaxial negativo. No caso de um material uniaxial positivo, teríamos a elipse contida no círculo. Há dois pontos ( $A$ ,  $B$ ) onde estas superfícies tocam-se e o eixo que conecta esses dois pontos é definido como o eixo óptico.

- ii. Já o campo elétrico oscilando na direção do eixo  $y$  faz com que a onda extraordinária propague-se com velocidade  $v_o$ , devido ao fato de o campo elétrico sentir apenas a influência da constante dielétrica  $\epsilon_{\perp}$ . Note que este é o mesmo caso da onda ordinária.
- iii. Uma outra possibilidade é o campo elétrico possuir uma componente em  $x$  e outra componente em  $y$ . Neste caso, as duas constantes dielétricas influenciarão o campo elétrico, fazendo com que a velocidade de propagação da onda extraordinária seja uma combinação das velocidades  $v_e$  e  $v_o$ .

A variação da velocidade da onda extraordinária em relação à direção de propagação faz com que esta onda possua a forma de um elipsóide, como pode ser visto no Apêndice A.

Após esta breve descrição da luz em um meio birrefringente uniaxial, descrevermos quantitativamente uma técnica experimental muito usada para observar fases líquido cristalinas, conhecida como microscopia óptica de luz polarizada.

A ideia desta técnica experimental é fazer um feixe de luz branca atravessar um polarizador linear. Em seguida, o feixe de luz polarizado atravessará uma amostra de cristal líquido confinada em um porta amostra e, antes de atingir um sensor de captação de imagens (*Charge-Coupled Device* - *CCD*), o feixe deve passar por um analisador, que é nada mais que um polarizador linear com seu eixo de polarização perpendicular ao primeiro polarizador.

A CCD irá funcionar como medidor da intensidade da luz que atravessa o analisador. É possível calcular esta intensidade, para isto vamos considerar o caso onde o diretor pode estar orientado em qualquer direção e que há um feixe de luz branca propagando-se ao longo do eixo  $z$ . Neste caso a luz branca, após passar pelo primeiro polarizador linear, terá intensidade  $I_0 = A^2$ , em que  $A$  é a amplitude da onda linearmente polarizada. Ao atravessar a amostra de cristal líquido esta onda linearmente polarizada pode ser decomposta em dois feixes. Estes dois feixes, conhecidos como ordinário e o extraordinário, possuem polarizações mutuamente perpendiculares e amplitude  $A \sin(\beta)$  e  $A \cos(\beta)$ , respectiva-

mente, onde  $\beta$  é o ângulo formado entre a projeção do diretor  $\vec{n}$  no plano do polarizador e a direção da polarização do feixe incidente.

Como os feixes ordinário e extraordinário propagam-se sob a influência de diferentes índices de refração, significa que levam tempos diferentes para atravessar a amostra de cristal líquido. Esses tempos dos feixes ordinários,  $t_o$ , e extraordinários,  $t_e$ , são

$$t_o = \frac{d}{v_o} = \frac{c}{\underbrace{v_o}_{n_o}} \frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_0} n_o d, \quad (1.1)$$

$$t_e = \frac{d}{v_e} = \frac{c}{\underbrace{v_e}_{N(\theta)}} \frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_0} N(\theta) d,$$

onde  $d$  é a espessura da amostra,  $v_o$  e  $v_e$  são as velocidades de propagação da onda ordinária e extraordinária sob a influência dos índices de refração  $n_o$  e  $N(\theta)$ , respectivamente. Aqui, como já mencionado,  $n_o$  é o índice de refração ordinário, já  $N(\theta)$  é o índice de refração para a onda extraordinária que possui uma dependência com o ângulo que o vetor de onda  $\vec{k}$  forma com o eixo óptico. A equação (A.16) no Apêndice A mostra esta relação entre  $N$  e  $\theta$ . Ainda no conjunto de equações (1.1), fizemos uso da relação  $c = \omega\lambda_0/2\pi$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\omega$  a frequência da luz no cristal líquido e  $\lambda_0$  o comprimento de onda da luz no vácuo<sup>5</sup>.

A parte oscilatória dos campos elétricos das ondas ordinária e extraordinária, imediatamente após atravessar a amostra, devem ser

$$a = A \sin(\beta) \cos[\omega(t - t_o)] = A \sin(\beta) \cos[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d],$$

$$b = A \cos(\beta) \cos[\omega(t - t_e)] = A \cos(\beta) \cos[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} N(\theta) d].$$

E as projeções destas duas ondas sobre o analisador devem ser

$$a' = A \sin(\beta) \sin(\beta + \frac{\pi}{2}) \cos[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d] = \underbrace{A \sin(\beta) \cos(\beta)}_{A_1} \cos[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d],$$

$$b' = A \cos(\beta) \cos(\beta + \frac{\pi}{2}) \cos[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} N(\theta) d] = \underbrace{-A \cos(\beta) \sin(\beta)}_{A_2} \cos[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} N(\theta) d].$$

(1.2)

Como podemos ver na figura 1.12, as ondas ordinária e extraordinária possuem seus respectivos campos elétricos oscilando na mesma direção de polarização do analisador. Desta forma, estas duas ondas combinam-se formando uma só onda de intensidade  $\bar{A}$ .

Para calcularmos esta intensidade<sup>6</sup>, devemos recordar que duas ondas  $A_1 \cos(\omega t + \varphi_1)$  e  $A_2 \cos(\omega t + \varphi_2)$  com mesma frequência e direção combinam-se formando uma onda com amplitude dada por [51]

$$\bar{A}^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (1.3)$$

<sup>5</sup>Note que estamos tratando de uma luz branca que contém muitos comprimentos de onda, ou seja, para cada comprimento teremos um tempo diferente.

<sup>6</sup>Lembre-se de que este é o principal resultado que estamos buscando, pois esta intensidade corresponde justamente à medida pela CCD.

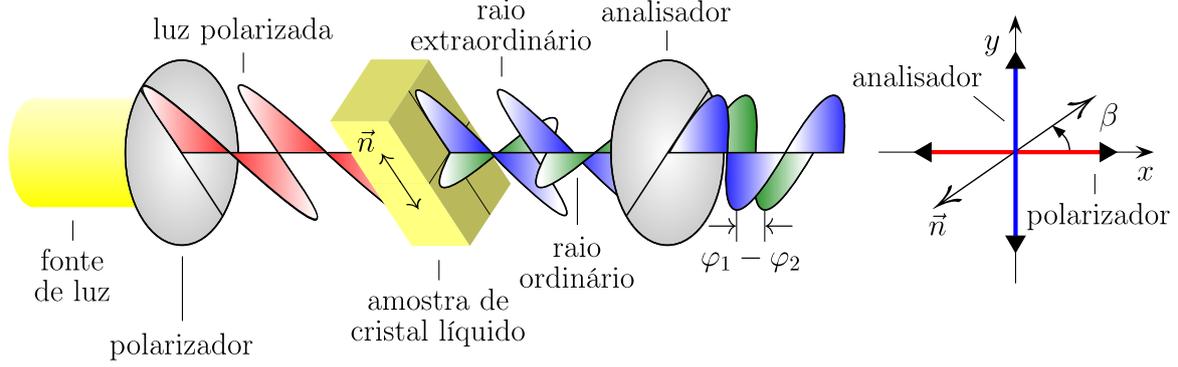


Figura 1.12: Representação esquemática de uma fonte de luz branca propagando-se ao longo do eixo  $z$  e atravessando dois polarizadores cruzados com uma amostra de cristal líquido com espessura  $d$  entre eles e projeção de todo este sistema no plano  $x - y$ . Note que  $\beta$  é o ângulo que o diretor faz com o eixo do polarizador.

Assim, substituindo (1.2) em (1.3), obtemos que a intensidade de luz que atravessa dois polarizadores cruzados com uma amostra de cristal líquido entre eles é

$$I = \frac{I_0}{2} \text{sen}^2(2\beta) \text{sen}^2 \left[ \frac{\pi d}{\lambda_0} (N(\theta) - n_o) \right]. \quad (1.4)$$

Usando a equação (A.16) ficamos com

$$I = \frac{I_0}{2} \text{sen}^2(2\beta) \text{sen}^2 \left[ \frac{\pi d}{\lambda_0} \left( \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\theta) + n_o^2 \text{sen}^2(\theta)}} - n_o \right) \right]. \quad (1.5)$$

É sabido que um feixe de luz não polarizado, ao atravessar um polarizador, tem sua intensidade reduzida pela metade. Sendo assim, o termo  $I_0/2$ , presente na equação (1.5), corresponde à intensidade da luz depois de atravessar o primeiro polarizador. Por uma questão de conveniência vamos considerar  $I_0/2 = 1$ , pois desta forma a intensidade de luz que atravessa uma amostra de cristal líquido entre dois polarizadores cruzados é normalizada.

O último termo da equação (1.5) possui uma dependência do comprimento de onda, isto é, quando uma amostra é iluminada com uma luz branca, apenas algumas cores irão possuir intensidades diferentes de zero, formando assim imagens coloridas, como pode ser visto na figura 1.13. Além disso, podemos ver que no caso de  $\theta = 0$ , ou seja, quando o diretor está paralelo com o vetor de onda,  $\vec{k}$ , a intensidade transmitida será zero, bem como nos casos onde a projeção do diretor é paralelo ( $\beta = 0$ ) ou perpendicular ( $\beta = \pi/2$ ) ao eixo de polarização do polarizador [3].

No caso em que não haja interesse nas cores, podemos reescrever a equação (1.5) como segue

$$I \propto \text{sen}^2(2\beta), \quad (1.6)$$

onde fizemos  $\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi d}{\lambda_0} (N(\theta) - n_o) \right] = \text{const.}$ . É claro que este resultado só é válido se a amostra for iluminada por uma luz branca. Também é importante mencionar que chegaríamos ao mesmo resultado da equação (1.6) considerando um cristal líquido biaxial ao invés de um uniaxial, pois a medida da birrefringência em sistemas biaxiais é dada apenas pela diferença entre o maior e o menor valor do índice de refração [52].

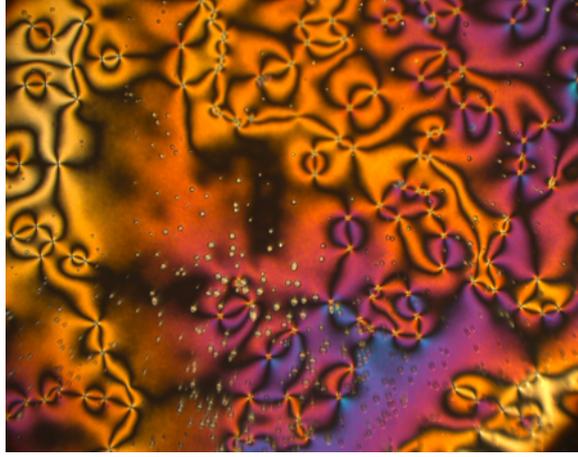


Figura 1.13: Foto de uma gota do cristal líquido 5CB na transição isotrópica-nemática obtida por meio da técnica experimental de microscopia óptica de luz polarizada. Esta imagem também é conhecida como textura *Schlieren*, que em alemão significa riscas e foi obtida no laboratório de fluidos complexos da Universidade Estadual de Maringá. O tamanho da imagem é de  $520 \times 390 \mu\text{m}^2$ .

Nos capítulos 3 e 4 mostraremos que uma forma de diferenciar defeitos de anti-defeitos, presentes em uma amostra de cristal líquido nemático, é pela rotação de um dos polarizadores. Para tal propósito, basta substituir  $\beta + \pi/2 \rightarrow \beta + \pi/2 - \alpha$ , onde  $\alpha$  é o ângulo em que o analisador é girado no sentido horário. Assim, refazendo as contas com este novo ângulo, obtemos que a intensidade de luz que atravessa o sistema agora passa a ser

$$I \propto \sin^2(2\beta - \alpha).$$

É possível obtermos a equação (1.5) usando uma abordagem matricial desenvolvida em 1941 por Jones [53]. Nesta abordagem, cada elemento opticamente ativo é representado por uma matriz. Por exemplo, para um raio de luz propagando-se na mesma direção do eixo  $z$ , os polarizadores são representados por

$$\mathbf{P}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

onde  $\mathbf{P}_x$  e  $\mathbf{P}_y$  representam polarizadores com eixo de polarização na direção  $x$  e  $y$  em relação do referencial do laboratório, respectivamente. Já um material birrefringente, como os cristais líquidos, é representado pela seguinte matriz [52]

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \exp\left[-i\frac{2\pi d}{\lambda_0}N(\theta)\right] & 0 \\ 0 & \exp\left[-i\frac{2\pi d}{\lambda_0}n_o\right] \end{pmatrix},$$

onde  $d$  é a espessura da amostra e  $\lambda_0$  corresponde ao comprimento de luz no vácuo. Note que esta matriz está escrita na forma diagonal, isto significa que as componentes dos campos elétricos dos raios extraordinário e ordinário devem ser paralelos aos eixos  $x$  e  $y$ , respectivamente. Então, se o eixo óptico faz um ângulo  $\beta$  com o eixo  $x$ , é necessário utilizar uma matriz rotação,  $\mathbf{R}(\beta)$ , para rotacionar o referencial do laboratório em torno do eixo  $z$  para que o eixo óptico coincida com o novo eixo  $x$ . Em seguida, para retornar ao sistema de coordenadas do laboratório, basta multiplicar pela matriz de rotação inversa,  $\mathbf{R}^{-1}(\beta) = \mathbf{R}(-\beta)$ .

Assim, podemos escrever que as componentes do campo elétrico da luz que atravessa um cristal líquido entre dois polarizadores é

$$\mathbf{E}_f = \mathbf{P}_x \underbrace{\mathbf{R}(\beta) \mathbf{B} \mathbf{R}(-\beta)}_{\mathbf{J}} \mathbf{P}_y \mathbf{E}_0$$

ou, de maneira equivalente

$$\begin{pmatrix} E_x^f \\ E_y^f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\beta) & -\sin(\beta) \\ \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp\left[-i\frac{2\pi d}{\lambda_0} N(\theta)\right] & 0 \\ 0 & \exp\left[-i\frac{2\pi d}{\lambda_0} n_o\right] \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} \cos(\beta) & \sin(\beta) \\ -\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^0 \\ E_y^0 \end{pmatrix}.$$

Para encontrarmos a intensidade de luz não polarizada que atravessa um cristal líquido entre dois polarizadores cruzados, basta calcular o produto de todas as matrizes acima e, em seguida, somar o quadrado do valor absoluto de cada componente do campo elétrico, como segue,

$$I = |E_x^f|^2 + |E_y^f|^2 = |E_y^0|^2 \sin^2(2\beta) \sin^2\left[\frac{\pi d}{\lambda_0}(N(\theta) - n_o)\right].$$

Note que o resultado é exatamente o mesmo obtido na equação (1.4).

O mais interessante deste tipo de abordagem é que é possível encontrar a intensidade de luz que passa por um cristal líquido com  $N$  camadas, entre dois polarizadores cruzados. Esta intensidade é dada pelo produto da matriz  $\mathbf{J}$  de cada camada, ou seja,

$$\mathbf{E}_f = \mathbf{P}_x \mathbf{J}_N \mathbf{J}_{N-1} \dots \mathbf{J}_1 \mathbf{P}_y \mathbf{E}_0.$$

No próximo capítulo, abordaremos os parâmetros que definem a ordem na fase nemática, bem como um modelo que descreve a transição de fase isotrópica-nemática uniaxial. Além disso, descreveremos a densidade de energia elástica e de ancoramento presentes na fase nemática e também descreveremos os efeitos causados pela aplicação de um campo elétrico externo.

Daqui em diante, passaremos a chamar as micelas de moléculas, tendo em vista que os modelos que serão tratados neste trabalho servem tanto para os CLLs quanto para os CLTs.

# Capítulo 2

## Ordem e energia da fase nemática

Como foi mencionado no capítulo anterior, a fase nemática possui uma ordem orientacional. O objetivo deste capítulo consiste justamente em quantificar esta ordem orientacional por meio da definição de três parâmetros de ordem, dois escalares e um tensorial. Além disso, será abordado o modelo de Landau-de Gennes muito usado para descrever a densidade de energia na transição isotrópica-nemática. Apresentaremos também outras densidades de energia como a elástica, a de ancoramento e os efeitos decorrentes da presença de um campo elétrico externo.

### 2.1 Parâmetro de ordem escalar uniaxial

As figuras 2.1a e 2.1b mostram a distribuição de um conjunto de moléculas formando a fase nemática uniaxial. Apesar de ambas possuírem a mesma direção orientacional, definida pelo diretor,  $\vec{n}$ , existe uma visível diferença no grau de ordenamento entre elas.

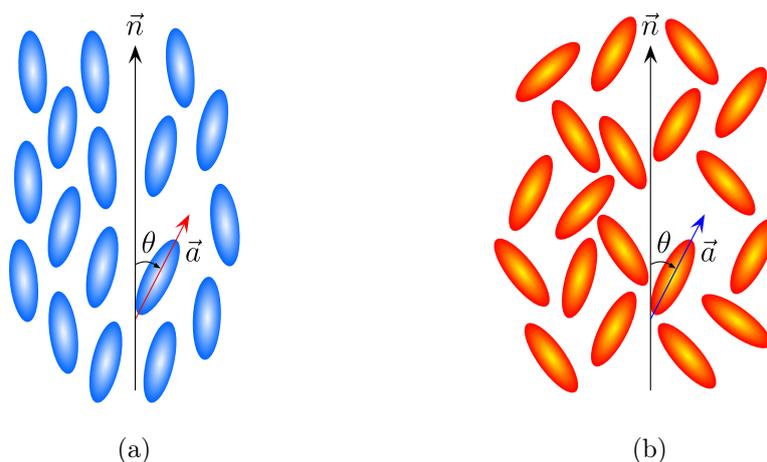


Figura 2.1: As figuras apresentam mesma direção orientacional, contudo diferentes graus de ordenamento. Podemos observar que a figura (a) possui uma menor dispersão da média, definida pelo diretor, do que a figura (b).

Este grau de alinhamento pode ser descrito por uma função distribuição normalizada<sup>1</sup>,  $f(\theta) d\theta$ , que fornece a probabilidade de encontrar o eixo principal de uma molécula,  $\vec{a}$ , formando um ângulo entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  com o diretor. Devido à simetria cilíndrica das moléculas, a função distribuição é independente do ângulo azimutal,  $\phi$ .

Para caracterizar o grau de alinhamento de uma amostra de cristal líquido, é preferível que este seja feito por um parâmetro numérico ao invés de uma função. Este parâmetro numérico, também conhecido como parâmetro de ordem escalar uniaxial, pode ser definido da seguinte forma [3]

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

onde  $P_2(\cos \theta)$  é o segundo polinômio de Legendre e  $\theta$  é o ângulo formado entre o eixo principal da molécula e o diretor. Este parâmetro de ordem uniaxial não possui dependência azimutal como esperado. Além disso, a principal simetria da fase nemática, que é a simetria de equivalência dos estados  $\vec{n} = -\vec{n}$ , é preservada. É válido mencionar que a média do polinômio de Legendre de quarta ordem também poderia ser usado para definir o parâmetro de ordem.

No caso onde todas as moléculas estão alinhadas ao longo do diretor, isto é,  $f(\theta) = \delta(\theta)/4\pi$  ou  $f(\theta) = \delta(\theta - \pi)/4\pi$ , onde  $\delta(\dots)$  é função de Dirac, temos  $S = 1$  (nemático ideal). Já quando todas as orientações no espaço são igualmente prováveis, portanto  $f(\theta) = 1/4\pi$ , temos  $S = 0$  (fase isotrópica). Também podemos ter o caso em que a função  $f(\theta)$  apresenta um pico em  $\theta = \pi/2$ , neste caso todas as moléculas estão distribuídas no plano perpendicular ao diretor, e assim temos  $S = -1/2$ . Esta configuração com  $S$  negativo é conhecida com configuração planar.

O parâmetro de ordem escalar pode ser medido experimentalmente por meio de Ressonância Magnética Nuclear. Esta medida mostra uma abrupta mudança no valor de  $S$  em função da temperatura na transição isotrópica  $\leftrightarrow$  nemática, indicando uma transição de fase de primeira ordem [48]. Este resultado já havia sido previsto por Maier e Saupe no final da década de 50 [54]. Na próxima seção, será mostrado um segundo parâmetro de ordem escalar usado para definir o grau de alinhamento das moléculas em uma direção perpendicular à do diretor.

## 2.2 Parâmetro de ordem escalar biaxial

Com a aplicação de campos externos, como campos elétricos e magnéticos, é possível que as moléculas uniaxiais de uma fase nemática possam se organizar de modo a criarem um segundo diretor, conhecido como co-diretor, que é sempre perpendicular ao diretor. Considerando que o diretor,  $\vec{n}$ , coincida com o eixo  $z$  do referencial do laboratório e que o co-diretor,  $\vec{l}$ , com o eixo  $y$ , o parâmetro de ordem escalar biaxial pode ser definido como segue [55]

$$P = \left[ \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{l}) \rangle - \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{m}) \rangle \right] = \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \cos(2\phi) \rangle,$$

onde, como pode ser visto na figura 2.2,  $\vec{a}$  é o eixo principal da molécula e  $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{l}$ . É importante mencionar que o co-diretor também possui a simetria de inversão, isto é,  $\vec{l} = -\vec{l}$ .

---

<sup>1</sup>  $\iint f(\theta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta d\phi = 1$

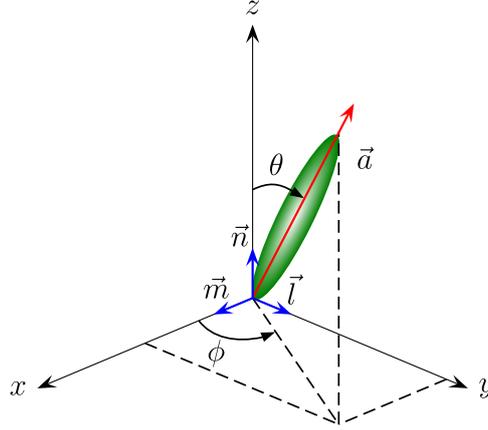


Figura 2.2: Relação entre o eixo principal da molécula e os versores,  $\vec{n}$ ,  $\vec{l}$  também conhecidos como diretor e co-diretor, respectivamente.

O parâmetro de ordem escalar biaxial está definido no intervalo  $[-3/2, 3/2]$ , onde  $P = 0$  corresponde a um ordenamento uniaxial. Já  $P = 3/2$  caracteriza um perfeito ordenamento biaxial ao longo do co-diretor,  $\vec{l}$ . Os valores deste parâmetro são limitados pelo parâmetro de ordem  $S$ , isto é,

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

Assim, o perfeito ordenamento biaxial só é possível quando  $S = -1/2$ . Desta forma, podemos concluir que o parâmetro de ordem escalar biaxial indica apenas a dispersão das moléculas em relação ao co-diretor pois, como veremos mais adiante, o grau de biaxialidade do sistema só é máxima quando a dispersão das moléculas em relação ao diretor e co-diretor é numericamente igual,  $S = P$ .

Até agora foram definidos dois parâmetros de ordem escalares e três versores que definem a direção de ordenamento das moléculas. Seria possível escrever todos estes graus de liberdade em um único parâmetro? Isso é o que iremos responder na próxima seção.

## 2.3 Parâmetro de ordem tensorial

É possível escrever os dois parâmetros de ordem escalares juntamente com os versores,  $\vec{n}$ ,  $\vec{l}$  e  $\vec{m}$ , em um único parâmetro conhecido como parâmetro de ordem tensorial, definido pela seguinte relação [56]

$$Q_{ij} = \frac{1}{2}S(3n_i n_j - \delta_{ij}) + \frac{1}{2}P(l_i l_j - m_i m_j). \quad (2.1)$$

Aqui, os índices  $i$  e  $j$  variam de 1 a 3 e indicam as coordenadas espaciais, ou seja,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  representam as componentes  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  do diretor, respectivamente.

O tensor  $Q_{ij}$  também pode ser escrito na forma matricial onde  $i$  corresponde a  $i$ -ésima linha e  $j$  a  $j$ -ésima coluna. Esta matriz possui nove elementos e dentre eles apenas cinco são independentes. Tal redução no número de elementos independentes está relacionada com o fato de a matriz ser simétrica,  $Q_{ij} = Q_{ji}$ , ou seja, os elementos acima e abaixo da

diagonal principal são idênticos. Também relaciona-se com o fato desta matriz ter traço nulo,  $\text{Tr}\mathbf{Q} = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0$ , isto é, qualquer elemento da diagonal principal pode ser encontrado pela combinação linear dos outros dois elementos da diagonal principal.

Estes cinco graus de liberdade do parâmetro de ordem tensorial,  $Q_{ij}$ , estão associados aos parâmetros de ordem escalares,  $S$ ,  $P$ , com duas componentes do diretor,  $\vec{n}$  e com uma componente do co-diretor  $\vec{l}$ . Note que a terceira componente do diretor pode ser calculada usando o fato de o diretor possuir norma igual a um,  $\vec{n} \cdot \vec{n} = 1$ . As outras duas componentes do co-diretor podem ser encontradas considerando a ortogonalidade entre o diretor e co-diretor,  $\vec{n} \times \vec{l} = 0$ , e também pelo o fato de o co-diretor possuir norma unitária,  $\vec{l} \cdot \vec{l} = 1$ .

Os valores dos parâmetros de ordem escalares  $S$  e  $P$  podem ser encontrados por meio da diagonalização da matriz  $Q_{ij}$ , isto é, utilizando-se do cálculo dos autovalores da matriz  $Q_{ij}$

$$Q_{ij} = \begin{pmatrix} -(S+P)/2 & 0 & 0 \\ 0 & -(S-P)/2 & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Os autovetores desta matriz são  $\vec{n} = (0, 0, 1)$ ,  $\vec{l} = (0, 1, 0)$  e  $\vec{m} = (1, 0, 0)$ . O último autovalor pode ser reescrito como  $-(S-3S)/2$ . Nesta forma podemos ver que, se  $P < 3S$ , o último elemento da diagonal principal, na equação (2.2), será o autovalor de maior valor. Mais adiante, veremos que é esta informação que permitirá diferenciar os parâmetros de ordem escalares  $S$  e  $P$ .

No caso em que  $P \neq 0$ , o grau de ordem  $s$  e o grau de biaxialidade  $p$  do sistema é dado por [57]

$$s = (4\lambda_1\lambda_2\lambda_3)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.3)$$

$$p = \sqrt{1 - 6 \frac{(\text{Tr}\mathbf{Q}^3)^2}{(\text{Tr}\mathbf{Q}^2)^3}} \quad (2.4)$$

onde  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são autovalores da matriz  $Q_{ij}$ . Apesar de o traço da matriz  $\mathbf{Q}$  ser nulo, os traços de  $\mathbf{Q}^2$  e  $\mathbf{Q}^3$  não o são. Com o auxílio da matriz (2.2) é possível calcular  $\text{Tr}\mathbf{Q}^2$  e  $\text{Tr}\mathbf{Q}^3$

$$\text{Tr}\mathbf{Q}^2 = \frac{1}{2}(3S^2 + P^2), \quad (2.5)$$

$$\text{Tr}\mathbf{Q}^3 = \frac{3}{4}(S^3 - SP^2). \quad (2.6)$$

Utilizando (2.2), (2.5) e (2.6) podemos reescrever (2.3) e (2.4) em função dos parâmetros de ordem escalares, como segue

$$s = [S(S-P)(S+P)]^{\frac{1}{3}},$$

$$p = \sqrt{1 - \frac{27(S^3 - P^2S)^2}{(P^2 + 3S^2)^3}}.$$

Neste formato, é possível verificar que  $P = 0$ , implica em  $s = S$  e  $p = 0$ , ou seja, o sistema é totalmente uniaxial e o parâmetro de ordem  $S$  coincide com o grau de ordenamento  $s$ . Além disso, o fato de o parâmetro de ordem escalar biaxial ser nulo, implica em  $\lambda_1 = \lambda_2$ .

O grau de biaxialidade está definido no intervalo de  $[0, 1]$ , onde  $p = 1$  representa a máxima biaxialidade. Este máximo acontece quando  $S = P$  (ou  $\lambda_2 = 0$ ). Neste máximo, a dispersão, tanto na direção do diretor quando na direção do co-diretor, são iguais contudo, quando um parâmetro é maior do que o outro, uma direção passa a ser mais privilegiada do que a outra, isto é, o sistema tende para um comportamento uniaxial. Outra implicação de  $S = P$  é que  $s = 0$ .

Um caso interessante é observado quando  $P = 3S$ . Esta condição, obtida quando  $\lambda_2 = \lambda_3$ , corresponde a uma configuração uniaxial planar pois, neste caso, temos  $s < 0$  e  $p = 0$ .

Na próxima seção utilizaremos o parâmetro de ordem tensorial para descrever a transição da fase isotrópica para nemática uniaxial.

## 2.4 Transição da fase isotrópica para nemática uniaxial (Iso-Nem)

O modelo fenomenológico de Landau [58] é uma das muitas formas de descrever uma transição de fase. Este modelo de campo médio consiste em encontrar um parâmetro de ordem que descreva ambas as fases, em seguida desenvolver a energia livre (potencial termodinâmico) deste sistema nas proximidades da transição de fase em relação ao parâmetro de ordem, e, por fim, encontrar qual a temperatura e/ou outras variáveis de estado em função do parâmetro de ordem que minimizam a energia livre. Uma notável característica deste modelo é que ele é independente da natureza das interações e das estruturas moleculares [59]. É interessante deixar claro que este modelo descreve apenas características qualitativa da transição de fase. Isso porque, em sistemas reais, a energia livre não é uma função analítica dos parâmetros de ordem nas proximidades da transição de fase [60].

No começo da década de 70, de Gennes desenvolveu um modelo fenomenológico para transições de fase Iso-Nem baseado no modelo de Landau, o qual ficou conhecido como modelo de Landau-de Gennes.

Neste modelo, considera-se que os parâmetros de ordem escalares são pequenos nas proximidades da transição Iso-Nem, implicando que, as componentes do tensor  $Q_{ij}$  também sejam pequenas (veja equação (2.1)). Assim, a diferença entre a energia livre por unidade de volume das duas fases pode ser desenvolvida em potências de termos que são combinações invariantes dos elementos de  $Q_{ij}$ , ou seja,

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} = \mathcal{F}_{\text{nem}}(S, P, T) - \mathcal{F}_{\text{iso}} = \frac{A}{2} Q_{ij}Q_{ji} + \frac{B}{3} Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{C}{4} (Q_{ij}Q_{ji})^2 + \mathcal{O}(Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki})^3, \quad (2.7)$$

onde  $\mathcal{F}_{\text{iso}}$  é a energia livre da fase isotrópica e a soma sobre os índices repetidos está implícita<sup>2</sup>.

Realizando a soma sobre os índices repetidos é possível mostrar que  $Q_{ij}Q_{ji} = \text{Tr}\mathbf{Q}^2$  e  $Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki} = \text{Tr}\mathbf{Q}^3$ . Desta forma, podemos reescrever o desenvolvimento de Landau-de

---


$${}^2Q_{ij}Q_{ji} = \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 Q_{ij}Q_{ji}$$

Gennes em uma forma mais compacta, como segue

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} = \frac{A}{2} \text{Tr} \mathbf{Q}^2 + \frac{B}{3} \text{Tr} \mathbf{Q}^3 + \frac{C}{4} (\text{Tr} \mathbf{Q}^2)^2 + \dots \quad (2.8)$$

Os coeficientes  $A$ ,  $B$  e  $C$  são determinados fenomenologicamente. O coeficiente  $A$  é dependente da temperatura e pode ser escrito como uma série de potências da temperatura mas, usualmente, somente o primeiro termo é levado em conta

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

onde  $T^*$  é constante e  $a$  é uma função muito suave da temperatura que tomaremos como constante. A constante  $T^*$  representa a temperatura limite da metaestabilidade da fase isotrópica. Isto é, enquanto a temperatura do sistema for menor que a temperatura de transição de fase  $T_c$  e maior que  $T^*$ , a fase isotrópica será localmente estável e será necessária uma flutuação para que ocorra a transição da fase isotrópica para a fase nemática. Esta temperatura também é conhecida na literatura como fenômeno *supercooling*. Os coeficientes  $B$  e  $C$  também dependem da temperatura. Apesar disso, serão tomados como constantes a fim de evitar uma mudança de sinal que, como veremos mais adiante, implicaria em mudança de sinal no valor mínimo do parâmetro de ordem e em instabilidade da fase nemática.

No caso do sistema em estudo possuir temperatura e pressão constantes durante a transição de fase, a energia livre, dada pela equação (2.7), corresponde à energia livre de Gibbs ou, para o caso da temperatura e volume serem mantidos constante, à energia livre de Helmholtz. No mundo experimental, é comum que temperatura e pressão sejam mantidas constantes, enquanto que no mundo computacional, é mais simples manter temperatura e volume constantes. De qualquer forma, se as mudanças na densidade (volume) de um experimento são pequenas, a diferença nos resultados teóricos baseados na minimização da energia livre de Gibbs ou Helmholtz também será pequena [3]. Como nosso interesse é concentrado apenas na minimização da energia em função da temperatura, passaremos a tratar a equação (2.7) como “energia livre”.

A ausência do termo linear na equação (2.7) permite a existência da fase isotrópica [59], isso porque na presença de um termo linear a energia livre da fase nemática é menor que a energia livre da fase isotrópica para todas temperaturas<sup>3</sup>. Já a presença do termo cúbico indica que a transformação dos estados  $Q_{ij} \rightarrow -Q_{ij}$ , que também pode ser abordada como  $S \rightarrow -S$ , não deixa  $\mathcal{F}_{\text{LdG}}$  invariante. Isso significa que estes estados possuem diferentes arranjos moleculares<sup>4</sup> que não são simétricos e também não são degenerados. Como consequência, de acordo com o modelo de Landau [58], a existência do termo cúbico implica que a transição de fase Iso-Nem é de primeira ordem, o que já foi confirmado por inúmeros experimentos [61, 62].

Considerando apenas o ordenamento uniaxial de um cristal líquido nemático, isto é,  $Q_{ij}^U = \frac{1}{2}S(3n_i n_j - \delta_{ij})$ , os termos  $Q_{ij}^U Q_{ji}^U$  e  $Q_{ij}^U Q_{jk}^U Q_{ki}^U$ , presentes na energia livre, podem ser simplificados para

$$Q_{ij}^U Q_{ji}^U = \text{Tr} (\mathbf{Q}^U)^2 = \frac{3}{2}S^2, \quad (2.9)$$

$$Q_{ij}^U Q_{jk}^U Q_{ki}^U = \text{Tr} (\mathbf{Q}^U)^3 = \frac{3}{4}S^3.$$

<sup>3</sup>Qualquer polinômio com um termo linear não possui um mínimo na origem, que no caso dos cristais líquidos corresponderia à inexistência de uma energia mínima para  $S = 0$ .

<sup>4</sup>Lembre-se que quando  $S > 0$  as moléculas estão mais paralelas ao diretor, enquanto que quando  $S < 0$  as moléculas estão mais perpendiculares ao diretor.

Substituindo estas simplificações (2.9) na equação (2.8) obtemos

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}} = \frac{3}{4} A S^2 + \frac{1}{4} B S^3 + \frac{9}{16} C S^4. \quad (2.10)$$

Na figura 2.3 é possível ver a relação entre a energia livre e o parâmetro de ordem uniaxial,  $S$ . Além disso, também é possível ver que  $A > 0$  permite a existência de um mínimo em  $S = 0$ , enquanto  $A < 0$  produz mínimos em  $S \neq 0$ . Desta forma, podemos concluir que  $A$  é o termo que determina a transição de fase.

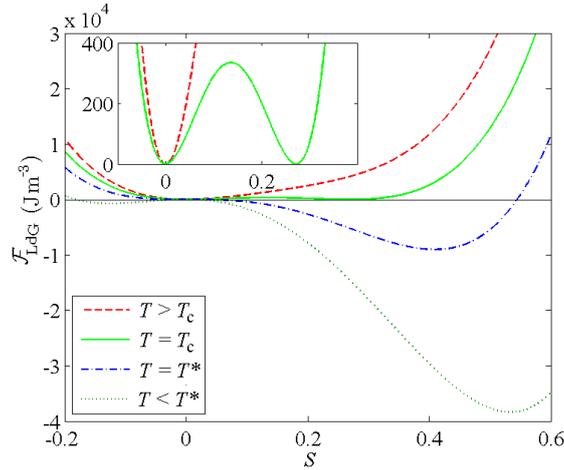


Figura 2.3: Densidade de energia livre em função do parâmetro de ordem escalar uniaxial,  $S$ , para diferentes temperaturas. O gráfico interno é uma ampliação que mostra um mínimo quando  $T > T_c$  e dois mínimos em  $S$  quando  $T = T_c$ . Os parâmetros utilizados neste gráfico são do MBBA [63]:  $a = 8,67 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ,  $B = -2,12 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$  e  $C = 1,74 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ .

Podemos derivar a equação (2.10) em relação a  $S$  e igualar o resultado a zero para encontrar para quais valores de  $S$  a energia livre é minimizada, como segue

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}}}{\partial S} = \left[ a(T - T^*) + \frac{1}{2} B S + \frac{3}{2} C S^2 \right] \frac{3}{2} S = 0. \quad (2.11)$$

Existem três soluções para equação (2.11), que são

$$\begin{aligned} S_1 &= 0, \\ S_2 = S_{\text{eq}} &= \frac{-B + \sqrt{B^2 - 24 a(T - T^*) C}}{6 C}, \\ S_3 &= \frac{-B - \sqrt{B^2 - 24 a(T - T^*) C}}{6 C}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

A primeira solução, isto é,  $S_1 = 0$ , corresponde à fase isotrópica e a energia livre neste caso é  $\mathcal{F}_{\text{LdG}} = 0$ . É importante notar na equação (2.11) que a constante  $C$  deve ser maior que zero para garantir que a energia livre  $\mathcal{F}_{\text{LdG}}$  possua um mínimo para um valor finito de  $S$ . Desta forma, podemos ver que  $S_2$  é maior que zero e, de acordo com a figura 2.3, corresponde a um mínimo global, ou seja,  $S_{\text{eq}}$  corresponde ao valor de equilíbrio do parâmetro de ordem  $S$  na fase nemática.  $S_3$ , por sua vez, é negativo e corresponde a um mínimo local de acordo com a mesma figura.

Na temperatura de transição de fase,  $T_c$ , tanto  $S_1$  quanto  $S_2 > 0$  fornecem o mesmo valor para a energia, ou seja,

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}}(S_2 = S_c) = \mathcal{F}_{\text{LdG}}(S_1) = \frac{3}{4} a(T_c - T^*) S_c^2 + \frac{1}{4} B S_c^3 + \frac{9}{16} C S_c^4 = 0,$$

ou simplesmente

$$a(T_c - T^*) + \frac{1}{3} B S_c + \frac{3}{4} C S_c^2 = 0. \quad (2.13)$$

Nesta mesma temperatura a equação (2.11) assume a seguinte forma:

$$a(T_c - T^*) + \frac{1}{2} B S_c + \frac{3}{2} C S_c^2 = 0. \quad (2.14)$$

Substituindo a equação (2.13) em (2.14), obtemos o valor de  $S_c$

$$S_c = -\frac{2B}{9C}. \quad (2.15)$$

Portanto, podemos concluir que  $B$  deve ser negativo para que  $S_c$  seja maior que zero.

Com o valor de  $S_c$  é possível encontrar a temperatura de transição  $T_c$ . Para isso, basta substituir a equação (2.15) em (2.13) ou (2.14), obtendo-se

$$T_c = T^* + \frac{B^2}{27aC}$$

Como esta tese consiste em um estudo numérico, é conveniente reescrever a densidade de energia de Landau-de Gennes em uma forma adimensional a fim de reduzir o número de parâmetros dependentes. Para isto, sugerimos a seguinte mudança,

$$\boxed{\tilde{Q}_{ij} \rightarrow -\frac{3C}{2B} Q_{ij}}. \quad (2.16)$$

Substituindo este novo parâmetro de ordem tensorial na equação (2.7), obtemos

$$\boxed{\tilde{\mathcal{F}}_{\text{LdG}} = \frac{\sigma}{2} \text{Tr} \tilde{\mathbf{Q}}^2 - \text{Tr} \tilde{\mathbf{Q}}^3 + \frac{1}{2} (\text{Tr} \tilde{\mathbf{Q}}^2)^2 + \dots}, \quad (2.17)$$

onde

$$\boxed{\sigma = \frac{9C}{2B^2} a(T - T^*)} \quad \text{e} \quad \boxed{\tilde{\mathcal{F}}_{\text{LdG}} = \frac{81C^3}{8B^4} \mathcal{F}_{\text{LdG}}}. \quad (2.18)$$

No caso do 5CB na temperatura de  $T = 25^\circ\text{C}$  temos  $a = 0,14 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ,  $B = -1,8 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ ,  $C = 3,6 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$  e  $T^* = 34,2^\circ\text{C}$  [64]. Neste caso,  $\sigma$ , que é conhecido como temperatura reduzida [65, 66] possui o valor  $\sigma = -6,44$ . Substituindo estes valores na equação (2.12), obtemos que o valor do parâmetro de ordem escalar uniaxial de equilíbrio é  $S_{\text{eq}} = 0,58$ .

Além da densidade de energia livre de Landau-de Gennes descrita até aqui, também existe uma densidade de energia associada a variações espaciais do diretor, e é sobre esta energia que iremos discutir na próxima seção. Alguns autores [56, 66] consideram que a densidade de energia elástica faz parte da expansão de Landau-de Gennes, contudo iremos considerá-la separadamente.

## 2.5 Densidade de energia elástica de um cristal líquido nemático

O estado de equilíbrio do diretor em um cristal líquido nemático (não quiral) ocorre quando o diretor não apresenta nenhuma variação espacial. Qualquer variação na direção do diretor contribui para um aumento na densidade de energia livre do sistema. Este comportamento em um cristal líquido nemático é muito semelhante ao sistema massa mola, onde qualquer mudança no comprimento da mola a partir do seu estado de equilíbrio também conduz a um aumento na energia que é proporcional ao quadrado deste deslocamento. Sendo assim, a densidade de energia livre devido à mudança na direção do diretor pode ser escrita em termos do quadrado da variação espacial do diretor, ou seja,

$$\mathcal{F}_{\text{el}} = \frac{1}{2}\mathcal{L}_1 Q_{ij,k} Q_{ij,k} + \frac{1}{2}\mathcal{L}_2 Q_{ij,j} Q_{ik,k} + \frac{1}{2}\mathcal{L}_S Q_{ij,k} Q_{ik,j}, \quad (2.19)$$

onde  $\mathcal{L}_1$ ,  $\mathcal{L}_2$  e  $\mathcal{L}_S$  são conhecidos como “parâmetros elásticos”, que são da ordem de  $10^{-12}\text{N}$  e onde a vírgula implica em uma derivada espacial, isto é,  $Q_{ij,k} = \partial Q_{ij}/\partial x_k$ . As constantes  $\mathcal{L}_i$  são independentes do grau de ordenamento nemático e podem ser interpretadas como a força de interação intermolecular [67].

Lembrando que o diretor possui norma igual a um, ou seja,  $n_i n_i = 1$ , portanto,  $n_i n_{i,j} = 0$ , e usando a definição  $Q_{ij}^U = \frac{1}{2} S_{\text{eq}} (3n_i n_j - \delta_{ij})$ , podemos reescrever a densidade de energia elástica em uma forma conhecida como densidade de energia de Frank [68], como segue

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{Frank}} = & \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \\ & - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \vec{\nabla} \cdot [\vec{n} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})], \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são as constantes elásticas de Frank associadas às deformações na direção do diretor do tipo afunilamento (*splay*), torção (*twist*) e flexão (*bend*), respectivamente. Os valores das constantes elásticas,  $K_{ii}$ , são sempre positivos para assegurar a estabilidade termodinâmica do sistema [69]. Cada uma das deformações, associadas às constantes elásticas, estão representadas esquematicamente na figura 2.4.

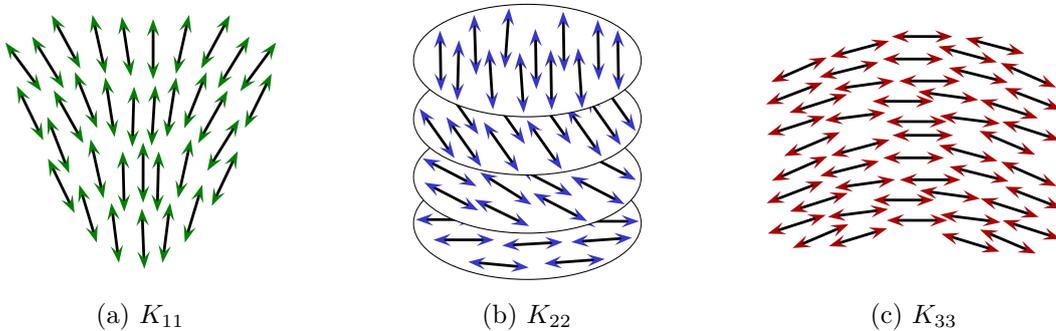


Figura 2.4: Três possíveis tipos de deformações ocorrendo em um cristal líquido nemático.

Quando integramos a densidade de energia de Frank em todo o volume, o último termo, conhecido como *saddle-splay*, pode ser trocado por uma integral de superfície utilizando

o teorema de Gauss. Portanto, este termo está associado com a energia na superfície e é responsável por conduzir modificações nas condições de contorno [70]. Neste caso, se nosso interesse for descrever apenas o volume (*bulk*) de um cristal líquido, o que equivale computacionalmente a utilizar condições periódicas de contorno, o termo *saddle-splay* pode ser desconsiderado.

A relação entre as constantes  $K_{ij}$  e  $\mathcal{L}_i$  são [70]

$$\begin{aligned} K_{11} = K_{33} &= \frac{9}{4} S_{\text{eq}}^2 (2\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_S), \\ K_{22} &= \frac{9}{2} S_{\text{eq}}^2 \mathcal{L}_1, \\ K_{24} &= \frac{9}{4} S_{\text{eq}}^2 \mathcal{L}_S. \end{aligned}$$

Valores numéricos das constantes  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ , podem ser obtidos experimentalmente por meio da medida das deformações causadas pela aplicação de um campo externo (Transição de Fréedericksz) [71]. Estas constantes são da ordem de  $10^{-12}\text{N}$ . A constante  $K_{24}$  pode ser medida pelo estudo das estruturas tridimensionais formadas em um capilar com ancoramento homeotrópico [72], e o valor desta constante é da mesma ordem de grandeza das constantes de Frank.

É importante notar que neste tipo de abordagem as constantes  $K_{11}$  e  $K_{33}$  são tratadas como sendo iguais. Uma forma de distinguir esta igualdade é pela introdução do termo [73]

$$\frac{1}{2} \mathcal{L}_3 Q_{ij} Q_{kl,i} Q_{kl,j} \quad (2.21)$$

na equação (2.19). Com esta alteração, a nova relação entre as constantes elásticas e os parâmetros elásticos são

$$\begin{aligned} K_{11} &= \frac{9}{4} S_{\text{eq}}^2 (2\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 - S\mathcal{L}_3 + \mathcal{L}_S), \\ K_{22} &= \frac{9}{4} S_{\text{eq}}^2 (2\mathcal{L}_1 - S\mathcal{L}_3), \\ K_{33} &= \frac{9}{4} S_{\text{eq}}^2 (2\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + S\mathcal{L}_3 + \mathcal{L}_S), \\ K_{24} &= \frac{9}{4} S_{\text{eq}}^2 \mathcal{L}_S. \end{aligned}$$

Além de (2.21), outros termos podem ser adicionados na equação (2.19). Por exemplo, em um cristal líquido nemático quiral, que apresenta uma torção intrínseca, é necessário a adição do termo

$$\mathcal{L}_q (2q_0 \epsilon_{ijk} Q_{ij} Q_{lk,j}),$$

onde  $\epsilon_{ijk}$  é o símbolo de Levi-Civita e  $q_0 = 2\pi/p$ , em que  $p$  corresponde ao passo da hélice formado pela sucessiva torção do diretor entre dois planos moleculares. Este termo também é muito empregado quando o cristal líquido apresenta *blue phase* [74–77].

Uma aproximação muito utilizada para simplificar a densidade de energia elástica no volume consiste em fazer  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$  e  $K_{24} = 0$  e, portanto,  $\mathcal{L}_1 = \mathcal{L}$  e  $\mathcal{L}_2 = \mathcal{L}_S = 0$ . Neste caso, a densidade de energia elástica (2.19) pode ser reescrita da seguinte forma

$$\mathcal{F}_{\text{el}} = \frac{1}{2} \mathcal{L} Q_{ij,k} Q_{ij,k},$$

onde  $\mathcal{L} = \frac{4}{9S_{\text{eq}}^2}K$ . A equação de Frank (2.20), nesta aproximação, torna-se

$$\mathcal{F}_{\text{Frank}} = \frac{1}{2}K \left[ (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right]. \quad (2.22)$$

A adequação desta aproximação está diretamente ligada ao material. Por exemplo, para o MBBA a constante  $K_{22}$  difere da média  $5,83 \times 10^{-12}\text{N}$  em aproximadamente 30% [78]. Apesar desta diferença, esta aproximação de uma única constante é capaz de descrever qualitativamente a orientação do diretor em uma amostra de cristal líquido nemático. No próximo capítulo faremos uso desta densidade de energia (2.22) para mostrar a configuração do diretor ao redor de um ponto singular.

Aqui também podemos utilizar a redefinição do parâmetro de ordem tensorial, dado pela equação (2.16), para reescrever a densidade de energia elástica (2.19) na forma adimensional, como segue

$$\tilde{\mathcal{F}}_{\text{el}} = \frac{1}{2}\tilde{\mathcal{L}}_1 \tilde{Q}_{ij,\tilde{k}} \tilde{Q}_{ij,\tilde{k}} + \frac{1}{2}\tilde{\mathcal{L}}_2 \tilde{Q}_{ij,\tilde{j}} \tilde{Q}_{ik,\tilde{k}} + \frac{1}{2}\tilde{\mathcal{L}}_S \tilde{Q}_{ij,\tilde{k}} \tilde{Q}_{ik,\tilde{j}}, \quad (2.23)$$

onde

$$\tilde{\mathcal{L}}_i = \frac{9C}{2B^2(\Delta)^2} \mathcal{L}_i \quad \text{e} \quad \tilde{\mathcal{F}}_{\text{el}} = \frac{81C^3}{8B^4} \mathcal{F}_{\text{el}}. \quad (2.24)$$

Na equação (2.23), o termo  $\tilde{Q}_{ij,\tilde{k}}$  corresponde à derivada da matriz  $\tilde{Q}_{ij}$  em relação à coordenada adimensional  $\tilde{x}_k$ . Antes de definir a coordenada adimensional, é importante lembrar que nossa ideia principal é discretizar o espaço em pontos igualmente espaçados e atribuir valores para o parâmetro de ordem tensorial em cada ponto. Assim, a coordenada adimensional é definida pela seguinte relação

$$\tilde{x}_k = x_k/\Delta,$$

onde  $\Delta$  é a distância entre dois pontos da rede. Neste sentido, uma derivada de primeira ordem pode passar a ser calculada (numericamente) da seguinte forma

$$Q_{ij,k}^l = (Q_{ij}^{l+1} - Q_{ij}^{l-1})/2,$$

em que  $l$  é o índice que representa um ponto na rede.

Para o 5CB, na aproximação de um única constante, o parâmetro elástico vale  $L = 3,0 \times 10^{-12}\text{N}$  [64], considerando  $\Delta = 1,0 \times 10^{-9}\text{m}$  temos que  $\tilde{\mathcal{L}} = 15,0$ . Note que a densidade de energia elástica escrita na forma adimensional agora tem a mesma ordem de grandeza da densidade de energia do modelo de Landau-de Gennes.

## 2.6 Densidade de energia de ancoramento

Quando um cristal líquido está confinado em um recipiente como, por exemplo, um capilar, seu ordenamento orientacional pode sofrer ligeiras modificações devido à interação das moléculas com a parede. Este fenômeno é conhecido como ancoramento e também ocorre na interface do cristal líquido com ar ou líquidos.

É possível tratar superfícies com polímeros ou surfactantes, de modo que quando um cristal líquido entra em contato com tais superfícies ele se alinha de acordo com as

condições impostas pela superfície. Os dois alinhamentos mais comuns são o planar e o homeotrópico, onde o ordenamento é paralelo ou perpendicular em relação a superfície, respectivamente. Qualquer variação deste ordenamento causa um aumento na energia. Em 1969, Rapini-Papoular [79] propuseram que a densidade de energia de interação entre o cristal líquido e a superfície é dada por

$$\mathcal{F}_s = \frac{1}{2}W [1 - (\vec{n} \cdot \hat{\nu})^2] ,$$

onde  $W$  é a intensidade do ancoramento e  $\hat{\nu}$  corresponde à direção imposta pela superfície. Em 1992, Nobili *et al.* [80] generalizaram a equação de Rapini-Papoular, escrevendo a densidade de energia de ancoramento em função do parâmetro de ordem tensorial, ou seja,

$$\mathcal{F}_s = \frac{1}{2}W (Q_{ij} - Q_{ij}^0)^2 , \quad (2.25)$$

onde  $Q_{ij}^0$  corresponde ao valor do parâmetro de ordem imposto pela superfície. Note que, agora, qualquer variação dos parâmetros de ordem escalares conduz a uma mudança na energia. Valores típicos de  $W$  vão de  $10^{-3}$  a  $10^{-7}\text{Jm}^{-2}$  [81]. Para valores entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4}\text{Jm}^{-2}$ , o ancoramento é considerado forte, no sentido que o alinhamento imposto pela superfície propaga-se para o volume. Já para valores entre  $10^{-5}$  e  $10^{-7}\text{Jm}^{-2}$ , o ancoramento é considerado fraco.

Substituindo a definição (2.16) na densidade de energia de ancoramento obtemos

$$\boxed{\tilde{\mathcal{F}}_s = \frac{1}{2}\tilde{W} (\tilde{Q}_{ij} - \tilde{Q}_{ij}^0)^2} , \quad (2.26)$$

onde

$$\boxed{\tilde{W} = \frac{9C}{2B^2(\Delta)} W} \quad \text{e} \quad \boxed{\tilde{\mathcal{F}}_s = \frac{81C^3}{8B^4} \frac{\mathcal{F}_s}{\Delta}} . \quad (2.27)$$

Para que  $\tilde{\mathcal{F}}_s$  seja adimensional foi necessário introduzir uma “espessura” para a superfície [82]. Para um típico cristal líquido, como o 5CB, temos que  $\tilde{W} \sim 4,0$  para um ancoramento forte e  $\tilde{W} \sim 4,0 \times 10^{-4}$  para um ancoramento fraco.

## 2.7 Efeitos de um campo elétrico externo em um cristal líquido nemático

A maioria das moléculas de um cristal líquido possui um momento de dipolo permanente. Apesar disso, na ausência de um campo elétrico externo, estes dipolos não possuem um alinhamento devido a agitação térmica. Contudo, na presença de um campo elétrico, estes dipolos alinham-se produzindo uma polarização,  $\vec{P}$ , no material. Esta polarização, que corresponde a este conjunto de dipolos por unidade de volume, é proporcional ao campo elétrico (válido apenas para campos elétricos de baixa intensidade), isto é,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^E \vec{E} , \quad (2.28)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi^E$  é a suscetibilidade elétrica do material. Uma notável característica das moléculas uniaxiais é que elas apresentam dois valores

para a suscetibilidade elétrica. Um valor na direção do diretor,  $\chi_{\parallel}^E$ , e outro valor na direção perpendicular ao diretor,  $\chi_{\perp}^E$ . Assim,  $\chi^E$  presente na equação (2.28) é na verdade um tensor e, considerando que o diretor está alinhado com o eixo  $z$ , este tensor pode ser representado na forma de uma matriz, como segue

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{\perp}^E & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp}^E & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} .$$

Desta forma, como podemos observar, o valor da polarização depende da direção em que o campo elétrico é aplicado. Com o auxílio da figura 2.5, podemos reescrever a polarização  $\vec{P}$ , em termos de direções arbitrárias para o campo elétrico e diretor, da seguinte forma

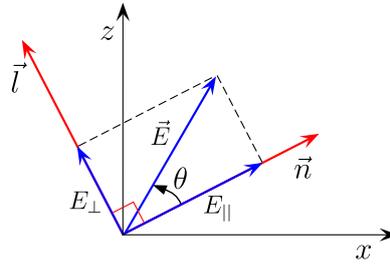


Figura 2.5: Diagrama esquemático mostrando as componentes do campo elétrico paralela e perpendicular ao diretor. Note que  $E_{\parallel} = (\vec{E} \cdot \vec{n})$  e  $E_{\perp} = |\vec{E} - (\vec{E} \cdot \vec{n})\vec{n}|$ .

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \epsilon_0 \left\{ \chi_{\parallel}^E (\vec{E} \cdot \vec{n})\vec{n} + \chi_{\perp}^E [\vec{E} - (\vec{E} \cdot \vec{n})\vec{n}] \right\} \Rightarrow \\ \vec{P} &= \epsilon_0 \left[ \chi_{\perp}^E \vec{E} + (\chi_{\parallel}^E - \chi_{\perp}^E) (\vec{E} \cdot \vec{n})\vec{n} \right] . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Assim como a suscetibilidade elétrica, as moléculas uniaxiais têm uma componente da constante dielétrica ao longo do diretor,  $\epsilon_{\parallel}$ , e outra componente da constante dielétrica perpendicular ao diretor,  $\epsilon_{\perp}$ . As relações entre as componentes da constante dielétrica e as componentes da suscetibilidade elétrica são [35]

$$\begin{aligned} \epsilon_{\parallel} &= (1 + \chi_{\parallel}^E) , \\ \epsilon_{\perp} &= (1 + \chi_{\perp}^E) . \end{aligned}$$

A existência de uma polarização no material tem como consequência o surgimento do vetor de deslocamento elétrico, que é dado por [83]

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} .$$

Substituindo as componentes da suscetibilidade elétrica pelas componentes da constante dielétrica na polarização dada pela equação (2.29) e, a seguir, substituindo este resultado na definição do deslocamento elétrico, obtemos

$$\vec{D} = \epsilon_0 \left[ \epsilon_{\perp} \vec{E} + \Delta\epsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})\vec{n} \right] ,$$

onde  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  é a anisotropia dielétrica. Esta anisotropia dielétrica pode ser positiva ( $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ ) ou negativa ( $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ ). Na maioria dos cristais líquidos nemáticos esta anisotropia dielétrica está na região dos  $-5$  a  $+30$  [71]. No caso de cristais líquidos com  $\Delta\epsilon > 0$ , o diretor tende a ficar alinhado com a direção do campo elétrico aplicado, como mostrado na figura 2.6a. Este alinhamento reduz o campo elétrico dentro do material devido ao efeito da polarização e, como consequência, a energia é reduzida. Um exemplo de cristal líquido com anisotropia dielétrica positiva é o 5CB, cuja estrutura está representada na figura 2.6b.

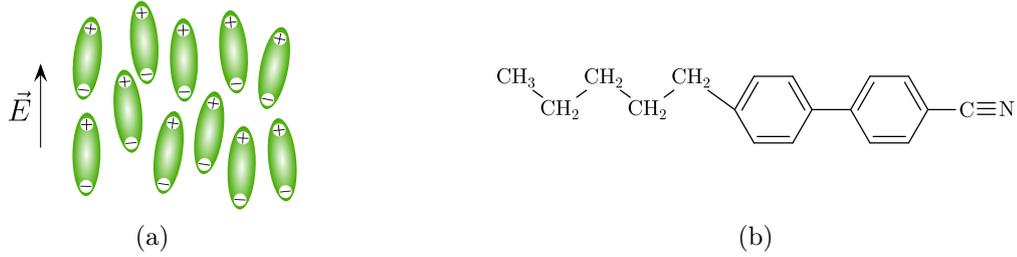


Figura 2.6: Em (a) é mostrada a configuração de um grupo de moléculas com anisotropia dielétrica positiva na presença de um campo elétrico externo. Em (b) temos a representação molecular do 5CB, que possui anisotropia dielétrica positiva.

Já no caso de cristais líquidos com  $\Delta\epsilon < 0$ , o diretor, como pode ser visto na figura 2.7a, tende a ficar perpendicular à direção do campo elétrico aplicado. O PAA é um exemplo de cristal líquido que possui uma anisotropia dielétrica negativa e sua estrutura molecular está representada na figura 2.7b.

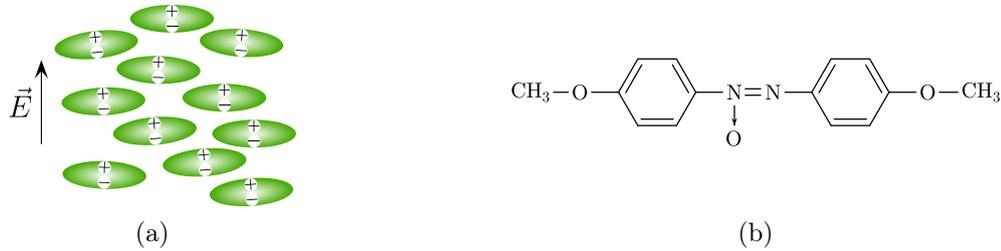


Figura 2.7: Em (a) é mostrada a configuração de um grupo de moléculas com anisotropia dielétrica negativa na presença de um campo elétrico externo. Em (b) temos a representação molecular do PAA, que possui a anisotropia dielétrica negativa.

A densidade de energia por unidade de volume associada a um campo elétrico externo é [84]

$$\mathcal{F}_E = - \int_0^{\vec{E}} \vec{D} \cdot d\vec{E}' = -\epsilon_0 \int_0^{\vec{E}} \left[ \epsilon_{\perp} \vec{E}' + \Delta\epsilon (\vec{E}' \cdot \vec{n}) \vec{n} \right] \cdot d\vec{E}' \Rightarrow$$

$$\mathcal{F}_E = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\perp} E^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \Delta\epsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})^2. \quad (2.30)$$

Note que o primeiro termo na densidade energia é independente da orientação das moléculas. O segundo termo favorece o alinhamento paralelo do diretor com o campo elétrico, se  $\Delta\epsilon > 0$ , ou favorece o alinhamento perpendicular, se  $\Delta\epsilon < 0$ .

É possível expressar  $\mathcal{F}_E$  em função do parâmetro de ordem tensorial, bastando para isso introduzir as seguintes alterações na equação (2.30),

$$\mathcal{F}_E = -\frac{1}{2}\epsilon_0 \left\{ \left( \frac{2}{3}\epsilon_{\perp} + \frac{1}{3}\epsilon_{\parallel} \right) E_i E_i + \frac{2}{3} \frac{\Delta\epsilon}{S_{\text{eq}}} \left[ \frac{1}{2} S_{\text{eq}} (3n_i n_j - \delta_{ij}) \right] E_i E_j \right\} \Rightarrow$$

$$\mathcal{F}_E = -\frac{1}{2}\epsilon_0 \left[ \bar{\epsilon} E_i E_i + \frac{2}{3} \Delta\epsilon^m Q_{ij}^U E_i E_j \right], \quad (2.31)$$

onde  $\bar{\epsilon} = (2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel})/3$  é a média da permissividade elétrica do cristal líquido e  $\Delta\epsilon^m = \epsilon_{\parallel}^m - \epsilon_{\perp}^m$  é a anisotropia dielétrica microscópica. A relação entre a anisotropia dielétrica macroscópica e a microscópica é  $\Delta\epsilon = S\Delta\epsilon^m$ . A introdução desta anisotropia dielétrica microscópica está relacionada com o fato de o parâmetro de ordem escalar sofrer modificações em seu valor ao longo da amostra.

Baseado na equação (2.31), podemos considerar que, em uma primeira aproximação, a densidade de energia em um cristal líquido devida à presença de um campo elétrico, para o caso em que o parâmetro de ordem escalares variam espacialmente, é dada por

$$\mathcal{F}_E = -\frac{1}{3}\epsilon_0 \Delta\epsilon^m E_i E_j Q_{ij}. \quad (2.32)$$

Note que não incluímos o primeiro termo da equação (2.31) porque este não depende do parâmetro de ordem, isto é, é constante sobre toda a amostra e desaparece em um processo de minimização.

Substituindo a redefinição do parâmetro de ordem tensorial (2.16) na equação (2.32), obtemos

$$\tilde{\mathcal{F}}_E = \tilde{E} \hat{e}_i \hat{e}_j \tilde{Q}_{ij}, \quad (2.33)$$

onde  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_j$  são versores que indicam a direção do campo elétrico e  $\tilde{E}$  é definido da seguinte forma

$$\tilde{E} = \frac{9C^2}{4B^3} \epsilon_0 \Delta\epsilon^m |\vec{E}|^2. \quad (2.34)$$

A relação entre  $\tilde{\mathcal{F}}_E$  e  $\mathcal{F}_E$  é dada por

$$\tilde{\mathcal{F}}_E = \frac{81C^3}{8B^4} \mathcal{F}_E. \quad (2.35)$$

Nos laboratórios de cristais líquidos é usual a aplicação de campos elétricos da ordem de  $1 \sim 100 \text{ V}/\mu\text{m}$  [85]. Sendo assim, considerando um campo elétrico externo de  $E = 10,0 \text{ V}/\mu\text{m}$  sendo aplicado em um 5CB e  $\Delta\epsilon = 11,5$  [86], obtemos  $\tilde{E} = -0,086$ .

No próximo capítulo mostraremos quais as configurações do diretor que minimizam as densidades de energia tratadas até aqui.

# Capítulo 3

## Dinâmica do parâmetro de ordem tensorial

A energia total de um cristal líquido nemático pode ser escrita integrando a soma de todas as densidades de energia descritas no Capítulo 2, ou seja,

$$F_T = \int_{\Omega} (\mathcal{F}_{\text{LdG}} + \mathcal{F}_{\text{el}} + \mathcal{F}_{\text{E}}) dV + \int_{\Sigma} \mathcal{F}_{\text{S}} dA,$$

onde  $\Omega$  corresponde ao volume ocupado pela amostra de cristal líquido e  $\Sigma$  à superfície que limita este volume. Neste capítulo, vamos verificar quais configurações do diretor minimizam esta energia total. Além disso, descreveremos a equação que fornece a dinâmica de orientação de uma determinada condição inicial para uma configuração em que a energia é mínima, em outras palavras, abordaremos a equação que fornece a evolução do parâmetro de ordem tensorial. Também veremos que é possível impor uma dinâmica nas condições de contorno.

### 3.1 Minimização da energia de um cristal líquido nemático

Em um processo de minimização de energia, começamos por considerar que uma pequena variação arbitrária do parâmetro de ordem tensorial,  $\delta Q_{ij}$ , produz um aumento na energia total do sistema, isto é,  $F[Q_{ij}] \rightarrow F'[Q'_{ij}]$ , onde  $Q'_{ij} = Q_{ij} + \delta Q_{ij}$ . Em seguida, basta calcular  $\delta F = F' - F$  e buscar quais as condições em que  $\delta F = 0$ . Para um sistema onde existe a presença de uma energia de superfície, a variação  $\delta F_T$  é dada por [68]

$$\begin{aligned} \delta F_T &= \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{b}}}{\partial Q_{ij}} - \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{b}}}{\partial Q_{ij,k}} \right] \delta Q_{ij} dV \\ &+ \oint_{\Sigma} \left[ \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{b}}}{\partial Q_{ij,k}} \nu_k + \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{S}}}{\partial Q_{ij}} \right] \delta Q_{ij} dA, \end{aligned}$$

onde  $\mathcal{F}_{\text{b}} = \mathcal{F}_{\text{LdG}} + \mathcal{F}_{\text{el}} + \mathcal{F}_{\text{E}}$  e  $\nu_k$  representa as componentes cartesianas de um versor normal à superfície. Como  $\delta F_T$  deve ser nulo, para que isso seja um mínimo, independentemente

da escolha de  $\delta Q_{ij}$ , então temos que

$$\left[ \frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial Q_{ij}} - \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial Q_{ij,k}} \right]_{\text{Volume}} = 0, \quad (3.1)$$

$$\left[ \frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial Q_{ij,k}} \nu_k + \frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial Q_{ij}} \right]_{\text{Superfície}} = 0, \quad (3.2)$$

válido para qualquer volume  $\Omega$  limitado por uma superfície fechada  $\Sigma$ .

Sendo assim, substituindo as equações (2.7), (2.19), (2.32) e (2.25) em (3.1) e (3.2), encontraremos como devem ser os cinco graus de liberdade, presentes no parâmetro de ordem tensorial, que minimizam a energia do cristal líquido nemático. Porém, antes de fazermos esta substituição, é conveniente introduzirmos algumas simplificações, isto é, substituímos as densidades de energia separadamente e, ainda, impomos algumas restrições. Neste sentido, veremos que surgirão alguns resultados interessantes, como os defeitos topológicos que trataremos na próxima seção.

## 3.2 Defeitos topológicos

A transição da fase isotrópica para a fase nemática por meio de uma rápida variação da temperatura (*quench*) não ocorre de forma imediata. Ao invés disso, são formados pequenos domínios nemáticos, como pode ser visto na figura 3.1. Estes domínios, que possuem diferentes orientações, tendem a aumentar seu tamanho e coalescer, isto é, tendem a se juntar. É justamente na junção destes domínios que podem<sup>1</sup> surgir defeitos topológicos.

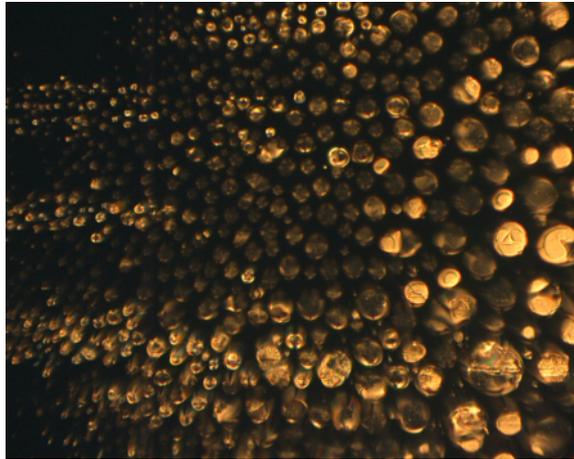


Figura 3.1: Similar à figura 1.13, embora neste caso a foto tenha sido obtida no início da transição da fase isotrópica para fase nemática. Note que é possível observar os domínios nemáticos formados nesta transição. Esta foto também foi obtida no laboratório de fluidos complexos da Universidade Estadual de Maringá. O tamanho da imagem é de  $520 \times 390 \mu\text{m}^2$ .

Como veremos mais adiante, os defeitos são caracterizados por possuírem considerável distorção do diretor em relação aos diretores mais próximos, bem como uma redução no

<sup>1</sup>No caso em que os domínios apresentam a mesma orientação, não ocorre a formação de defeitos topológicos.

grau de ordenamento nemático ( $S$ ) e um aumento na biaxialidade ( $P$ ). Desta forma, de maneira simplista, podemos inferir que, defeitos são regiões em que o parâmetro de ordem sofre modificações abruptas.

Teoricamente, estes defeitos podem ser do tipo ponto, linha (desclinação) ou parede:

- Defeitos do tipo ponto presentes no volume recebem o nome de *hedgheogs*, enquanto os *boojums* são os defeitos do tipo ponto encontrados em superfícies. A existência deste tipo de defeito está diretamente ligada às condições de contorno impostas pelas paredes dos porta amostras [84].
- Os defeitos do tipo linha são tão frequentes que representam um grande problema para a indústria de mostradores digitais, por espalharem a luz [87]. Este tipo de defeito é unidimensional e consiste no “carro chefe” deste trabalho.
- As paredes são defeitos bidimensionais que separam dois domínios com diferentes orientações [88].

À medida que o sistema evolui ao longo do tempo para alcançar uma configuração de equilíbrio, ou seja, de mínima energia, a cadeia de defeitos também evolui. Por exemplo, defeitos pontuais aniquilam-se mutuamente, defeitos do tipo linha fechada, também conhecidos como *loops*, podem contrair-se até desaparecerem e defeitos linha tendem a se esticar a fim de reduzirem a energia [89, pp. 141-165].

Tendo em vista que o principal objetivo deste trabalho é o estudo das desclinações, restringiremos nossa atenção ao plano perpendicular de uma desclinação e verificaremos qual a configuração que o diretor assume ao redor desta desclinação. Para realizarmos esta tarefa, consideraremos que o diretor não pode sair do plano e que, em cada ponto deste plano, o diretor possui uma determinada direção, dada pelo ângulo  $\beta = \beta(x, y)$ , que é o ângulo que o diretor forma com o eixo  $x$  no sentido horário. Além disso, para facilitar, consideraremos que a desclinação atravessa a origem deste sistema de coordenadas, como mostrado na figura 3.2. Neste contexto, as componentes do diretor são

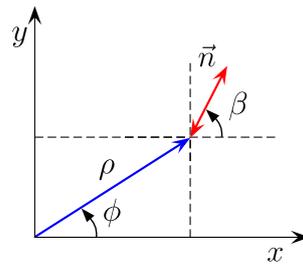


Figura 3.2: Especificação das coordenadas da configuração do diretor ao redor de uma desclinação.

$$\begin{aligned} n_x &= \cos[\beta(x, y)], \\ n_y &= \text{sen}[\beta(x, y)], \\ n_z &= 0. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Como já mencionado, desejamos conhecer a configuração do diretor ao redor da desclinação, isto é, encontrar a forma da função  $\beta(x, y)$ . Para isso, basta resolvermos as equações, (3.1) e (3.2) com as seguintes restrições:

- i. Analisaremos apenas o volume, não levando em conta as contribuições de superfície, nem as contribuições provenientes de campos exteriores, isto é,  $\mathcal{F}_S = \mathcal{F}_E = 0$ . Note que esta restrição indica que não é necessário resolver a equação (3.2).
- ii. Consideraremos o caso uniaxial homogêneo, isto é, o parâmetro de ordem  $S$  constante e o parâmetro de ordem  $P$  nulo em todos os pontos do espaço;
- iii. Como  $S$  é constante e  $P$  é nulo, podemos afirmar que  $\mathcal{F}_{\text{LaG}}$  é constante - ver equação (2.10), de modo que este termo pode ser retirado da equação (3.1) restando, assim, apenas a densidade de energia elástica,  $\mathcal{F}_{\text{el}}$ .
- iv. Outra consequência de  $S$  ser constante e  $P$  nulo é que a densidade de energia elástica dada pela equação (2.19) pode ser simplificada para a densidade de energia elástica de Frank. Com o intuito de facilitar um pouco mais, adotaremos a aproximação de uma única constante elástica, o que resulta na redução da energia elástica de Frank para a equação (2.22).

Levando em conta todas estas restrições, temos que a energia por unidade de volume (*bulk*) do sistema é

$$\mathcal{F}_b = \frac{1}{2}K \left[ (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right], \quad (3.4)$$

que consiste na densidade de energia de Frank na aproximação de uma única constante elástica. Desta forma, substituindo as componentes do diretor dada pela equação (3.3), obtemos

$$\mathcal{F}_b = \frac{1}{2}K \left[ \left( \frac{\partial \beta}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \beta}{\partial y} \right)^2 \right]. \quad (3.5)$$

A densidade de energia do sistema era um funcional que dependia do parâmetro de ordem tensorial e da variação espacial deste parâmetro, e que agora passa a depender da função  $\beta$  e da derivada desta função. Portanto, a equação (3.1) passa a ser reescrita da seguinte forma

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

Desta forma, podemos afirmar que a função  $\beta(x, y)$ , que minimiza  $\mathcal{F}_b$ , deve satisfazer à seguinte equação

$$\left[ \left( \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} \right) + \left( \frac{\partial^2 \beta}{\partial y^2} \right) \right] = 0$$

que corresponde à equação de Laplace em duas dimensões. A figura 3.2 nos convida a escrever a equação de Laplace em coordenadas cilíndricas, ou seja,

$$\left( \frac{\partial \beta}{\partial \rho^2} \right) + \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \beta}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{\partial^2 \beta}{\partial \phi^2} \right) = 0, \quad (3.6)$$

onde

$$x = \rho \cos(\phi) \quad \text{e} \quad y = \rho \sin(\phi)$$

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2} \quad \text{e} \quad \phi = \tan^{-1} \left( \frac{y}{x} \right).$$

Considerando que a configuração do diretor ao redor da desclinação não depende da coordenada radial, isto é,  $\beta = \beta(\phi)$ , uma possível solução da equação (3.6) é

$$\beta = m\phi + B(\phi), \quad (3.7)$$

onde  $m$  é constante e  $B(\phi)$  é uma função harmônica<sup>2</sup> e regular na origem. Normalmente,  $B(\phi)$  é tomado como constante,  $\beta_0$ , e esta constante define a orientação relativa dos diretores em relação ao sistema de coordenadas adotado. Um dos pré requisitos para que uma função seja caracterizada como tal<sup>3</sup>, é que cada elemento do seu domínio não pode possuir duas imagens. Neste sentido, é necessário impor que  $m$  seja um múltiplo de  $\pm 1/2$ , caso contrário, quando  $\phi = 2\pi$ , temos que  $\beta(\phi)$  pode ser igual a  $\pi$  ou  $2\pi$ , devido à simetria em que  $\vec{n} = -\vec{n}$ .

A figura 3.3 mostra a configuração do diretor ao redor da desclinação para alguns valores de  $m$  e  $\beta_0$ .

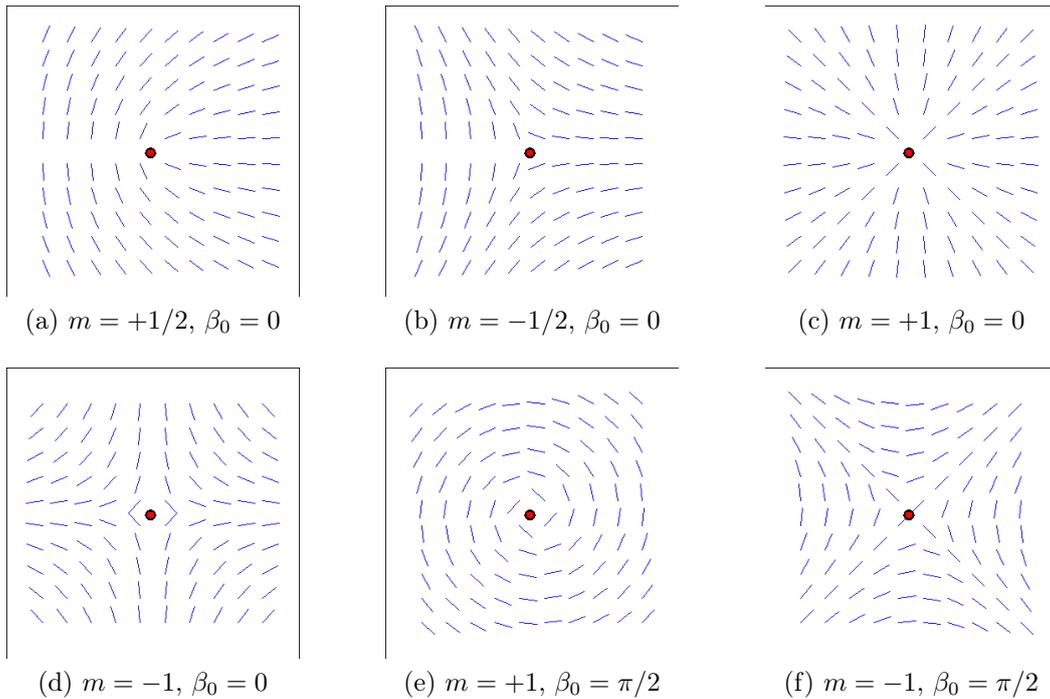


Figura 3.3: Possíveis configurações do diretor nas proximidades de uma desclinação.

Apenas como curiosidade, é interessante notar que nossa impressão digital, como ilustrada na figura 3.4, possui alguns defeitos, isto é, as linhas que a formam são muito semelhantes à configuração do diretor ao redor de uma desclinação.

No capítulo 1, vimos que a intensidade de luz que atravessa dois polarizadores cruzados com uma amostra de cristal líquido entre eles é dado pela equação (1.6), isto é, a

<sup>2</sup>Funções harmônicas são funções que satisfazem à equação de Laplace [90].

<sup>3</sup>Função no sentido de ser uma função de único valor e não uma função de múltiplos valores. Um exemplo de funções de múltiplos valores são as funções trigonométricas inversas.



Figura 3.4: Na impressão digital é possível ver um defeito  $m = -1/2$  na parte inferior e um defeito  $m = 1/2$  para parte superior.

intensidade depende do ângulo que o diretor faz com o eixo do polarizador. Nos casos em que o diretor está perpendicular ou paralelo ao eixo do polarizador, nenhuma luz é transmitida. Para todos os outros casos, existe uma intensidade de luz diferente de zero que atravessa o sistema. Assim, quando temos uma desclinação entre dois polarizadores, é possível observar duas manchas que se encontram em um ponto, para desclinações semi-inteiras ( $m = \pm 1/2$ ), e quatro manchas se encontrando em um ponto, para desclinações inteiras ( $m = \pm 1$ ). Estes pontos correspondem justamente às desclinações. Como já foi mencionado, este tipo de imagem é conhecido como textura *Schlieren*.

Uma forma de diferenciar as desclinações com carga topológica positiva e negativa é girando um dos polarizadores. As manchas que girarem no mesmo sentido do polarizador são positivas e as manchas que girarem no sentido contrário são negativas. Este tipo de análise pode ser verificado entre nas figuras 4.13a e 4.13b, onde o polarizador foi girado em um ângulo de  $40^\circ$ .

Nas desclinações mostradas na figura 3.3, o eixo de rotação do diretor ao redor da desclinação é paralelo à própria desclinação. Porém, existe um tipo de defeito conhecido como desclinação torção (*twist disclination*), onde o eixo de rotação do diretor é perpendicular ao eixo da desclinação. Este tipo de defeito também é solução da equação de Laplace só que, neste caso,  $\phi = \tan^{-1}(z/x)$ . Além disso,  $n_x = \cos[\beta(x, z)]$ ,  $n_y = 0$  e  $n_z = \sin[\beta(x, z)]$ .

A configuração do diretor ao redor do defeito do tipo torção pode ser visto na figura 3.5. Nesta figura são mostrados apenas os defeitos do tipo torção com carga topológica positiva. Os defeitos com carga topológica negativa são a imagem especular destes. Defeitos do tipo torção entre dois polarizadores não produzem o padrão *Schlieren*, tornando-se assim um defeito de difícil observação experimental.

Um fato interessante é que desclinações semi-inteiras são topologicamente equivalentes, ou seja, desclinações semi-inteiras com carga topológica positiva podem ser continuamente deformadas para desclinações com carga topológica negativa, e vice-versa. Este processo de transformação é intermediado por uma desclinação do tipo torção [3]. No capítulo referente aos resultados, mostraremos como realizar esta deformação numericamente e apresentaremos os ingredientes necessários para realizar esta deformação experimentalmente.

Substituindo a solução (3.7) na equação (3.5), obtemos a densidade de energia ao redor da desclinação como sendo

$$\mathcal{F}_b = \frac{1}{2} K \frac{m^2}{\rho^2}.$$

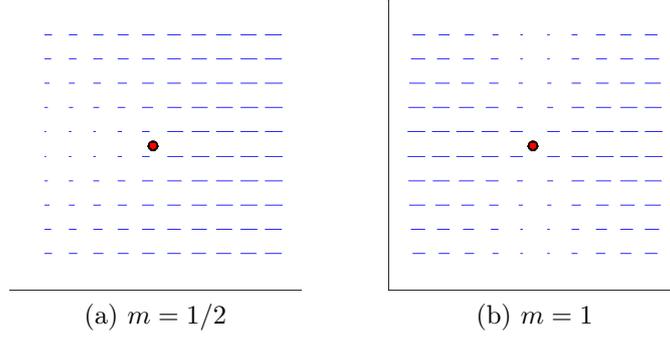


Figura 3.5: Configuração do diretor em torno de um defeito do tipo torção com diferentes  $m$ . Note que o tamanho do segmento azul está diretamente relacionado com a projeção do diretor no plano  $x - y$ .

Como a densidade de energia diverge na desclinação, concluímos que esta abordagem simplificada não é suficiente para descrever o núcleo do defeito. Desta forma, para calcularmos a energia da configuração do diretor ao redor da desclinação, definiremos um raio limite,  $r_c$ , acima do qual a energia por unidade de comprimento é dada por

$$\mathcal{F}_L = \frac{1}{2} K m^2 \int_0^{2\pi} \int_{r_c}^R \frac{1}{\rho^2} d\rho \rho d\phi + E_c \Rightarrow$$

$$\mathcal{F}_L = \frac{1}{2} K m^2 \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) + E_c, \quad (3.8)$$

onde  $E_c$  corresponde à energia do núcleo (*core*) da desclinação. Quando temos um defeito isolado em uma camada infinita, ou seja,  $R \rightarrow \infty$ , temos como consequência  $\mathcal{F}_L \rightarrow \infty$ . Tal situação é apenas hipotética, pois na prática os defeitos surgem aos pares com sinais trocados [2].

Usando a equação (3.8), é possível notar que desclinações inteiras,  $m = \pm 1$ , possuem uma energia duas vezes maior do que a soma de duas desclinações semi-inteiras,  $m = \pm 1/2$ . Portanto, é esperado que uma desclinação inteira se divida em duas desclinações semi-inteiras. Apesar disso, foi observada a existência de desclinações inteiras, tanto experimentalmente [17, 91–94] quanto numericamente [87, 95, 96].

Na década de 1970 foi mostrado teoricamente por Cladis e Kleman [97] e experimentalmente por Meyer [98] que, em defeitos com  $m = \pm 1$ , o diretor tende a abandonar a configuração planar e passar a escapar para a terceira dimensão. Como consequência deste escape, não é mais observada a presença de uma singularidade e a energia do sistema é reduzida. Para mostrar que a energia do escape realmente é menor que a energia da desclinação planar, vamos considerar a seguinte configuração: Um cristal líquido nemático em um capilar de raio  $\rho_0$  com um ancoramento homeotrópico. Para este arranjo, consideraremos novamente que o parâmetro de ordem escalar uniaxial é constante e o biaxial é nulo. Além disso, as componentes do diretor agora são escritas da seguinte forma

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(\beta) \text{sen}(\gamma), \\ n_y &= \text{sen}(\beta) \text{sen}(\gamma), \\ n_z &= \cos(\gamma), \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde  $\beta$  novamente é o ângulo que o diretor forma com o eixo  $x$ , como mostrado na figura 3.2, e  $\gamma$  é o ângulo que o diretor estabelece com o plano  $x - y$ . Portanto, substituindo

as componentes (3.9) em (3.4), obtemos a densidade de energia desta configuração como sendo

$$\mathcal{F}_b = \frac{1}{2}K \left\{ [\vec{\nabla}\gamma]^2 + \text{sen}^2(\gamma)[\vec{\nabla}\beta]^2 + 2\text{sen}(\gamma)\text{cos}(\beta)|\vec{\nabla}\beta \times \vec{\nabla}\gamma| \right\}. \quad (3.10)$$

A ideia agora é procurar qual a forma das funções  $\beta$  e  $\gamma$  que minimizam  $\mathcal{F}_b$ . Neste sentido, o primeiro passo é substituir a densidade de energia (3.10) em (3.1). O resultado desta substituição são as duas equações diferenciais acopladas que seguem

$$\vec{\nabla}^2\gamma - \text{sen}(\gamma)\text{cos}(\gamma)[\vec{\nabla}\beta]^2 = 0, \quad (3.11)$$

$$\vec{\nabla}^2\beta + 2\text{cot}(\gamma)[\vec{\nabla}\gamma \cdot \vec{\nabla}\beta] = 0, \quad (3.12)$$

A solução deste conjunto de equações nos fornece a configuração do diretor dentro deste capilar. A simetria do problema nos induz a procurar por soluções em que  $\beta = \beta(\phi)$  e  $\gamma = \gamma(\rho)$ , ou seja, que dependam das coordenadas polares,  $\phi$  e  $\rho$ , respectivamente. Assim, as equações (3.11) e (3.12) podem ser reescritas da seguinte forma

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \gamma}{\partial \rho} \right) - \text{sen}(\gamma)\text{cos}(\gamma)[\vec{\nabla}\beta]^2 = 0, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial^2 \beta}{\partial \phi^2} = 0. \quad (3.14)$$

A solução da equação (3.14) já conhecemos (veja as equações (3.6) e (3.7))

$$\beta = m\phi + \beta_0, \quad (3.15)$$

com  $m = \pm 1$ . Substituindo a solução (3.15) na equação (3.13), obtemos a seguinte equação diferencial

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \gamma}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} \text{sen}(\gamma)\text{cos}(\gamma) = 0. \quad (3.16)$$

Levando-se em conta que  $\gamma(\rho = \rho_0) = \pi/2$ , (ancoramento homeotrópico) e que no centro do capilar o diretor tenha a mesma direção do eixo do capilar,  $\gamma(\rho = 0) = 0$ , a equação diferencial (3.16) tem a seguinte solução

$$\gamma = 2 \tan^{-1} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{|m|}. \quad (3.17)$$

Substituindo as soluções (3.15) e (3.17) na densidade de energia (3.10) e integrando no plano polar do cilindro, obtemos a energia total do sistema por unidade de comprimento como sendo

$$\mathcal{F}_L = \begin{cases} 3\pi K & \text{para } m = +1 \\ \pi K & \text{para } m = -1 \end{cases}.$$

Um fato curioso é que esta energia é independente do raio  $\rho_0$  do cilindro. Mais adiante, veremos que o tamanho do núcleo de uma desclinação é da mesma ordem de grandeza da dimensão de algumas moléculas. Assim, a energia de uma desclinação planar, dada pela equação (3.8), é muito maior que a energia de uma desclinação com escape para a terceira dimensão quando o raio do cilindro é grande o suficiente para observações ópticas. Porém, no caso do raio do cilindro ser extremamente pequeno,  $\rho_0 \sim 10 r_c$ , a desclinação planar com  $m = +1$  pode ser energeticamente mais favorável.

Neste “zoológico” de defeitos topológicos, também existem os defeitos pontuais. Para analisarmos estes defeitos, que possuem carga topológica inteira, consideraremos que a configuração do diretor em torno do defeito pontual é novamente descrita pela equação (3.9). Porém, diferentemente do escape para a terceira dimensão, aqui adotaremos que  $\gamma = \gamma(\theta)$ , onde  $\theta$  é ângulo polar das coordenadas esféricas. Assim, mais uma vez, a equação (3.14) é a solução que minimiza a densidade de energia (3.10). Já a função  $\gamma$  que minimiza a energia do sistema deve ser solução da equação (3.11), ou seja,

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} + \cot(\theta) \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} - m^2 \sin(\gamma) \cos(\gamma) = 0.$$

Uma das soluções desta equação é

$$\tan\left(\frac{\gamma}{2}\right) = \left[\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]^{|m|}. \quad (3.18)$$

Portanto, substituindo as soluções (3.18) e (3.15), com  $m = +1$ , em (3.10), obtemos, após uma integração no volume de uma esfera de raio  $R$  centrada no defeito, a energia devido à configuração radial do diretor como sendo

$$F_{\text{radial}} = 8\pi K(R - r_c) + E_c,$$

onde  $r_c$  é o raio do núcleo do defeito e  $E_c$  a energia deste núcleo. Esta configuração radial do diretor é conhecida como defeito porco espinho (*hedgehog*).

A partir da configuração radial, outras configurações podem ser obtidas por meio de rotações de ângulos arbitrários em torno de qualquer eixo. Dois exemplos deste tipo de configuração são os defeitos pontuais conhecidos como circular e hiperbólico, onde o diretor sofre uma rotação de  $\pi/2$  e uma rotação de  $\pi$ , respectivamente. Isso significa que as configurações radial, circular, hiperbólica e todas as outras intermediárias são topologicamente equivalentes [99]. Mas estas deformações trazem consequências, e uma delas é a mudança na energia. Assim, substituindo estas novas configurações do diretor<sup>4</sup> na densidade de energia (3.10), minimizando e integrando em todo o volume de uma esfera de raio  $R$  centrada no defeito, encontramos as novas energias como sendo

$$F_{\text{circ}} = \frac{16}{3}\pi K(R - r_c) + E_c$$

e

$$F_{\text{hiper}} = \frac{8}{3}\pi K(R - r_c) + E_c.$$

Podemos notar que o defeito pontual com o diretor possuindo uma configuração hiperbólica em torno do mesmo é a que apresenta menor energia. Mas isso só ocorre porque utilizamos a aproximação de uma única constante ( $K_{11} = K_{22} = K_{33}$ ) e não consideramos o termo de superfície ( $K_{24}$ ). Uma análise mais detalhada das energias destes defeitos em função das constantes elásticas pode ser encontrada na referência [99].

Girando-se as figuras 3.3c 3.3d e 3.5b em torno de um eixo perpendicular à desclinação (ou paralelo ao plano da página), é possível ter uma ideia da configuração do diretor em torno do defeito pontual do tipo porco espinho, hiperbólico e circular, respectivamente.

O núcleo destes defeitos pontuais possui uma estrutura interna que depende das propriedades do material, da geometria do porta amostras e do ancoramento. Três tipos de estruturas do núcleo do defeito foram relatadas:

---

<sup>4</sup>Para obter estas novas componentes basta multiplicar o diretor por uma matriz de rotação em torno de qualquer eixo.

- i. Núcleo isotrópico (*melt core*) - neste caso o parâmetro de ordem escalar uniaxial,  $S$ , tem seu valor reduzido a quase zero no núcleo do defeito [100].
- ii. Defeito anel (*ring defect*) - aqui o defeito inteiro é dividido em dois defeitos semi-inteiros, surgindo assim uma desclinação no formato de anel [101].
- iii. Núcleo dividido (*split core*) - neste caso, o núcleo do defeito é esticado. [102]

Os três tipos de estruturas citadas acima podem ser visualizados na figura 3.6. Estudos analíticos e numéricos em relação à estabilidade e às transições de fase entre estes tipos de núcleos podem ser encontrados nas seguintes referências [69, 102–105].

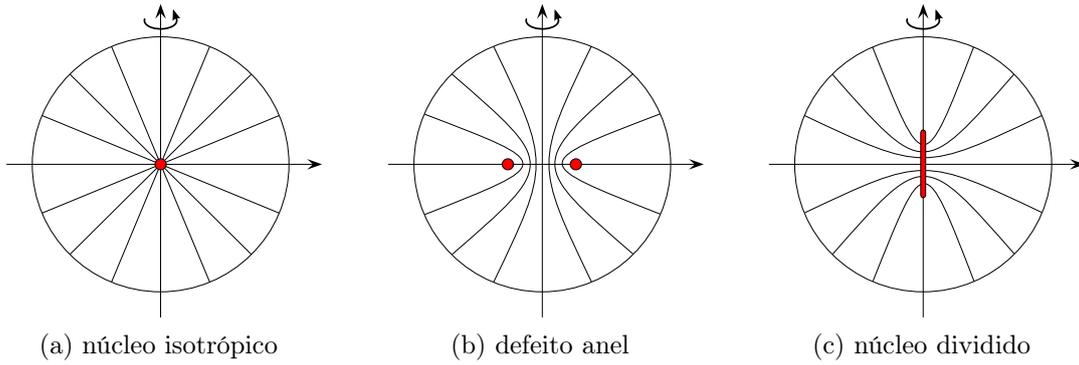


Figura 3.6: Três possíveis configurações do diretor com ancoramento homeotrópico dentro de uma gota nemática.

Os defeitos do tipo anel também são encontrados em torno de esferas coloidais dispersas em cristais líquidos nemáticos. Neste caso, estes defeitos recebem o nome de anéis de Saturno. Estudos detalhados deste tipo de defeito podem ser encontrados nas referências [106–115].

Até aqui, consideramos o parâmetro de ordem  $S$  como sendo constante e analisamos quais as configurações do diretor que minimizam a energia do sistema. Na próxima seção iremos fixar o diretor e mostrar as implicações que surgem quando o parâmetro de ordem  $S$  passa a depender das coordenadas espaciais,  $S = S(\vec{r})$ .

### 3.3 Comprimento característico

Existe um comprimento característico,  $\xi_N$ , que determina a escala espacial para variação do grau de ordenamento nemático,  $S$ . Como veremos, a variação de  $S$  é bem nítida no núcleo dos defeitos topológicos. Para encontrarmos este comprimento característico consideraremos que a densidade de energia do sistema depende apenas de  $\mathcal{F}_{\text{LdG}}$  e  $\mathcal{F}_{\text{el}}$ , isto é, livre de campos externos e efeitos de superfície. Além disso, consideraremos que não existe biaxialidade e que apenas variações espaciais de  $S$  são permitidas, ou seja,  $n_{i,j} = 0$ . Desta forma, na aproximação de uma única constante, a energia total do sistema por unidade de volume é dada por

$$\mathcal{F}_b = \underbrace{\frac{3}{4}a(T - T^*)S^2 + \frac{1}{4}BS^3 + \frac{9}{16}CS^4}_{\mathcal{F}_{\text{LdG}}^U} + \frac{3}{4}\mathcal{L}(\underbrace{\vec{\nabla}S}_{S_{,i}S_{,i}})^2. \quad (3.19)$$

Minimizando a equação (3.19) com o formalismo de Euler-Lagrange obtemos

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}}}{\partial S} - \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial S_i} \left[ \frac{3}{4} \mathcal{L}(S, S_i, S_i) \right] = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{3}{2} \mathcal{L} \vec{\nabla}^2 S - \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}}}{\partial S} = 0. \quad (3.20)$$

Caso o parâmetro de ordem escalar uniaxial não varie espacialmente, o primeiro termo da equação (3.20) será constante e, portanto, o valor de  $S$  que minimiza a densidade de energia (3.19), como já visto no capítulo 2, será  $S_{\text{eq}}$  (veja equação (2.12)). No caso de pequenas perturbações espaciais em torno do ponto de equilíbrio,  $S(x_i) = S_{\text{eq}} + \delta S(x_i)$ , podemos linearizar a equação (3.20) e obter o comprimento característico como sendo

$$\frac{3}{4} \mathcal{L} \vec{\nabla}^2 [S_{\text{eq}} + \delta S(x_i)] - \frac{\partial}{\partial S} [\mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}}(S_{\text{eq}} + \delta S(x_i))] = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{3}{4} \mathcal{L} \frac{\delta S(x_i)}{\xi_{\text{N}}^2} = \frac{\partial}{\partial S} \left[ \mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}}(S_{\text{eq}}) + \left. \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}}}{\partial S} \right|_{S_{\text{eq}}} \delta S(x_i) + \dots \right] \Rightarrow$$

$$\xi_{\text{N}} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\mathcal{L}}{(\partial^2 \mathcal{F}_{\text{LdG}}^{\text{U}} / \partial S^2)|_{S_{\text{eq}}}}} = \sqrt{\frac{\mathcal{L}}{a(T - T^*) + BS_{\text{eq}} + \frac{9}{2} CS_{\text{eq}}^2}}.$$

Para cristais líquidos como o MBBA e o 5CB, temos que  $\xi_{\text{N}} = 2,27$  nm e  $\xi_{\text{N}} = 0,98$  nm, respectivamente. É esta grandeza que definirá a distância entre dois pontos da rede, isto é,  $\Delta x$  deverá ser da ordem de  $\xi_{\text{N}}$ .

Na próxima seção, abordaremos como o parâmetro de ordem tensorial, que possui informações do diretor, co-diretor e dos parâmetros de ordem escalares, evoluem no tempo.

### 3.4 Equação de Beris-Edwards

A evolução do parâmetro de ordem  $Q_{ij}$ , a partir de um determinado conjunto de condições iniciais e sem flutuações termodinâmicas, pode ser descrito pela generalização da equação de Eriksen-Leslie-Parodi<sup>5</sup>, conhecida como equação de Beris-Edwards [116,117]

$$\mu_1 \frac{\partial}{\partial t} Q_{ij} + u_k \frac{\partial}{\partial x_k} Q_{ij} - S_{ij}(W_{ij}, Q_{ij}) = \Gamma_{ijkl} \frac{\delta F_T}{\delta Q_{kl}}, \quad (3.21)$$

onde  $u_i$  é a componente da velocidade do fluido no volume e  $\Gamma_{ijkl} = (\frac{1}{2} \delta_{ik} \delta_{jl} + \frac{1}{2} \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \delta_{kl})$  assegura que o lado esquerdo da equação acima seja sempre simétrico e com o traço nulo. Já  $\mu_1 = \gamma_1 / S_{\text{eq}}^2$ , onde  $\gamma_1$  é o coeficiente de difusão rotacional que atua no sentido de manter ou restaurar a orientação do diretor. Na maior parte deste trabalho utilizamos  $\gamma_1 = 0,081$  Pa s com  $S_{\text{eq}} = 0,52$  [118] e  $\gamma_1 = 0,0763$  Pa s com  $S_{\text{eq}} = 0,62$  [63], para os cristais líquidos termotrópicos 5CB e MBBA, respectivamente.

O coeficiente  $\mu_1$ , também pode possuir uma dependência com o parâmetro de ordem tensorial, [119]

$$\mu_1 \leftarrow \mu_1 (1 - \text{Tr} \mathbf{Q}^2)^2,$$

<sup>5</sup>Esta equação é escrita em termos do diretor e variações na magnitude dos parâmetros de ordem escalares não são permitidas [1]

onde a dependência do parâmetro de ordem tensorial aumenta a reorientação para um sistema bem ordenado.

Voltando à equação de Beris-Edwards, o segundo termo do lado esquerdo acopla o gradiente de velocidade,  $W_{ij} = u_{i,j}$ , com o parâmetro de ordem tensorial,  $Q_{ij}$ . Tal acoplamento com menor ordem em  $Q_{ij}$  é dado por

$$S_{ij}(W_{ij}, Q_{ij}) = (\zeta A_{ij} + \Omega_{ij})(Q_{ij} + \delta_{ij}/3) + (Q_{ij} + \delta_{ij}/3)(\zeta A_{ij} - \Omega_{ij}) - 2\zeta(Q_{ij} + \delta_{ij}/3)\text{Tr}(\mathbf{Q}\mathbf{W}),$$

onde  $A_{ij} = (W_{ij} + W_{ji})/2$  e  $\Omega_{ij} = (W_{ij} - W_{ji})/2$ , são o tensor gradiente de velocidade simétrico e anti-simétrico, respectivamente, e  $\zeta$  é um parâmetro relacionado com as proporções das moléculas.

Na ausência de fluxos hidrodinâmicos, isto é,  $\vec{u} = 0$ , a equação (3.21) pode ser simplificada para

$$\mu_1 \frac{\partial}{\partial t} Q_{ij}(\vec{r}, t) = -\Gamma_{ijkl} \frac{\delta F_T}{\delta Q_{kl}}. \quad (3.22)$$

Como foi feito no capítulo 2, aqui também substituiremos  $Q_{ij} \rightarrow -(2B/3C)\tilde{Q}_{ij}$  e  $\mathcal{F} \rightarrow (8B^4/81C^3)\tilde{\mathcal{F}}$  na equação (3.22) para reduzir o número de parâmetros dependentes, isto é,

$$\mu_1 \frac{\partial}{\partial t} \left( -\frac{2B}{3C}\tilde{Q}_{ij} \right) = -\Gamma_{ijkl} \left[ \frac{\delta \left( \frac{8B^4}{81C^3}\tilde{\mathcal{F}}_T \right)}{\delta \left( -\frac{2B}{3C}\tilde{Q}_{kl} \right)} \right] \Rightarrow$$

$$\left( \frac{4B^2}{9C^2} \right) \left( \frac{81C^3}{8B^4} \right) \mu_1 \frac{\partial}{\partial t} \tilde{Q}_{ij} = -\Gamma_{ijkl} \frac{\delta \tilde{\mathcal{F}}_T}{\delta \tilde{Q}_{kl}} \Rightarrow \left( \frac{9C}{2B^2} \right) \frac{\mu_1}{\Delta t} \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \tilde{Q}_{ij} = -\Gamma_{ijkl} \frac{\delta \tilde{\mathcal{F}}_T}{\delta \tilde{Q}_{kl}} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \tilde{Q}_{ij} = -\Gamma_{ijkl} \frac{\delta \tilde{\mathcal{F}}_T}{\delta \tilde{Q}_{kl}}, \quad (3.23)$$

onde  $\Lambda = 2B^2\Delta t/9C\mu_1$  e  $\tilde{t} = t/\Delta t$ , este último correspondendo à discretização do tempo.

Este conjunto de cinco equações diferenciais parciais parabólicas não lineares acopladas, que fornece informações de como a orientação do diretor e os parâmetros de ordem escalares evoluem no tempo, é conhecida como equação de Ginzburg-Landau [96, 120].

Portanto, de acordo com a equação (3.23), as equações (3.1) e (3.2) deixam de ser iguais a zero e passam a ser termos simétricos, com traço nulos e iguais à variação temporal do parâmetro de ordem, como pode ser visto abaixo,

$$\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \tilde{Q}_{ij} = -\Gamma_{ijkl} \left[ \frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_b}{\partial \tilde{Q}_{kl}} - \frac{\partial}{\partial \tilde{x}_m} \frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_b}{\partial \tilde{Q}_{kl, \tilde{m}}} \right]_{\text{Volume}} \quad (3.24)$$

$$\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \tilde{Q}_{ij} = -\Gamma_{ijkl} \left[ \frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_b}{\partial \tilde{Q}_{kl, \tilde{m}}} \nu_m + \frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_s}{\partial \tilde{Q}_{kl}} \right]_{\text{Superfície}} \quad (3.25)$$

Substituindo as equações (2.17), (2.23), (2.26) e (2.33) nas duas equações anteriores obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{Q}_{ij} = -\Lambda \left[ (\sigma + 2\text{Tr} \tilde{\mathbf{Q}}^2) \tilde{Q}_{ij} - 3 \overline{\tilde{Q}_{im} \tilde{Q}_{mj}} - \tilde{\mathcal{L}}_1 \tilde{Q}_{ij, \tilde{m}\tilde{m}} - (\tilde{\mathcal{L}}_2 + \tilde{\mathcal{L}}_S) \overline{\tilde{Q}_{im, \tilde{m}\tilde{j}}} + \tilde{E} \overline{\hat{e}_i \hat{e}_j} \right], \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{Q}_{ij} = -\Lambda \left[ \tilde{\mathcal{L}}_1 \tilde{Q}_{ij, \tilde{m}} \nu_m + \tilde{\mathcal{L}}_2 \overline{\tilde{Q}_{im, \tilde{m}} \nu_j} + \tilde{\mathcal{L}}_S \overline{\tilde{Q}_{im, \tilde{j}} \nu_m} + \tilde{W}(\tilde{Q}_{ij} - \tilde{Q}_{ij}^0) \right], \quad (3.27)$$

onde  $\overline{X_{ij}} = \frac{1}{2}(X_{ij} + X_{ji}) - \frac{1}{3}\delta_{ij}X_{kk}$  é o procedimento para tornar qualquer matriz real em uma matriz simétrica e com traço nulo. Os passos para obter os resultados (3.26) e (3.27) estão detalhados no Apêndice B.

Para resolver numericamente as equações (3.26) e (3.27), utilizamos o método de diferença finita para calcular as derivadas espaciais [121] e o método de Runge-Kutta de segunda ordem para integração temporal [122, 123]. Utilizamos também o método de Runge-Kutta de quarta ordem, porém nenhuma mudança significativa nos resultados foi observada. Observe que, utilizando o método de diferença finita para calcular as derivadas espaciais, as equações (3.26) e (3.27) deixam de ser equações diferenciais parciais e passam a ser equações diferenciais ordinárias na variável temporal.

Como discutido no início da seção 3.2, numa transição da fase isotrópica para nemática, por meio de uma brusca queda de temperatura, domínios nemáticos são formados. Um estudo acerca da evolução deste domínios pode ser realizado utilizando-se a função de correlação e/ou o fator de estrutura que abordaremos na próxima seção.

### 3.5 Função de correlação e fator de estrutura

A função de correlação,  $C(\vec{r}, t)$ , e sua transformada de Fourier conhecida como fator de estrutura,  $S(\vec{k}, t)$ , são ferramentas muito utilizadas, tanto experimentalmente [124, 125] quanto teoricamente [126, 127] para a análise da estrutura dos domínios e a evolução da escala do comprimentos característicos.

Podemos definir a função de correlação em termos do parâmetro de ordem tensorial da seguinte forma

$$C(\vec{r}, t) = \frac{\int d^3x Q_{ij}(\vec{x}, t) Q_{ji}(\vec{x} + \vec{r}, t)}{\int d^3x Q_{ij}(\vec{x}, t) Q_{ji}(\vec{x}, t)},$$

onde o denominador é apenas um fator de normalização. Neste sentido, o fator de estrutura pode ser escrito como

$$S(\vec{k}, t) = \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} C(\vec{r}, t) = \frac{Q_{ij}(\vec{k}, t) Q_{ji}(-\vec{k}, t)}{\int d^3k Q_{ij}(\vec{k}, t) Q_{ji}(-\vec{k}, t)}.$$

Aqui,  $Q_{ji}(-\vec{k}, t)$  é o complexo conjugado de  $Q_{ij}(\vec{k}, t)$ .

De acordo com Bray [128], em um sentido estatístico, para tempos avançados deve existir apenas uma escala de comprimento característico,  $L(t)$ . Desse modo, a estrutura

dos domínios é independente do tempo quando os comprimentos são escalados por  $L(t)$ , isso tudo, num sentido estatístico. Portanto, os dados para uma média orientacional de  $C(\vec{r}, t)$  para diferentes tempos devem colapsar em uma única curva quando as distâncias em um tempo  $t$  são reescaladas por  $L(t)$ , isto é,

$$C(r, t) = f[r/L(t)],$$

onde  $f[r/L(t)]$  é a função de escala. De maneira semelhante, podemos reescalar o fator de estrutura pela seguinte relação

$$S(k, t) = L^d g[kL(t)], \quad (3.28)$$

onde  $d$  corresponde à dimensão espacial e  $g[kL(t)]$  é a função de escala no espaço de Fourier. A qualidade do colapso, tanto para a função de correlação quanto para o fator de estrutura assegura a validade da hipótese de Bray.

É possível obter a escala do comprimento característico,  $L(t)$ , de diversas maneiras. Uma delas consiste na seguinte definição

$$C(r, t) \Big|_{r=L(t)} = 1/2.$$

Também é possível definir a escala do comprimento característico como o inverso do valor médio do número de onda ao quadrado, ou seja,

$$\frac{1}{L^2} = \langle k^2 \rangle = \sum_{\vec{k}} k^2 S(\vec{k}, t) / \sum_{\vec{k}} S(\vec{k}, t). \quad (3.29)$$

Note que ambas as definições, apesar de diferentes, devem ser capazes de colapsar os dados tanto da função de correlação quanto do fator de estrutura para diferentes tempos e em tempos avançados. Como o cálculo numérico da função de correlação tem um grande custo computacional, optamos por calcular apenas o fator de estrutura.

Considera-se que a escala do comprimento característico  $L(t)$  cresça como uma lei de potência do tempo,  $L(t) \propto t^\alpha$ , para tempos avançados. Uma análise dimensional da equação (3.26) sugere que  $\alpha = 1/2$ . Além disso, em sistemas com defeitos topológicos, a função  $L(t)$  pode ser entendida como a separação média entre os defeitos [95].

O fator estrutura também obedece a uma lei de potência, conhecida como lei de Porod, que é tipicamente escrita como,

$$S(k) \sim \rho k^{-\chi},$$

onde  $\rho$  é a densidade de defeitos e  $\chi$  é o expoente de Porod, que é dado por  $2d - D$ . Neste último,  $d$  é o número de dimensão espacial e  $D$  é a dimensão do defeito. A lei de Porod é válida apenas no limite de  $\xi \ll \frac{2\pi}{k} \ll L$ , onde  $\xi$  corresponde ao tamanho do defeito que é definido pela variação do parâmetro de ordem no seu centro [89, pp. 141-165]. Nos sistemas que possuem apenas desclinações ( $D = 1$  em três dimensões e  $D = 0$  em duas dimensões), o que corresponde aos encontrados no presente trabalho, como veremos no capítulo 5, o expoente de Porod vale  $\chi = 5$  num espaço tridimensional e  $\chi = 4$  em um espaço bidimensional.

Em sistemas com diferentes tipos de defeitos topológicos, a lei de Porod deve ser escrita como a soma de diversos termos  $\rho k^{-\chi}$ , onde cada termo corresponde à contribuição de um determinado tipo de defeito [129]. É válido mencionar que defeitos do tipo escape para a

terceira dimensão, que são defeitos não singulares, não contribuem para a lei de potências do fator de estrutura.

Para o cálculo do parâmetro de ordem tensorial no espaço de Fourier,  $Q_{ij}(\vec{k})$ , e do fator de escala,  $S(k)$ , utilizamos a biblioteca FFTW (*Fastest Fourier Transform in the West*) [<http://www.fftw.org/>]. Esta biblioteca é constituída por um conjunto de códigos escritos em linguagem C que utilizam o algoritmo conhecido como transformada de Fourier rápida (*Fast Fourier Transform* - FFT) para calcular a transformada de Fourier discreta. A definição desta última é dada por

$$g(k_j) = \Delta \sum_{l=0}^{N-1} \exp(-ik_j x_l) f(x_l), \quad (3.30)$$

onde  $g(k_j)$  corresponde à transformada de Fourier da função  $f(x_l)$  e  $\Delta$  à distância entre dois pontos da rede. É possível reescrever a equação (3.30) em forma matricial, como segue

$$g_j = \Delta \sum_{l=0}^{N-1} W_{jl} f_l,$$

onde  $W_{jl} = \exp(-ik_j x_l)$ ,  $g_l = g(k_l)$  e  $f_l = f(x_l)$ . Desta forma, para calcular a transformada de Fourier discreta, é necessário realizar  $N^2$  produtos matriciais. Já o algoritmo da transformada de Fourier rápida divide a matriz  $W_{jl}$  em submatrizes de tal forma que o número de operações necessárias agora passa ser da ordem de  $N \log_2(N)$ . Portanto, quando  $N$  apresenta grandes valores o tempo de computação pode ser reduzido de alguns dias para alguns segundos. [130].

A relação entre o domínio da função  $f(x_l)$  e o domínio de  $z(k_j) = FFT(f(x_l))$  é mostrada na tabela 3.1

índice	$f(x_l)$	$g(k_j) = FFT(f(x_l))$
0	$f(x = 0)$	$g(k = 0)$
1	$f(x = 1)$	$g(k = 1/(N\Delta))$
2	$f(x = 2)$	$g(k = 2/(N\Delta))$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$N/2$	$f(x = N/2)$	$g(k = \pm 1/(2\Delta))$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$N - 3$	$f(x = N - 3)$	$g(k = -3/(N\Delta))$
$N - 2$	$f(x = N - 2)$	$g(k = -2/(N\Delta))$
$N - 1$	$f(x = N - 1)$	$g(k = -1/(N\Delta))$

Tabela 3.1: Relação entre os domínios da função  $f(x_l)$  e sua transformada de Fourier rápida  $g(k_j)$ .

Podemos ver, por meio da tabela 3.1, que o módulo do vetor de onda em um espaço tridimensional,  $|\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ , está definido no intervalo  $[0, \sqrt{3} \times 0,5\Delta]$ . O procedimento numérico para o cálculo da função  $S(k)$  consiste justamente em dividir este intervalo em 1024 partes, o que corresponde ao número máximo de pontos em que a função  $S(k)$  pode ser definida. Em seguida, basta varrer todo o domínio da função  $S(\vec{k})$ , verificando em qual intervalo destes 1024 pontos o módulo de  $\vec{k}$  se encaixa e atribuir o

valor de  $S(\vec{k})$  para  $S(k)$ . Se mais de um módulo de  $\vec{k}$  coincidir no mesmo intervalo, então o valor da função  $S(k)$  será a média aritmética dos  $S(\vec{k})$ .

No próximo capítulo, apresentaremos os resultados numéricos obtidos por meio da solução das equações (3.26) e (3.27) para diferentes condições iniciais e de contorno.