

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA  
CONDENSADA

**DJAIR FERREIRA ALMEIDA DE MELO**

**Proposta de um Diodo Térmico Feito de Cristal Líquido  
Nemático**

**Maceió  
2015**

**DJAIR FERREIRA ALMEIDA DE MELO**

**Proposta de um Diodo Térmico Feito de Cristal Líquido  
Nemático**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira

**Maceió  
2015**

**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecário: Valter dos Santos Andrade**

M528p Melo, Djair Ferreira Almeida de.  
Proposta de um diodo térmico feito de cristal líquido nemático / Djair  
Ferreira Almeida de Melo. – 2015.  
63 f. : il., tabs e gráfs.

Orientador: Erms Rodrigues Pereira.  
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade  
Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física.  
Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 58-63.

1. Cristal líquido. 2. Desclinação radial com escape. 3. Efeito de retificação.  
4. Ângulo de ancoramento. I. Título

CDU: 535.252.22



**Universidade Federal de Alagoas**  
**Instituto de Física**  
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões  
Cidade Universitária  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 Maceió - AL. Brasil  
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Proposta de um Diodo Térmico Feito de Cristal Líquido**  
**Nemático”.**

**por**

**Djair Ferreira Almeida de Melo**

A Banca Examinadora composta pelos professores Erms Rodrigues Pereira (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e da Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco, Lidiane Maria Omena da Silva, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas e Alexandre Manoel de Morais Carvalho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 9 de outubro de 2015

Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lidiane Maria Omena da Silva  
Prof. Dr. Alexandre Manoel de Morais Carvalho

*À minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais Hilton Ferreira de Melo e Cleonice da Silva, por terem me colocado neste mundo e acima de tudo me proporcionado esta oportunidade, pois se não fossem seus incansáveis esforços para oferecerem aos meus irmãos e a mim uma boa educação, eu com certeza não estaria aqui. Pai, mãe, amo vocês.

Agradeço aos meus irmãos José Cícero, Maria Cícera, Adailton e Cleciane Ferreira de Melo, pelo apoio e incentivo que sempre me deram. Irmãos, obrigado.

Agradeço a minha esposa Silvana Almeida de Melo, companheira de todos os dias e momentos, por seu amor e carinho, paciência e compreensão em todas as etapas deste trabalho. Minha verdadeira fortaleza.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira, por seus conselhos, sugestões, ensinamentos, paciência e principalmente por acreditar em mim. Embora novato na pós-graduação, conduziu muito bem seu papel de orientador, com humildade e transparência e que, apesar da distância, sempre esteve muito próximo e presente. O instituto de física, como um todo, perde muito com sua saída inevitável. Tenho certeza de que o que aprendi com o senhor servirá por toda a minha caminhada. Obrigado.

Agradeço a Ivna Fernandes, que foi minha parceira nas etapas da pesquisa e que, com certeza, teve uma contribuição crucial neste trabalho.

Agradeço aos professores da pós-graduação, Tiago Mariz, Marcelo Lyra, Iram Gléria, Ítalo Nunes e todos os outros que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação no mestrado.

Agradeço aos professores de graduação da Ufal de Arapiraca, que me proporcionaram uma boa formação acadêmica, sobretudo aos professores Dr. Gustavo Camelo Neto e Samuel Silva de Albuquerque, pois seus ensinamentos com certeza ajudaram bastante na minha jornada no mestrado.

Agradeço aos meus Brothers de longa data, Pedro Jr, Alex Araújo, Aleksandro, Felipe Possidônio, Felipe Melo, Ricardo Lima e Wellysson.

Agradeço aos meus “parceiros” de pós-graduação, Tasso, Jefferson, José Leandro, Rafael Vieira, Raphael Alécio, Andressa Nunes, Flávia, Ricardo, Wesley, Rui e Messias, por me apoiarem.

Agradeço aos professores Fernando Moraes da Universidade Federal da Paraíba e Sébastien Fumeron da Université Henri Poincaré Nancy 1, França, pelas valiosas contribuições nas discussões dos resultados.

Agradeço aos professores da banca, por aceitarem participar deste momento importante na minha formação.

Agradeço aos funcionários do IF, que sempre foram prestativos com os alunos, sobretudo ao Victor e Felipe da secretaria da pós-graduação.

Agradeço ao Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros (GLAP), que conduz muito bem estudos na área de cristais líquidos, na supervisão do prof. Dr. Ítalo Nunes.

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu pudesse chegar na conclusão deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

# RESUMO

Acreditava-se que a energia térmica (calor) proveniente de fônons era considerada, na maioria das vezes, como um desperdício de energia e, além disso, que prejudicava o processamento de informações. Em uma tentativa de dar utilidade para este cenário, os fonônicos surgem como alternativa de manipular o fluxo de calor por análogos eletrônicos. Lidando com materiais nanoestruturados já temos análogos aos diodos, transistores e armazenamento de memória. No entanto, os custos associados à fabricação de materiais nanoestruturados são elevados. Neste trabalho, propomos a utilização de compostos líquido-cristalinos como alternativa para a fabricação de um diodo térmico. Este diodo consiste num tubo capilar cilíndrico preenchido com o cristal líquido (CL) nemático 4'-pentil-4-cianobifenil, também conhecido como 5CB, onde suas moléculas apresentam ancoramento perpendicular (homeotrópico) nos regimes forte e fraco na parede interna. A magnitude do raio do tubo e a energia de ancoramento são tais que uma desclinação radial com escape é formada no tubo capilar, onde os eixos moleculares estão, em média, alinhados sobre o diretor  $\hat{n} = \hat{r} \cos \chi(r) + \hat{z} \sin \chi(r)$ , sendo  $\chi(r)$ , uma função monotônica crescente, o ângulo entre o diretor  $\hat{n}$  e o plano  $(r, \varphi)$ . Devido às propriedades anisotrópicas da molécula líquida cristalina e da configuração espacial da desclinação radial com escape, este sistema é termicamente anisotrópico, permitindo o efeito de retificação, uma vez que a condutividade térmica do tubo capilar numa direção é diferente da outra. Apresentamos simulações computacionais que sustentam este efeito para diferentes valores do fluxo de calor. Mostramos que o efeito de retificação térmica alcançado é semelhante ao apresentado por nanotubos de carbono, ou maior do que o apresentado por nanotubos de nitreto de boro, em temperatura ambiente, dependendo do ajuste de alguns parâmetros tais como a potência térmica fornecida, o raio e a altura do tubo capilar e o ângulo de ancoramento.

**Palavras-chave:** Cristal Líquido. Desclinação radial com escape. Efeito de retificação. Ângulo de ancoramento.

# ABSTRACT

It was believed that the thermal energy (heat) from phonons was considered most often as a waste of energy and, moreover, that hindered information processing. On a trying to give utility for this scenario, the phononics rise as alternative of manipulating heat flux by electronic analogs. Dealing with nanostructured materials we already have analogs to diodes, transistors and memory storage. However, the costs associated to manufacture nanostructured materials are high. In this work, we propose the utilization of liquid-crystalline compounds as an alternative to the manufacturing of a thermal diode. This diode consists a cylindrical capillary tube fulfilled with nematic liquid crystal (LC) 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl, also known as 5CB, where its molecules exhibit perpendicular (homeotropic) anchoring in the strong and weak regimes in the inner wall. The magnitude of tube's radius and the energy of the anchoring are such that an escaped radial disclination is formed in the capillary tube, where the molecular axis are on average aligned on the director  $\hat{n} = \hat{r} \cos \chi(r) + \hat{z} \sin \chi(r)$ , being  $\chi(r)$ , a monotonic increasing function, the angle between the director  $\hat{n}$  and the  $(r, \varphi)$  plane. Due to the anisotropic properties of the liquid crystalline molecule and of the spatial configuration of the escaped radial disclination, this system is thermally anisotropic, allowing the rectification effect, once the thermal conductivity constant of the capillary tube in one direction is different from another. We present computational simulations that sustain this effect for different values of heat flux. We show that the thermal effect rectification achieved is similar to the presented by carbon nanotubes, or greater than the presented by boron nitride nanotubes, in room temperature, depending on the setting of some parameters such as thermal power provided, radius and height of the capillary tube and the anchoring angle.

**Keywords:** Liquid Crystal. Escaped radial disclination. Rectification effect. Anchoring angle.

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Transição de fase dos estados sólido cristalino, CL e líquido isotrópico devido ao aumento de temperatura. . . . .	13
1.2	Moléculas de formato a) calamítico e b) discótico. . . . .	14
1.3	Estrutura molecular básica de um CL. . . . .	14
1.4	Estrutura molecular do composto 4- <i>n</i> -pentil-4-cianobifenil (5CB). . . . .	15
1.5	Representação esquemática da mesofase termotrópica nemática com o vetor diretor $\hat{n}$ . . . . .	17
1.6	(a) Molécula calamítica uniaxial e seu respectivo diretor. (b) Molécula biaxial do tipo “barra” e seus diretores principal ( $\hat{n}_1$ ) e secundários ( $\hat{n}_2$ e $\hat{n}_3$ ). . . . .	17
1.7	Representação esquemática das mesofases a) esmética-A e b) esmética-C. . . . .	18
1.8	Representação esquemática da mesofase colestérica. . . . .	19
1.9	Representação de uma molécula anfifílica. . . . .	20
1.10	Estrutura elementar de um CL liotrópico: micela. . . . .	20
1.11	Orientação tridimensional de $\hat{a}$ especificada pelo ângulo polar $\theta$ e o ângulo azimutal $\phi$ . . . . .	22
1.12	Forma que a função de distribuição $f(\theta)$ deve assumir para um sistema de moléculas calamíticas numa fase nemática. Para valores de $\theta$ em torno de 0 ou $\pi$ a função de distribuição $f(\theta)$ assume maiores valores. Já para valores de $\theta$ em torno de $\pi/2$ , $f(\theta)$ assume os menores valores. . . . .	23
2.1	Representação esquemática dos três principais tipos de deformações do vetor diretor numa fase nemática associadas as constantes elásticas (a) $K_{11}$ (splay), (b) $K_{22}$ (twist) e (c) $K_{33}$ (bend), respectivamente. . . . .	26
2.2	Tipos de alinhamento fundamentais que as moléculas assumem quando confinadas entre duas superfícies planas: ancoramentos (a) planar, (b) inclinado e (c) homeotrópico. . . . .	29

2.3	Cristais líquidos nemáticos em uma geometria confinada apresentando uma (a) configuração radial do diretor, caracterizando um defeito pontual ouriço, cuja singularidade se encontra no centro e uma (b) configuração do diretor mostrando um defeito linear desclinação, cuja linha da esclinação é coincidente com o eixo do cilindro que delimita a amostra. . . . .	30
2.4	Possíveis configurações locais do vetor diretor $\hat{n}$ para um defeito do tipo desclinação.	34
2.5	Possíveis configurações locais do vetor diretor $\hat{n}$ para uma desclinação radial com escape no regime de ancoramento fraco para diferentes valores do ângulo de ancoramento $\chi_0$ . . . . .	38
3.1	Moléculas do tipo bastão formando uma desclinação radial com escape com escape na direção $-\hat{z}$ em um tubo capilar (não mostrado) com raio $30 \mu m$ e altura $100 \mu m$ . Em (a) uma visualização 2D (corte meridiano) e em (b) uma visualização 3D desta configuração. . . . .	46
3.2	Condutividades térmicas moleculares $k_{\parallel}$ e $k_{\perp}$ do CL nemático 5CB em função da temperatura T. . . . .	48
3.3	Campo de temperatura de um diodo térmico de CL na (a) configuração térmica direta e na (b) configuração térmica inversa. O cilindro tem um raio de $30 \mu m$ , altura de $100 \mu m$ , baixa temperatura em 296 K e uma potência térmica interna de $5 \frac{kW}{m^2}$ na base com alta temperatura. . . . .	50
3.4	Superfícies isotérmicas de um diodo térmico de CL na (a) configuração térmica direta e na (b) configuração térmica inversa. O cilindro tem um raio de $30 \mu m$ , altura de $100 \mu m$ , baixa temperatura em 296 K e uma potência térmica interna de $5 \frac{kW}{m^2}$ na outra base. . . . .	51
3.5	Conductividade térmica anisotrópica molecular, $k_a = k_{\parallel} - k_{\perp}$ , do CL 5CB em função da temperatura. . . . .	52
3.6	Retificação versus potência térmica produzida por uma desclinação radial com escape no regime de ancoramento forte ( $\chi_0 = 0$ ) com diferentes valores do raio $R$ e altura $h$ do tubo capilar. . . . .	53
3.7	Campo de temperatura (a) e superfícies isotérmicas (b) de um diodo térmico de CL na configuração térmica direta. O cilindro tem raio $60 \mu m$ , altura $h = 50 \mu m$ , temperatura baixa de 296 K e uma potência térmica interna de $5 \frac{kW}{m^2}$ na base com temperature alta. O efeito de retificação observado é em torno de 11%. . . . .	54
3.8	Retificação versus potência térmica produzida por uma desclinação radial com escape dentro de um tubo capilar com raio $R = 30 \mu m$ e altura $h = 100 \mu m$ , no regime de ancoramento fraco ( $\chi_0 \neq 0$ ), para alguns valores do ângulo de ancoramento $\chi_0$ . . . . .	55

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>CRISTAIS LÍQUIDOS</b>	<b>12</b>
1.1	Propriedades Moleculares dos Cristais Líquidos . . . . .	13
1.2	Classificação dos Cristais Líquidos . . . . .	15
1.2.1	Cristais Líquidos Termotrópicos . . . . .	15
1.2.1.1	A fase nemática . . . . .	16
1.2.1.2	A fase esmética . . . . .	18
1.2.1.3	A fase colestérica . . . . .	19
1.3	Cristais Líquidos Liotrópicos . . . . .	20
1.4	Ordem Orientacional . . . . .	21
1.4.1	Parâmetro de ordem (microscópico) escalar . . . . .	21
1.4.2	Parâmetro de ordem (macroscópico) tensorial . . . . .	23
<b>2</b>	<b>ENERGIA ELÁSTICA NOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS</b>	<b>25</b>
2.1	Teoria Elástica do Contínuo . . . . .	25
2.1.1	Densidade de energia elástica . . . . .	25
2.1.1.1	Constante elástica . . . . .	27
2.2	Ancoramento e sua Energia na Fase Nemática . . . . .	28
2.3	Defeitos . . . . .	30
2.3.1	Desclinação . . . . .	31
2.3.2	Desclinação radial com escape . . . . .	33
2.4	Anisotropia da Condutividade Térmica . . . . .	38
2.5	Condutividade Térmica do CLN com Desclinação Radial com Escape . . . . .	39
<b>3</b>	<b>DIODO TÉRMICO BASEADO NO CL NEMÁTICO 5CB</b>	<b>41</b>
3.1	Introdução . . . . .	41
3.2	Algumas Características do Cristal Líquido 5CB . . . . .	42
3.3	Condução de Calor . . . . .	43
3.3.1	Lei de Fourier . . . . .	43
3.4	Diodo Térmico Usando Retificação de Fônons . . . . .	44
3.5	Modelo e Formalismo . . . . .	44

	11
3.6 Condutividade Térmica . . . . .	46
3.6.1 Método de medição da condutividade térmica . . . . .	48
3.7 Retificação Térmica . . . . .	49
3.7.1 Retificação do diodo térmico proposto . . . . .	50
3.8 Eficiência do Diodo Térmico Proposto . . . . .	51
3.8.1 Retificação x potência (mudança na geometria) . . . . .	52
3.8.2 Retificação x potência (variando o ângulo de ancoramento) . . . . .	53
<b>4 CONCLUSÕES</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>58</b>

# Capítulo 1

## CRISTAIS LÍQUIDOS

Nos estados físicos ou estados de agregação em que a matéria se apresenta, as moléculas estão dispostas de maneiras diferentes para cada um deles. A matéria pode sofrer alteração de um estado físico para outro e alguns fatores que podem causar essa mudança são, por exemplo, a variação de temperatura e alteração de pressão. Os estados físicos da matéria mais conhecidos (principalmente pelo senso comum) são o sólido, líquido e gasoso.

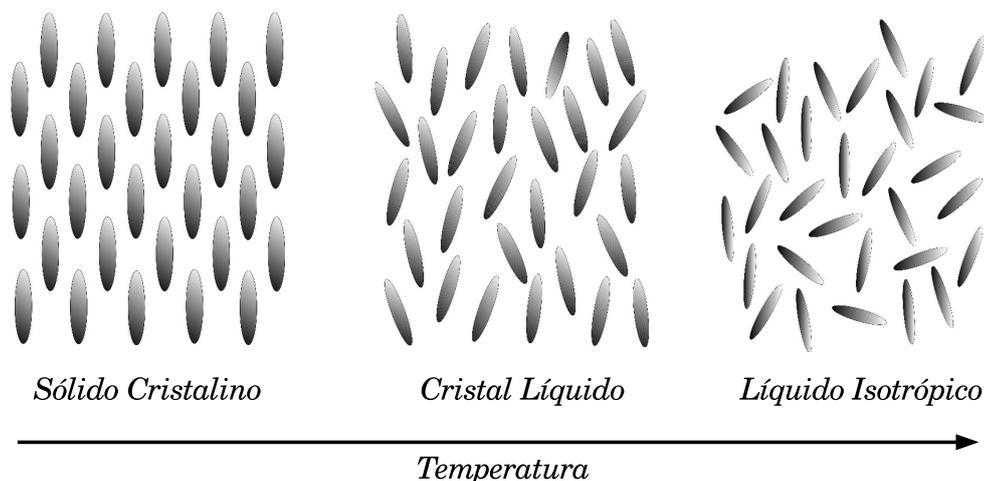
Existem diversas outras fases, inclusive as fases compreendidas entre as fases sólida, líquida e gasosa. Os CLs são exemplos dessas fases. Eles são estados (ou fases) intermediários da matéria, também conhecidos como *mesofases*, compreendidas entre as fases sólida cristalina e líquida isotrópica. Os cristais líquidos (CLs) são, assim, classificados de acordo com a simetria e grau de ordenamento que as suas moléculas apresentam. Com isso, as mesofases líquido-cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas de CLs apresentam, através das simetrias de translação e rotação. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas, aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade [1].

Os cristais líquidos são assim chamados justamente pelo fato de que esses materiais apresentam características tanto da fase cristalina (graus de ordenamento espacial e/ou orientacional, moléculas igualmente espaçadas umas das outras, arranjo tridimensional rígido, anisotropia nas suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas) quanto da fase líquida (isotropia de suas grandezas, não ordenamento molecular, incapacidade de suportar forças de cisalhamento, alta fluidez) [2,3].

Na mudança total do sólido para o líquido isotrópico, há uma desagregação gradual do ordenamento molecular, as moléculas podem girar e oscilar rapidamente sobre um ou mais eixos [4]; há um colapso gradual de seu ordenamento posicional de longo alcance, finalmente o rompimento na ordem de curto alcance, mas a ordem orientacional permanece [5]. A figura (1.1) ilustra a transição de fase do sistema devido ao aumento de temperatura dos estados da matéria: sólido cristalino, cristal líquido (CL), líquido isotrópico.

Os materiais líquido-cristalinos apresentam uma forte anisotropia em algumas de suas

Figura 1.1: Transição de fase dos estados sólido cristalino, CL e líquido isotrópico devido ao aumento de temperatura.



Fonte: Autor, 2015.

propriedades físicas tais como óticas, elétricas e magnéticas semelhantes a um sólido cristalino, mas possuem propriedades físicas mecânicas semelhantes aos líquidos, como um certo grau de fluidez por exemplo [6].

Nas mesofases líquido-cristalinas as moléculas são livres para se movimentarem como em um líquido isotrópico, contudo, elas tendem a se orientar numa direção preferencial, quebrando isotropia das propriedades físicas do sistema. As mesofases líquido-cristalinas são anisotrópicas, significando que suas propriedades físicas não são idênticas em todas as direções, e a anisotropia das propriedades óticas, elétricas, elásticas e magnéticas tem levado ao uso de materiais líquido-cristalinos em dispositivos tais como displays e sensores [7].

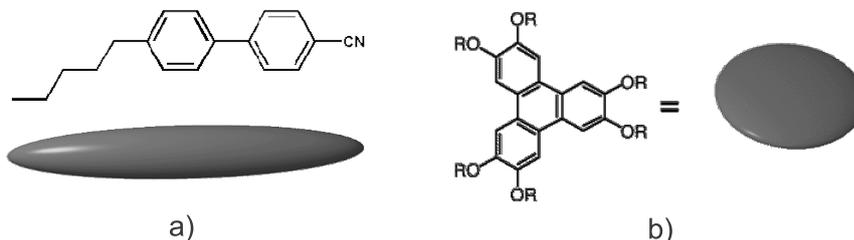
## 1.1 Propriedades Moleculares dos Cristais Líquidos

A forma estrutural das moléculas de CL é fundamental para conhecermos a temperatura de transição de fase e algumas propriedades físicas, como ótica por exemplo. Os CLs têm diversos tipos de estrutura molecular.

No geral os CLs podem apresentar moléculas na forma de bastão ou na forma de disco, conhecidas como calamíticas e discóticas, respectivamente. Na figura (1.2) podemos verificar um exemplo para cada formato de molécula. Geralmente elas são formadas de uma parte rígida (núcleo) e uma parte flexível (calda(s)). A parte rígida, por exemplo, ajuda tanto na ordem posicional quanto na ordem orientacional, além de ser a responsável

em manter a forma alongada da molécula [3].

Figura 1.2: Moléculas de formato a) calamítico e b) discótico.

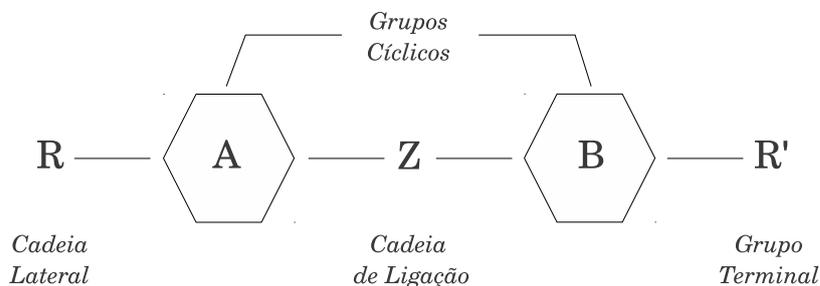


Fonte: Autor, 2015.

A Fig. (1.3) ilustra a estrutura básica de uma molécula de CL [8].  $R$  é uma cadeia lateral orgânica que pode ser polar ou apolar. As transições de fases e suas respectivas temperaturas estão relacionadas com as cadeias laterais  $R$ , comprimento e flexibilidade.

$A$  e  $B$  são grupos cíclicos formados por anéis aromáticos que são responsáveis por propriedades elétricas e óticas nos CLs. A temperatura de transição de fase será tanto maior quanto maior for o número de anéis aromáticos.

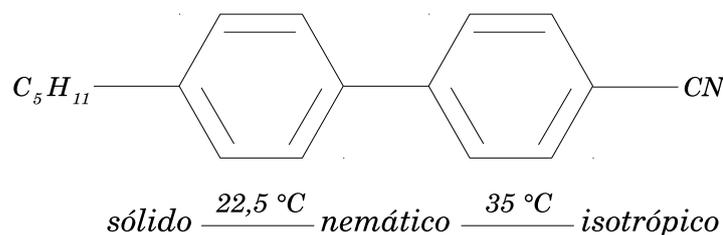
Figura 1.3: Estrutura molecular básica de um CL.



Fonte: Autor, 2015.

A cadeia de ligação  $Z$  é importante para a temperatura de transição, algumas propriedades físicas e para ajudar a manter a forma alongada da molécula. Alguns compostos não possuem cadeias de ligação e esses quando sintetizados apresentam uma maior estabilidade. É o caso do composto 4- $n$ -pentil-4-cianobifenil, também conhecido como 5CB. A figura (1.4) mostra a estrutura molecular do 4- $n$ -pentil-4-cianobifenil, incluindo suas fases e temperaturas de transição. Por último,  $R'$  é o grupo terminal que contribui para a anisotropia dielétrica da molécula, podendo esse ser um grupo polar ou apolar.

Uma informação importante sobre os CLs (já mencionada anteriormente) e motivo de interesse em estudá-los é o fato de que eles apresentam natureza anisotrópica em suas propriedades físicas que diferem para diferentes direções. Como consequência disso cada

Figura 1.4: Estrutura molecular do composto 4-*n*-pentil-4-cianobifenil (5CB).

Fonte: Autor, 2015.

uma das mesofases possuem propriedades específicas. Mais adiante comentaremos sobre algumas propriedades das principais mesofases.

## 1.2 Classificação dos Cristais Líquidos

Diferentes fases de CLs podem ser classificadas de acordo com a ordem molecular. Materiais líquido-cristalinos existem em diferentes fases dependendo da temperatura ou concentração de um solvente. Quando a fase depende da temperatura o material é chamado de CL termotrópico. Quando a fase é formada a partir de soluções isotrópicas de certos materiais, durante o aumento da sua concentração em um solvente, o CL é chamado de liotrópico [9]. Em alguns casos a variação de temperatura também pode contribuir para o surgimento de mesofases em cristais líquidos liotrópicos. Nas duas seções seguintes faremos uma descrição mais detalhada sobre os CLs termotrópicos e liotrópicos.

### 1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os CLs termotrópicos, em geral, são os mais estudados e utilizados por causa das suas propriedades ópticas. Como já foi dito, esses materiais se caracterizam pelo fato de se ter a temperatura como responsável pelas transições entre as mesofases. Cristais líquidos termotrópicos consistem geralmente de moléculas de formato anisotropicamente rígido, onde do potencial de interação anisotrópico surgem estruturas ordenadas distintas.

Diferentemente dos CLs liotrópicos (como será visto na seção seguinte), nos termotrópicos não há formação de aglomerados moleculares. As moléculas apresentam geralmente o formato ou alongado tipo bastões ou de discos. As moléculas alongadas têm uma geometria na qual seus eixos de simetria se orientam conforme uma direção espacial. Já as moléculas discóticas geralmente são compostas por um centro de anéis aromáticos adjacentes, apresentando um arranjo geométrico seguindo uma configuração colunar bi-

dimensional, formando colunas de moléculas empilhadas.

Os CLs termotrópicos podem ser formados por componentes puros ou a partir da mistura de várias substâncias mesogênicas, isto é, substâncias entre as fases sólida e líquida. Estas misturas modificam algumas propriedades físicas do composto como a viscosidade e a temperatura de transição de fase, com a finalidade de adequá-las a um dado uso específico.

Das anisotropias nas propriedades físicas podemos citar que os CLs termotrópicos também possuem anisotropia na sua condutividade térmica molecular, sendo que ela apresenta valores diferentes em relação ao diretor  $\hat{n}$ , tendo componentes ao longo da direção paralela e perpendicular ao mesmo.

Vimos que dependendo do parâmetro em questão as estruturas líquido-cristalinas podem ser classificadas como termotrópicas ou liotrópicas. Os cristais líquidos termotrópicos podem mostrar uma ou mais fases adicionais no intervalo de temperatura. Em 1922, Georges Friedel propôs três diferentes tipos de fases para os CLs termotrópicos. À depender do grau de ordenamento molecular ele as classificou como *nemática*, *esmética* e *colestérica* [15, 16].

A maioria dos CLs são compostos por moléculas alongadas e nesse trabalho estamos interessados exatamente nas substâncias que apresentam esse formato molecular. Devido a isso, na seção seguinte e nas próximas que virão, em tudo que for questionado estará implícito que se trata de moléculas líquido-cristalinas termotrópicas calamíticas.

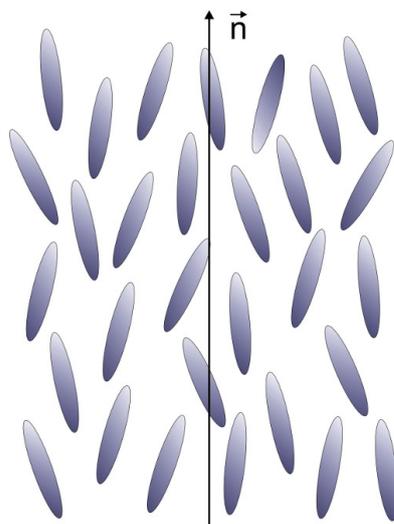
### 1.2.1.1 A fase nemática

O CL na fase nemática tem um alto grau de ordenamento orientacional de longo alcance, porém suas moléculas possuem ordenamento posicional de curto alcance, estando livres para se difundirem ao longo do material, o que evidencia sua semelhança a um fluido isotrópico.

Na fase nemática as moléculas estão, em média, alinhadas ao longo de uma direção privilegiada, caracterizada pelo vetor unitário  $\hat{n}(\vec{r})$ , também conhecido como *vetor diretor* ou simplesmente *diretor*. Em contrapartida a isso, não possuem ordem posicional bem definida, de modo que as moléculas estão distribuídas de forma aleatória no material. Uma característica interessante dos CLs nemáticos é que suas moléculas apresentam invariância nas suas propriedades físicas em relação a  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  e por isso são ditas centrossimétricas. A figura (1.5) mostra a representação esquemática da fase nemática com o vetor diretor  $\hat{n}$ .

A fase nemática ainda pode ser dividida em *uniaxial* e *biaxial*. As fases nemáticas uniaxiais são definidas por um único eixo relativamente ao qual se dá o alinhamento preferencial das moléculas. Para uma descrição mais geral, considera-se as fases nemáticas biaxiais. Neste caso as moléculas além de se orientarem segundo o seu eixo maior, ou

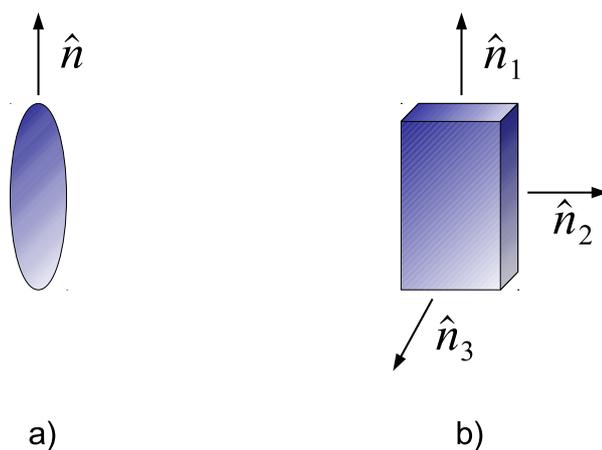
Figura 1.5: Representação esquemática da mesofase termotrópica nemática com o vetor diretor  $\hat{n}$ .



Fonte: Autor, 2015.

principal, também podem se orientar adicionalmente em relação a um eixo secundário, o que não acontece para os nemáticos uniaxiais. A figura (1.6) representa esquematicamente moléculas representando os casos (a) uniaxial e (b) biaxial. As fases nemáticas uniaxial e

Figura 1.6: (a) Molécula calamítica uniaxial e seu respectivo diretor. (b) Molécula biaxial do tipo “barra” e seus diretores principal ( $\hat{n}_1$ ) e secundários ( $\hat{n}_2$  e  $\hat{n}_3$ ).



Fonte: Autor, 2015.

biaxial também podem ser observadas nos liotrópicos.

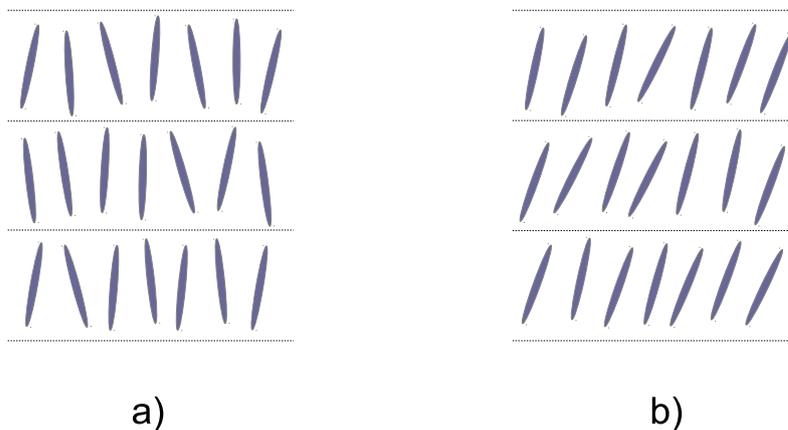
Atualmente, muitos dispositivos eletro-óticos fazem uso de materiais termotrópicos calamíticos na fase nemática, como por exemplo em telas de cristal líquido (LCD). Também podem ser encontradas aplicações de materiais líquido-cristalinos na fase nemática, como solventes para micro-emulsões e dispersões de partículas em sensores bio-moleculares, por exemplo [17].

### 1.2.1.2 A fase esmética

A mesofase esmética é mais ordenada do que a mesofase nemática e, além de possuir ordem orientacional de longo alcance, também possui ordem posicional parcial, de modo que suas moléculas estejam dispostas em uma estrutura de camadas com espaçamento bem definido [2, 3]. As fases esméticas são formadas para temperaturas menores do que na fase nemática.

Devido as fracas interações intercamadas, as mesmas podem deslizar umas sobre as outras, fato esse que faz com que essa mesofase tenha a capacidade de fluir. Na fase esmética o número médio de moléculas em cada camada permanece inalterado. Dependendo da ordem presente nas camadas e também de como elas são formadas, o CL na fase esmética pode ser dividido em diferentes mesofases e entre elas estão as *esmética-A* e *esmética-C*.

Figura 1.7: Representação esquemática das mesofases a) esmética-A e b) esmética-C.



Fonte: Autor, 2015.

Na mesofase esmética-A o interior das camadas individuais não apresentam ordem posicional de longo alcance, onde cada uma delas representa um líquido bidimensional. Nesta fase as moléculas orientam-se em média ao longo da direção perpendicular ao plano das camadas. A mesofase esmética-C também é formada por camadas, onde cada uma delas forma um líquido bidimensional [18]. Porém, a direção média das moléculas nas

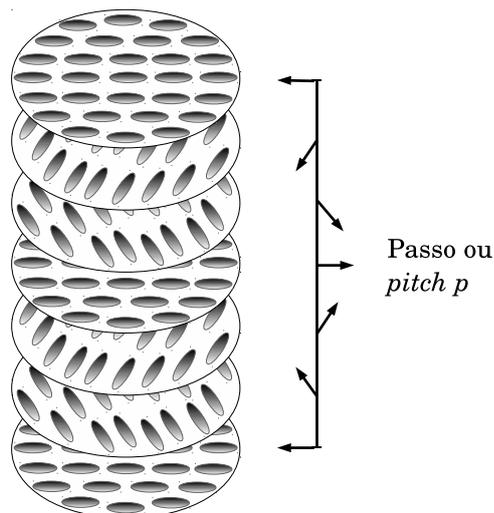
camadas individuais não é perpendicular ao plano das camadas, mas sim inclinada em relação a direção perpendicular ao plano delas. A figura (1.7) ilustra esquematicamente as mesofases esméctica-A e esméctica-C.

### 1.2.1.3 A fase colestérica

Cristais líquidos colestéricos correspondem a um tipo especial da fase nemática, também conhecido como nemático torçionado ou ainda nemático quiral ( $N^*$ ). Nesta mesofase as moléculas apresentam ordem orientacional que muda de acordo com uma conformação helicoidal ao longo da amostra.

A fase colestérica apresenta uma configuração de planos sobrepostos onde cada um deles é representado por uma fase nemática rotacionado em relação ao plano anterior, formando a estrutura de uma hélice. Desse modo o diretor nemático  $\hat{n}$  aponta para direções diferentes em cada plano. Quando a rotação dos planos completa uma volta e o sentido do diretor nemático volta ao seu estado inicial, dizemos então que temos um passo da hélice, onde esse passo é comumente conhecido como *pitch* e aqui denotaremos por  $p$ . Resumindo podemos dizer que o passo da hélice é a distância ao longo do eixo helicoidal onde o diretor nemático dá uma volta completa, ou seja,  $2\pi$  rad [2, 8, 12, 18]. A figura (1.8) ilustra esquematicamente a mesofase colestérica com o passo  $p$  da hélice. O passo da hélice é bastante sensível à variações de temperaturas e devido a isso compostos colestéricos são ótimos na fabricação de sensores térmicos.

Figura 1.8: Representação esquemática da mesofase colestérica.



### 1.3 Cristais Líquidos Liotrópicos

Liotrópicos líquido-cristalinos consistem de moléculas *anfifílicas* com uma calda *hidrofóbica* apolar e uma cabeça *hidrofílica* polar e frequentemente iônica. A parte hidrofóbica das moléculas anfifílicas é quimicamente ligada à parte hidrofílica. Na figura (1.9) temos a representação de uma molécula anfifílica.

Figura 1.9: Representação de uma molécula anfifílica.

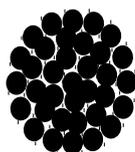


Fonte: Autor, 2015.

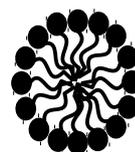
Os compostos anfifílicos são também conhecidos como surfactantes. Há muitas combinações possíveis de compostos para a formação de sistemas líquidos cristalinos liotrópicos. Os mais comuns são moléculas anfifílicas e água [8,10]. Como exemplo temos sais de ácidos graxos em água e fosfolipídios em água [11]. Diferentes fases são formadas com a variação da concentração dessas moléculas numa solução.

Os CLs liotrópicos têm como entidades básicas as micelas, que são agregados moleculares gerados de uma certa concentração de moléculas anfifílicas numa solução [12]. A figura (1.10) ilustra a representação de uma micela. As micelas têm uma estrutura de modo a minimizar o contato do solvente polar com a cadeia hidrofóbica das moléculas, permitindo que a parte hidrofílica fique em contato com a fase contínua, ou seja, a água. [6, 13].

Figura 1.10: Estrutura elementar de um CL liotrópico: micela.



*Micela*



*Corte Transversal*

Fonte: Autor, 2015.

Os CLs liotrópicos podem apresentar transições de fase devido a variações de temperatura, de pressão e também da concentração relativa dos compostos [6, 8, 14]. Em termos de ordem os CLs liotrópicos são divididos em: nemáticos, colestéricos, lamelares (equivalente aos esméticos nos CLs termotrópicos), etc.

## 1.4 Ordem Orientacional

A ordem orientacional das moléculas nas fases líquido cristalinas pode ser especificada quantitativamente e a quantidade responsável por esta medição é chamada de *parâmetro de ordem*. Esta quantidade descreve o quanto a configuração molecular está mais ordenada ou menos ordenada, sendo zero quando na fase menos ordenada e diferente de zero na fase mais ordenada.

Como exemplo podemos citar a fase nemática, que é mais ordenada do que o líquido isotrópico. Dessa forma é preciso descrever um parâmetro de ordem que não se anule na fase nemática, mas que seja nulo na fase isotrópica.

### 1.4.1 Parâmetro de ordem (microscópico) escalar

O parâmetro de ordem microscópico, como o próprio nome já indica, fornece uma descrição microscópica do sistema.

Vamos considerar um CL nemático composto por moléculas calamíticas. A orientação de uma molécula calamítica pode ser representada por um vetor unitário  $\hat{a}$  que é ligado a molécula e paralelo ao eixo maior. A orientação tridimensional de  $\hat{a}$  pode ser especificada pelo ângulo polar  $\theta$  e o ângulo azimutal  $\phi$ . Escolhemos o eixo  $z$  como sendo paralelo ao vetor diretor  $\hat{n}$ , como pode ser visto na figura (1.11).

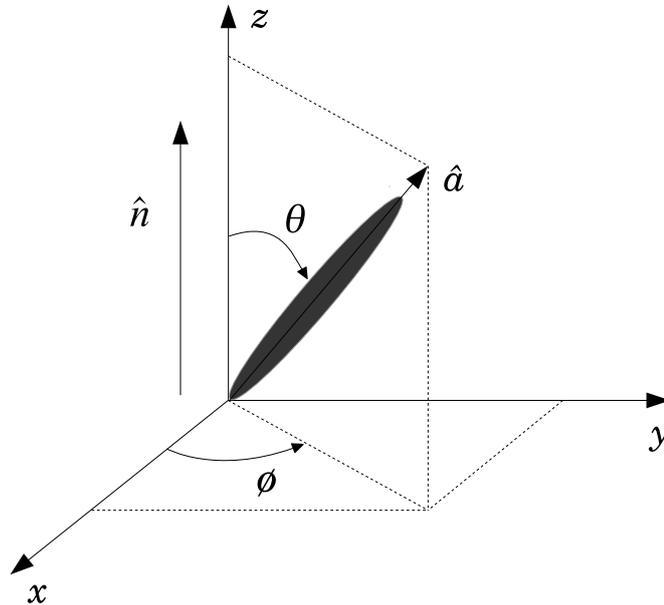
Podemos escrever o vetor unitário  $\hat{a}$  em função dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  da seguinte forma

$$\hat{a} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta).$$

A ordem orientacional das moléculas pode ser especificada por uma função de distribuição  $f(\theta, \phi)$  [3, 8], onde  $f(\theta, \phi)d\Omega$  é a probabilidade de que  $\hat{a}$  seja orientada ao longo da direção especificada por  $\theta$  e  $\phi$  dentro de um ângulo sólido  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ . A função de distribuição  $f(\theta, \phi)$  é *constante* na fase isotrópica, pois a probabilidade de  $\hat{a}$  apontar em qualquer direção é sempre a mesma.

Para CLs uniaxiais (nemáticos, por exemplo), onde não existe orientação preferencial na direção azimutal, a função de distribuição  $f$  não dependerá da coordenada  $\phi$ , isto é, a fase apresenta simetria cilíndrica em torno do diretor  $\hat{n}$ , logo  $f = f(\theta)$ . Como foi dito anteriormente, as moléculas são centrossimétricas, uma vez que as direções  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  são semelhantes, e por isso teremos que  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ . Além disso, a função de distribuição

Figura 1.11: Orientação tridimensional de  $\hat{a}$  especificada pelo ângulo polar  $\theta$  e o ângulo azimutal  $\phi$ .



Fonte: Autor, 2015.

deve apresentar um mínimo de probabilidade para uma orientação molecular de  $\theta = \pi/2$ . A figura (1.12) mostra graficamente a forma que a função de distribuição  $f(\theta)$  deve exibir.

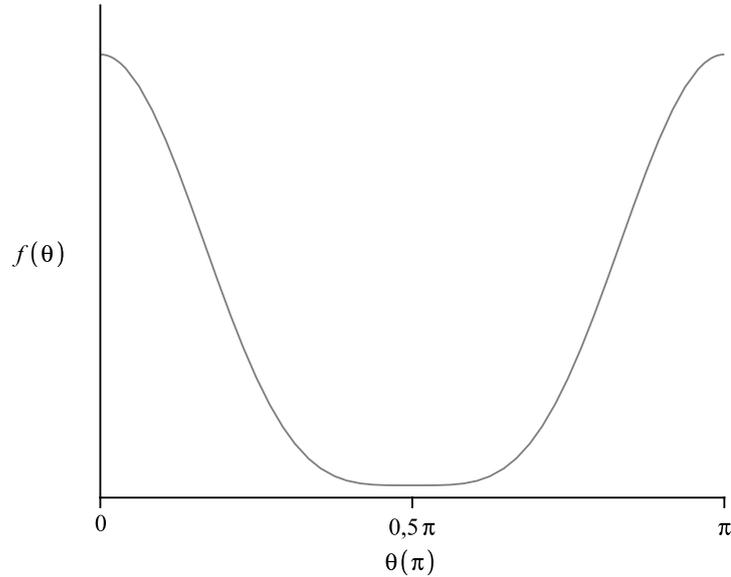
Para descrever quantitativamente a ordem orientacional das moléculas, primeiro precisamos definir um parâmetro de ordem de tal forma que ele se anule quando não houver um completo alinhamento (fase desordenada) e não se anule quando houver alinhamento total (fase ordenada). Para isso, utilizamos a seguinte média estatística

$$\langle \hat{a} \cdot \hat{n} \rangle = \langle \cos \theta \rangle = \langle P_1(\cos \theta) \rangle = \int \cos \theta f(\theta) d\Omega,$$

que é o valor médio da projeção do vetor unitário  $\hat{a}$  ao longo da direção do diretor  $\hat{n}$ . Na equação acima,  $\cos \theta$  é o termo de primeira ordem dos polinômios de Legendre. Na fase nemática, por causa da equivalência de  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$ , uma molécula apresenta igual probabilidade de se orientar com ângulos  $\theta$  e  $\pi - \theta$ , ou seja,  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ . Com isso temos que  $\cos \theta = 0$ , o que implica que  $\cos \theta$  não é adequado para a descrição do parâmetro de ordem orientacional, uma vez que ele não fornece informação alguma acerca do mesmo.

Para uma melhor descrição do parâmetro de ordem orientacional usaremos o segundo termo dos polinômios de Legendre:

Figura 1.12: Forma que a função de distribuição  $f(\theta)$  deve assumir para um sistema de moléculas calamíticas numa fase nemática. Para valores de  $\theta$  em torno de 0 ou  $\pi$  a função de distribuição  $f(\theta)$  assume maiores valores. Já para valores de  $\theta$  em torno de  $\pi/2$ ,  $f(\theta)$  assume os menores valores.



Fonte: Autor, 2015.

$$s = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle = \frac{1}{2} \int (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\Omega.$$

O valor do parâmetro de ordem  $s$  é igual a 1 se as moléculas estão perfeitamente orientadas, ou seja, quando  $\theta = 0$  para todas as moléculas. Quando não existe ordem orientacional, ou seja, quando os eixos moleculares apontam em todas as direções com igual probabilidade,  $s$  é zero. O parâmetro de ordem  $s$  pode ser obtido a partir de dados de ressonância magnética nuclear [8].

#### 1.4.2 Parâmetro de ordem (macroscópico) tensorial

Podemos, ainda, utilizar o parâmetro de ordem  $s$  e o vetor diretor  $\hat{n}$  para definir um parâmetro que expresse todas as simetrias da fase. Para isso introduziremos um parâmetro de ordem tensorial que chamaremos de *tensor parâmetro de ordem*  $\mathbf{Q}$ , tal que  $\mathbf{Q} = 0$  para a fase simétrica e  $\mathbf{Q} \neq 0$  para a fase menos simétrica. As componentes de  $\mathbf{Q}$  serão expressas como se segue [8, 12]:

$$Q_{ij} = s \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right),$$

onde  $Q_{ij}$  são os elementos do tensor  $\mathbf{Q}$ , os índices  $i$  e  $j$  indicam as coordenadas espaciais e variam de 1 a 3. Logo  $n_i$  e  $n_j$  representam as componentes do vetor diretor  $\hat{n}$ . O termo  $\delta_{ij}$  assume os valores 0 ou 1 se  $i \neq j$  ou  $i = j$ , respectivamente.

O tensor parâmetro de ordem é simétrico e tem traço-nulo, ou seja,  $\text{Tr}\mathbf{Q} = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0$ . Este parâmetro de ordem tensorial  $\mathbf{Q}$  expressa a anisotropia de grandezas físicas encontradas no CL.

## Capítulo 2

# ENERGIA ELÁSTICA NOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

### 2.1 Teoria Elástica do Contínuo

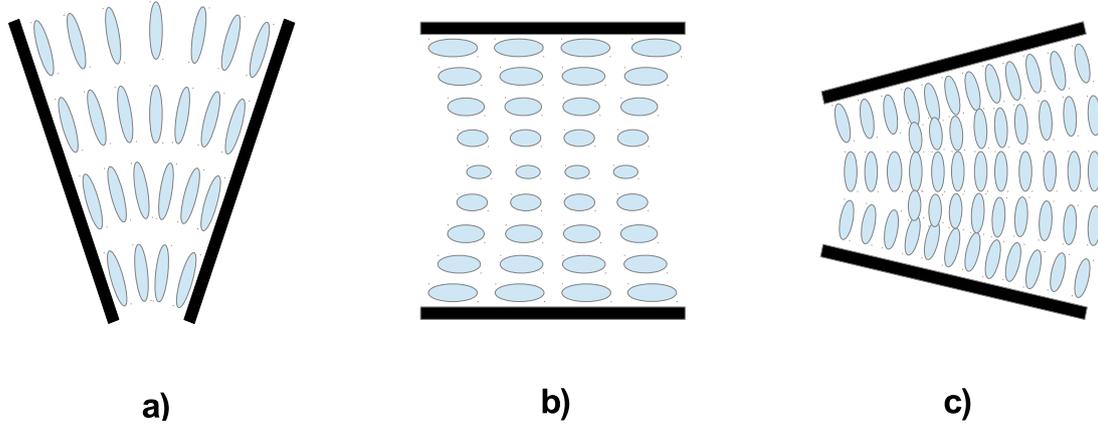
Vimos que as moléculas de um cristal líquido (CL) na fase nemática orientam-se ao longo de uma direção média  $\hat{n}$ . Porém, o vetor diretor pode variar sua posição devido a efeitos de condições de contorno nas superfícies e também a efeitos de campos externos. Essa variação espacial do diretor causa deformações ou distorções no alinhamento das moléculas. É necessário uma certa quantidade de energia para que o vetor diretor varie espacialmente. Se a variação do diretor ocorrer sobre distâncias maiores do que as dimensões moleculares, de modo que o meio possa ser considerado como um contínuo, o parâmetro de ordem orientacional não muda e dessa forma a deformação pode ser descrita através de uma teoria contínua. A energia associada com a deformação depende da variação espacial do diretor  $\hat{n}(\vec{r})$ .

#### 2.1.1 Densidade de energia elástica

Das deformações causadas no alinhamento molecular devido a variação posicional do diretor, podemos citar três delas como sendo as principais e mais conhecidas: as deformações do tipo *splay* (alargamento), *twist* (torção) e *bend* (flexão). A figura (2.1) ilustra esquematicamente as deformações *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente. Veremos como é dada a densidade de energia elástica devido essas distorções, apresentando a contribuição de cada uma delas para a mesma.

Considerando  $\hat{n}(\vec{r})$ , o CL nemático é distorcido e a densidade de energia elástica associada a ele será indicada por  $f_d$ . A densidade de energia elástica associada à deformação

Figura 2.1: Representação esquemática dos três principais tipos de deformações do vetor diretor numa fase nemática associadas as constantes elásticas (a)  $K_{11}$  (splay), (b)  $K_{22}$  (twist) e (c)  $K_{33}$  (bend), respectivamente.



Fonte: Autor, 2015.

do tipo splay pode ser escrita como

$$f_{d_{splay}} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2. \quad (2.1)$$

Já a densidade de energia elástica associada à deformação do tipo twist tem a forma

$$f_{d_{twist}} = \frac{1}{2}K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2. \quad (2.2)$$

E por último, a densidade de energia elástica associada à deformação do tipo bend será dada por

$$f_{d_{bend}} = \frac{1}{2}K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2. \quad (2.3)$$

Juntando as três equações (2.1), (2.2) e (2.3) obtemos a densidade de energia elástica total como sendo:

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2. \quad (2.4)$$

Esta densidade de energia elástica é frequentemente referida como a densidade de energia elástica de Oseen–Frank e  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são referidas como as constantes elásticas de Frank [6, 8, 19, 20] associadas as deformações splay, twist e bend, respectivamente. A equação (2.4) é a fórmula fundamental da teoria contínua para cristais líquidos (CLs) nemáticos [8].

A integral no volume da equação (2.4) nos fornece a energia elástica associada as deformações sofridas na fase nemática,

$$F_d = \int_{vol} f_d dV. \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.4) na equação (2.5) teremos que

$$F_d = \frac{1}{2} \int_{vol} [K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2] dV. \quad (2.6)$$

A energia elástica é utilizada em problemas onde deseja-se determinar a configuração do vetor diretor nos estados de equilíbrio. Mas essa configuração de equilíbrio é alcançada quando a energia do sistema é mínima. Para isso é necessário minimizar a energia  $F_d$  levando em consideração as condições de contorno apropriadas. Para minimizarmos a energia, utilizamos as equações de Euler-Lagrange do cálculo de variações. Para termos uma noção de como isso será feito, consideremos como exemplo que tenhamos um funcional  $F$  dado por [21, 22]

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f\{y(x), y'(x); x\} dx. \quad (2.7)$$

A ideia aqui é encontrar a função  $y(x)$  de tal modo que a integral acima seja um mínimo (ou um máximo) e para isso devem ser utilizadas as equações de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y'} = 0, \quad (2.8)$$

onde  $y' = dy/dx$ .

Minimizar a energia afim de determinar a configuração de equilíbrio do diretor nem sempre será uma tarefa simples. Para simplificar essa tarefa, costuma-se fazer uma aproximação considerando que as três constantes elásticas são iguais, ou seja,  $K_{11} = K_{22} = K_{33} \equiv K$ . Essa consideração é conhecida como aproximação de constante única. Com essa aproximação podemos reescrever a equação (2.6) da energia elástica da seguinte forma

$$F_d = \frac{1}{2} K \int_{vol} [(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2] dV. \quad (2.9)$$

### 2.1.1.1 Constante elástica

Experimentos mostram que, para a maioria dos nemáticos, a constante elástica do tipo bend  $K_{33}$  é a que apresenta maior valor, enquanto que a constante elástica do tipo twist  $K_{22}$  é a que apresenta menor valor [3, 23]. Normalmente, as constantes elásticas são da ordem de  $10^{-6}$  dyne no sistema de unidades CGS ou  $10^{-11}$  N no sistema de unidades MKS<sup>1</sup>. Para o CL 5CB à temperatura ambiente, por exemplo, as constantes elásticas são:

<sup>1</sup>Nesse sistema de unidades o CL MBBA têm constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  iguais a  $0.58 \times 10^{-11}$  N,  $0.34 \times 10^{-11}$  N e  $0.7 \times 10^{-11}$  N, respectivamente [23].

$K_{11} = 0.64 \times 10^{-11}\text{N}$ ,  $K_{22} = 0.3 \times 10^{-11}\text{N}$  e  $K_{33} = 1 \times 10^{-11}\text{N}$  [3].

Como vimos, as constantes elásticas de Frank de um CL nemático deformado são conhecidas como constantes elásticas *splay*, que mede a dificuldade de fazer convergir ou afunilar o diretor; *twist*, que mede a dificuldade de torcer o diretor; e *bend*, que mede a dificuldade de flexionar o diretor.

As constantes elásticas de Frank  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são positivas [20, 24], dependentes da temperatura, decrescendo rapidamente com a mesma, e têm dimensão de energia por comprimento. A ordem de grandeza dessas constantes é de  $10^{-11}\text{N}$ , tanto para CLs termotrópicos (CLT's) [12] quanto para CLs liotrópicos (CLL's) [25], o que muitas vezes nos permite fazer a aproximação de constante única, na qual  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ .

## 2.2 Ancoramento e sua Energia na Fase Nemática

Os CLs são sensíveis a efeitos de superfície. O efeito de superfície no material depende de cada mesofase, cada uma pode reagir de uma forma diferente, uma podendo ser mais (ou menos) sensível do que a outra. Na fase nemática os efeitos de superfície são estudados uma vez que ela apresenta uma estrutura simples e, principalmente, pelo fato de que os CLs nemáticos são bastante utilizados na tecnologia, como por exemplo na fabricação de displays de LCD (Liquid Crystal Display).

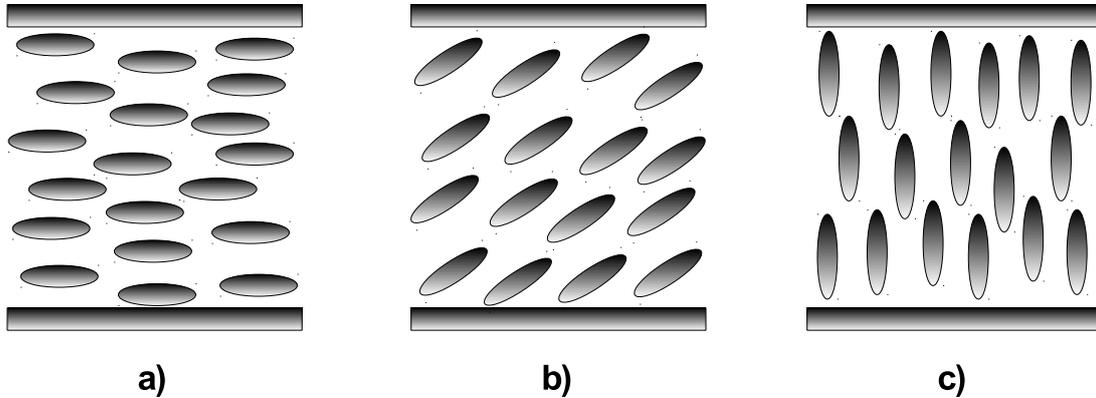
As moléculas de CL se situam próximas a superfície de um substrato, podendo apresentar uma orientação fixa. A característica que as moléculas de CLs têm de se alinharem às superfícies de contorno do recipiente que as contêm é chamada de *ancoramento*. Trata-se de uma propriedade importante que caracteriza a interação entre o substrato e a camada superficial de CL.

O ancoramento na superfície de um substrato pode se dá de formas diferentes (figura (2.2)), podendo ser:

- homeotrópico: quando as moléculas alinham-se perpendicularmente as superfícies do substrato ao qual estão confinadas (figura (2.2a));
- planar: quando as moléculas alinham-se paralelamente as superfícies do substrato (figura (2.2b)) [26];
- inclinado: quando as moléculas alinham-se de modo a formarem um ângulo com a normal à superfície (figura (2.2c)).

A intensidade das interações moleculares das moléculas próximas da superfície revela que podemos distinguir o ancoramento em dois regimes: forte e fraco. Nessas interações, as moléculas influenciam na orientação daquelas que se encontram mais distantes. O ancoramento é dito do tipo forte quando as forças de superfície são fortes o suficiente para

Figura 2.2: Tipos de alinhamento fundamentais que as moléculas assumem quando confinadas entre duas superfícies planas: ancoramentos (a) planar, (b) inclinado e (c) homeotrópico.



Fonte: Autor, 2015.

impor uma direção bem definida ao vetor diretor  $\hat{n}$  na superfície e assim as condições de contorno impostas pelas superfícies são sempre satisfeitas. O ancoramento é dito do tipo fraco quando a configuração do diretor não é bem definida, podendo variar na superfície.

Em muitas situações práticas, os CLs podem ser encontrados confinados em superfícies de outros materiais, como vidro, por exemplo. Quando o CL interage com a superfície do material, essa interação pode gerar uma mudança na energia de superfície do sistema. As moléculas de CL próximas da superfície interagem com a parede do substrato diferentemente de como interagem com as moléculas no interior da célula. A energia proveniente dessa interação é conhecida como energia de ancoramento.

Podemos citar como uma importante característica sobre a energia de ancoramento sua dependência com a orientação do diretor próximo à interface. A direção preferencial induzida pela superfície é chamada de *eixo fácil* e uma vez que um CL orienta-se na direção desse eixo, a energia de superfície será mínima.

A densidade de energia de superfície devido a interação entre o CL nemático e a superfície na qual ele está confinado foi primeiro proposta por RAPINI-PAPOULAR [30] através da seguinte expressão

$$f_s = \frac{1}{2}W_0\text{sen}^2\phi, \quad (2.10)$$

onde a constante  $W_0$  é interpretada como a intensidade do ancoramento, sendo dada em unidades de energia por área [31] e  $\phi$  é o ângulo entre o diretor  $\hat{n}$  e o eixo fácil. A partir da equação (2.10) podemos escrever a energia de ancoramento da seguinte forma

$$F_s = \frac{1}{2} \int_{\text{superfície}} W_0 \sin^2 \phi \, dA. \quad (2.11)$$

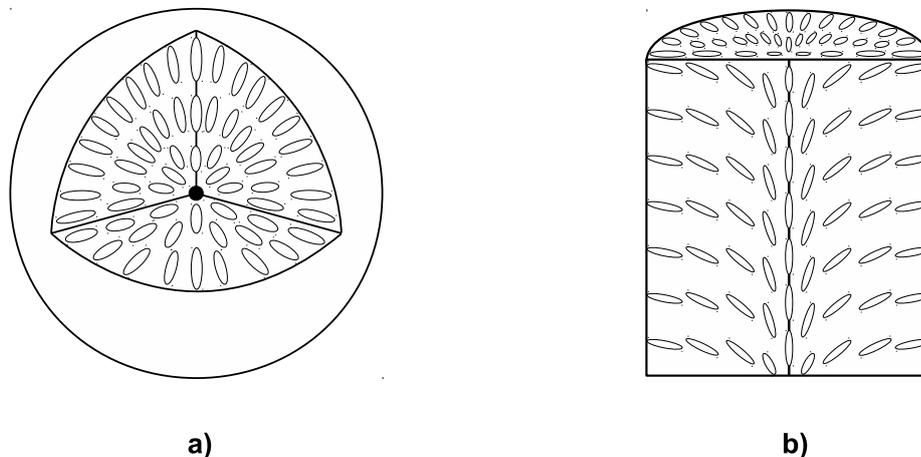
Quanto maior for a intensidade do ancoramento, mais energia será necessário para desviar o diretor do eixo fácil. É interessante destacar que  $W_0$  depende fortemente do tipo de superfície e do tratamento de superfície [31].

## 2.3 Defeitos

Em geral, quando o parâmetro de ordem é um campo uniforme, o sistema apresenta uma configuração de menor energia [32]. Mas essa configuração uniforme do parâmetro de ordem nem sempre existirá, porém ainda assim o sistema continuará tendendo à configurações de menor energia. Quando ocorre uma transição de fase entre mesofases líquido-cristalinas, especialmente aquelas em que o sistema passa de um estado com alta simetria para outro em que esta simetria é quebrada, o material tende a se reorganizar buscando uma configuração de mínima energia. Na transição entre as fases isotrópica e nemática aparecem linhas e/ou pontos deformando a uniformidade do diretor  $\hat{n}$ . Essas linhas e pontos são os *defeitos*. Basicamente esses defeitos são regiões singulares em que a ordem do sistema não está bem definida.

Teoricamente, estes defeitos podem ser adimensionais do tipo ponto, unidimensionais do tipo linha (desclinação) ou bidimensionais do tipo parede. Eles fazem com que  $\hat{n}$  seja dependente da posição em sua vizinhança. Particularmente, em CLs nemáticos uniaxiais,

Figura 2.3: Cristais líquidos nemáticos em uma geometria confinada apresentando uma (a) configuração radial do diretor, caracterizando um defeito pontual ouriço, cuja singularidade se encontra no centro e uma (b) configuração do diretor mostrando um defeito linear desclinação, cuja linha da esclinação é coincidente com o eixo do cilindro que delimita a amostra.



são observados defeitos pontuais chamados *hedgehog* (porco espinho ou ouriço) (figura (2.3a)) e do tipo *desclinação* (figura (2.3b)). Defeitos do tipo “parede”, em nemáticos, são completamente instáveis [8] e não serão tratados nessa dissertação.

O defeito pontual tipo ouriço é representado pela figura (2.3a). Em torno dele, as moléculas estão orientadas radialmente de modo que o diretor é  $\hat{n} = \hat{r}$ . Recipientes esféricos e gotas de CL nemático podem apresentar esses defeitos dentro deles [38].

O defeito linear desclinação é caracterizado por uma linha, cujos planos perpendiculares a ela confinam bidimensionalmente o diretor  $\hat{n}$ . Ele é tão frequente que representa um grande problema para a indústria de mostradores digitais, por espalharem a luz [39]. Este tipo de defeito é comparado em cosmologia ao defeito cosmológico chamado corda cósmica, mostrando que os CLs com defeitos podem ser utilizados como laboratório para o estudo em Gravitação e Cosmologia [39–41].

### 2.3.1 Desclinação

Para termos uma ideia de como encontrar a configuração do diretor em um defeito do tipo desclinação, apresentaremos nesta seção uma desclinação linha axial. Primeiro estudado por OSEEN [42], este tipo de singularidade é uma linha reta e o diretor é perpendicular à direção da desclinação [19]. Sem perda de generalidade, esta desclinação axial pode ser suposta que se encontre ao longo do eixo  $z$ , ou seja, o campo diretor é dado por

$$\hat{n}(\vec{r}) = [\cos \varphi(x, y), \sin \varphi(x, y), 0], \quad (2.12)$$

onde  $\varphi(x, y)$  é o ângulo entre o vetor diretor e o eixo  $x$ . Em seguida considere a densidade de energia livre dada pela equação (2.4). Por simplicidade utilizamos a aproximação de uma constante, ou seja, fazemos  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ . Usando a aproximação de uma constante a densidade de energia livre fica

$$f_d = \frac{1}{2}K[(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2]. \quad (2.13)$$

Ao considerar que as constantes elásticas de Frank são iguais, o que se pretende é facilitar os cálculos, diminuindo a complexidade do sistema. Entretanto, esta aproximação concorda com a experiência, já que a razão entre as constantes elásticas são aproximadamente a unidade [8].

Calculando os três termos da equação (2.13) separadamente, a partir do diretor dado pela equação (2.12), teremos que

$$\nabla \cdot \hat{n} = -\sin \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad (2.14)$$

$$\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n} = 0, \quad (2.15)$$

$$\hat{n} \times \nabla \times \hat{n} = \left( \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \sin^2 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \hat{i} - \left( \cos^2 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \hat{j}. \quad (2.16)$$

Utilizando estes resultados, obtemos a expressão

$$f_d = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right], \quad (2.17)$$

$$f_d = \frac{K}{2} |\nabla_{xy} \varphi|^2. \quad (2.18)$$

Esta última equação é uma forma reduzida da densidade de energia livre de Frank devida aos defeitos, neste caso as desclinações, presentes em uma amostra de CL nemático. Estamos interessados numa configuração do sistema que minimize a energia livre de Frank e, portanto, podemos utilizar as equações de *Euler-Lagrange* na equação (2.18) para explorar as configurações locais do diretor. Matematicamente, utilizando

$$\frac{\partial f_d}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f_d}{\partial \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f_d}{\partial \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)} = 0, \quad (2.19)$$

obtemos

$$0 - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = 0,$$

$$\nabla_{xy}^2 \varphi = 0. \quad (2.20)$$

Esse resultado corresponde à equação de Laplace em coordenadas cartesianas em duas dimensões.

Fazendo uma mudança de coordenadas na equação (2.17) para coordenadas polares  $(r, \phi)$ , devido a simetria da amostra confinada planarmente, onde

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi, \quad (2.21)$$

a distorção da densidade de energia livre nesse sistema de coordenadas é dada por

$$f_d(r, \phi) = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \phi} \right)^2 \right]. \quad (2.22)$$

É evidente que esta expressão diverge em  $r = 0$  na condição de que  $\partial \varphi / \partial \phi$  tenha um

valor diferente de zero nesse local.

A dependência funcional de  $\varphi$  com  $r$  e  $\phi$  é tal que a energia livre de uma região distorcida, excluindo a própria desclinação axial, tem que ser estacionária com respeito à variações de  $\varphi$ . Aplicamos então as equações Euler-Lagrange para a equação (2.22)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \phi^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \phi^2} = 0, \quad (2.23)$$

$$\nabla_{r\phi}^2 \varphi = 0. \quad (2.24)$$

Esse resultado corresponde à equação de Laplace em coordenadas polares em duas dimensões. Resolvendo a equação (2.23) pelo *Método de Separação de Variáveis* e considerando que a orientação depende somente do ângulo  $\varphi(\phi)$  em relação o vetor diretor  $\hat{n}$ , obtemos a expressão

$$\frac{d^2 \varphi}{d\phi^2} = 0. \quad (2.25)$$

A partir da equação (2.25) podemos ter uma solução trivial  $\varphi = 0$  e uma solução linear dada por

$$\varphi(\phi) = k\phi + c, \quad k = \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{3}{2}, \pm 2, \dots, \quad (2.26)$$

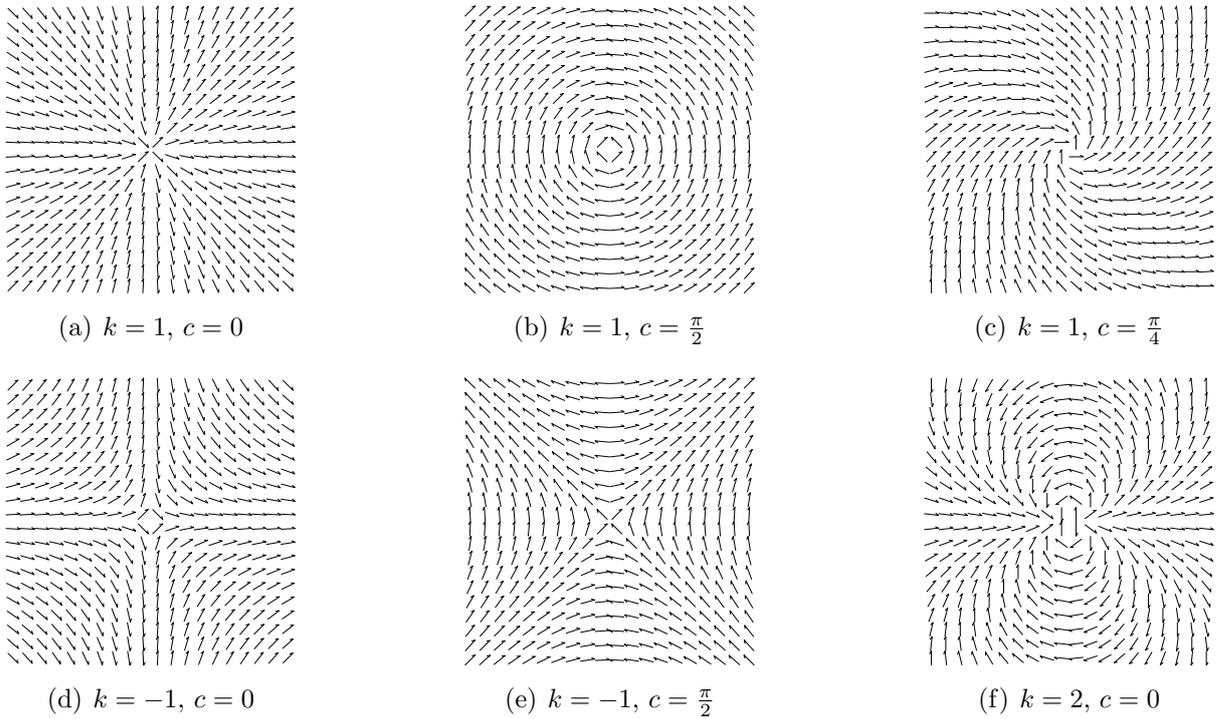
na qual  $\phi = \arctan(y/x)$  e  $c$  representa uma constante.

A equação (2.26) descreve a configuração do vetor diretor ao redor da desclinação, sendo que esses defeitos estão relacionados com o fator  $k$ . Desta forma, podemos associar os defeitos ao parâmetro  $k$ , com a interferência direta do fator constante  $c$ . O parâmetro  $k$  é a intensidade da desclinação. A solução  $k = 0$  deve ser excluída porque ela representa o estado sem a presença de desclinação. Podemos observar que uma variação em  $\phi$  de 0 a  $2\pi$  corresponde a uma variação no ângulo  $\varphi$  de  $c$  a  $c + 2k\pi$ . Na figura (2.4) são apresentadas algumas das possíveis configurações locais de  $\hat{n}$ .

### 2.3.2 Desclinação radial com escape

Este tipo de configuração tem sido estudada por vários autores em diversos trabalhos tanto no caso de ancoramento forte quanto no caso de ancoramento fraco [43–50] e também será objeto de nosso estudo no próximo capítulo, onde utilizaremos este tipo de defeito para projetar um diodo térmico. Na desclinação radial com escape, o vetor diretor nemático  $\hat{n}$  é completamente descrito em coordenadas cilíndricas pela equação

$$\hat{n} = \hat{r} \cos \chi(r) + \hat{z} \sin \chi(r), \quad (2.27)$$

Figura 2.4: Possíveis configurações locais do vetor diretor  $\hat{n}$  para um defeito do tipo desclinação.


Fonte: Autor, 2015.

onde  $\chi(r)$  é o ângulo entre o diretor  $\hat{n}$  e o plano  $(r, \varphi)$  e apenas tem dependência radial. Consideremos que a desclinação está ao longo do eixo  $z$  e que as condições de contorno a serem usadas são  $\chi(r = R) = 0$  e  $\chi(r = 0) = \pi/2$ , onde  $R$  é o raio do cilindro.

A ideia aqui é determinar de que forma o ângulo  $\chi(r)$  depende de  $r$  e, assim, melhor representar o diretor nemático  $\hat{n}$ . Para isso vamos utilizar a teoria contínua através da expressão da densidade de energia elástica dada pela equação (2.4). Para melhor simplificar nossas contas, faremos uso da condição de que as constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são iguais, ou seja  $K_{11} = K_{33} = K$ . Essa aproximação pode ser feita uma vez que as constantes possuem a mesma ordem de grandeza e a razão entre elas é aproximadamente a unidade. Sendo assim faremos uso da equação (2.13).

Calculando em coordenadas cilíndricas o divergente, o produto interno com o rotacional e o produto vetorial com o rotacional do diretor, obtemos respectivamente [12],

$$\nabla \cdot \hat{n} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r n_r) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \cos \chi(r)] = -\sin \chi(r) \frac{d}{dr} \chi(r) + \frac{1}{r} \cos \chi(r), \quad (2.28)$$

$$\nabla \times \hat{n} = -\frac{\partial n_z}{\partial r} \hat{\phi} = -\frac{\partial}{\partial r} [\sin \chi(r)] \hat{\phi} = -\cos \chi(r) \frac{d}{dr} \chi(r) \hat{\phi}, \quad (2.29)$$

$$\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n} = -n_\phi \frac{dn_z}{dr} = 0, \quad (2.30)$$

$$\hat{n} \times \nabla \times \hat{n} = \sin \chi(r) \cos \chi(r) \frac{d}{dr} \chi(r) \hat{r} - \cos^2 \chi(r) \frac{d}{dr} \chi(r) \hat{z}. \quad (2.31)$$

Para o presente caso, a equação (2.13) se reduz a

$$f_d = \frac{1}{2} K [(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2]. \quad (2.32)$$

Substituindo as equações (2.28) e (2.31) na equação (2.32) e simplificando os termos, teremos que

$$f_d = \frac{1}{2} K \left\{ \left[ \frac{d}{dr} \chi(r) \right]^2 + \frac{1}{r^2} \cos^2 \chi(r) - \frac{1}{r} \sin(2\chi(r)) \frac{d}{dr} \chi(r) \right\}. \quad (2.33)$$

Com isso a energia elástica por unidade de comprimento será dada por

$$F_d = \frac{1}{2} K \int_0^R \left\{ \left[ \frac{d}{dr} \chi(r) \right]^2 + \frac{1}{r^2} \cos^2 \chi(r) - \frac{1}{r} \sin(2\chi(r)) \frac{d}{dr} \chi(r) \right\} r dr \int_0^{2\pi} d\phi. \quad (2.34)$$

Vamos fazer a seguinte substituição de variável

$$r = \exp \xi, \quad (2.35)$$

logo

$$\frac{d\chi}{dr} = \frac{d\chi}{d\xi} \frac{d\xi}{dr} = \frac{1}{r} \chi', \quad (2.36)$$

onde  $\chi' = \frac{d\chi}{d\xi}$ . Portanto, a energia elástica ficará

$$F_d = \pi K \int_{-\infty}^{\ln R} [(\chi')^2 + \cos^2 \chi - \chi' \sin(2\chi)] d\xi. \quad (2.37)$$

Pelas equações de Euler-Lagrange temos

$$\frac{\partial F}{\partial \chi} - \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial F}{\partial \chi'} = 0, \quad (2.38)$$

que resulta em

$$\chi'' = -\sin \chi \cos \chi. \quad (2.39)$$

Integrando esta última equação teremos que

$$(\chi')^2 = \cos^2 \chi + D, \quad (2.40)$$

onde  $D$  é uma constante de integração. De acordo com as condições de contorno já mencionadas, temos que  $\xi \rightarrow -\infty$  no centro do cilindro. Além disso,  $\chi' = 0$  quando  $\chi = \pi/2$ ; portanto, a constante de integração  $D = 0$ . Portanto, temos que  $\chi' = \pm \cos \chi$  e com isso podemos encontrar, fazendo uso da equação (2.36), a solução de equilíbrio de

$$\int_r^R \frac{1}{r'} dr' = \mp \int_0^\chi \frac{1}{\cos p} dp \quad (2.41)$$

como

$$\frac{R}{r} = \frac{1 \mp \tan(\chi/2)}{1 \pm \tan(\chi/2)}, \quad (2.42)$$

ou ainda

$$\chi(r) = 2 \arctan \left[ \mp \left( \frac{R-r}{R+r} \right) \right]. \quad (2.43)$$

Esta solução satisfaz ambas as condições de contorno e descreve reorientações suaves do diretor  $\hat{n}$  por  $\pi/2$  entre o eixo e a parede do cilindro. Os sinais de (+) e de (-) indicam as duas possíveis direções do escape, sendo (+) indicando a direção  $-\hat{z}$  e (-) indicando a direção  $+\hat{z}$ . Reescrevendo o vetor diretor com o valor de  $\chi$  encontrado temos

$$\hat{n} = \hat{r} \cos \left\{ 2 \arctan \left[ \mp \left( \frac{R-r}{R+r} \right) \right] \right\} + \hat{z} \sin \left\{ 2 \arctan \left[ \mp \left( \frac{R-r}{R+r} \right) \right] \right\}. \quad (2.44)$$

Com algumas manipulações algébricas é fácil mostrar que esta equação ainda pode ser reescrita da seguinte forma

$$\hat{n} = \left( \frac{2Rr}{R^2 + r^2} \right) \hat{r} \mp \left( \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2} \right) \hat{z}. \quad (2.45)$$

Para encontrarmos a energia elástica por unidade de comprimento refazemos todas as contas novamente, agora com o vetor diretor  $\hat{n}$  dado pela equação (2.45). Sendo assim,

$$F_d = \pi K \int_0^R \left\{ \left[ \frac{4R^3}{(R^2 + r^2)^2} \right]^2 + \left[ \frac{\mp 4R^2 r}{(R^2 + r^2)^2} \right]^2 \right\} dr, \quad (2.46)$$

$$F_d = 16\pi R^4 K \int_0^R \frac{r dr}{(R^2 + r^2)^3}, \quad (2.47)$$

$$F_d = 3\pi K. \quad (2.48)$$

Podemos observar que, para a configuração em questão, a energia elástica é independente do raio do capilar. Podemos observar também que a energia será a mesma independente-

mente de qual seja a direção do escape.

À título de informação, para o caso em que as constantes elásticas são diferentes, a energia elástica por unidade de comprimento é dada por

$$F_d = 3\pi K_{11} \left( 2 + \frac{\arcsin \beta}{\beta \sqrt{1 - \beta^2}} \right), \quad (2.49)$$

onde  $\beta = \sqrt{1 - K_{11}/K_{33}}$  [43, 50].

Vamos analisar agora o caso onde temos um regime de ancoramento fraco na superfície. Nesse caso, a condição de contorno  $\chi(r = R) = 0$  será substituída por  $\chi(r = R) \equiv \chi_0 \neq 0$ , onde  $\chi_0$  é o ângulo de ancoramento na superfície. O processo para a determinação da configuração de equilíbrio do diretor é análogo ao anterior, com a diferença de que agora  $\chi(r = R) = \chi_0$ . Dessa forma, partiremos da equação (2.41) fazendo a alteração mencionada.

$$\int_r^R \frac{1}{r'} dr' = \mp \int_{\chi_0}^{\chi} \frac{1}{\cos p} dp, \quad (2.50)$$

cuja solução é

$$\frac{R}{r \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\chi_0}{2}\right)} = \frac{1 \mp \tan(\chi/2)}{1 \pm \tan(\chi/2)}, \quad (2.51)$$

ou ainda

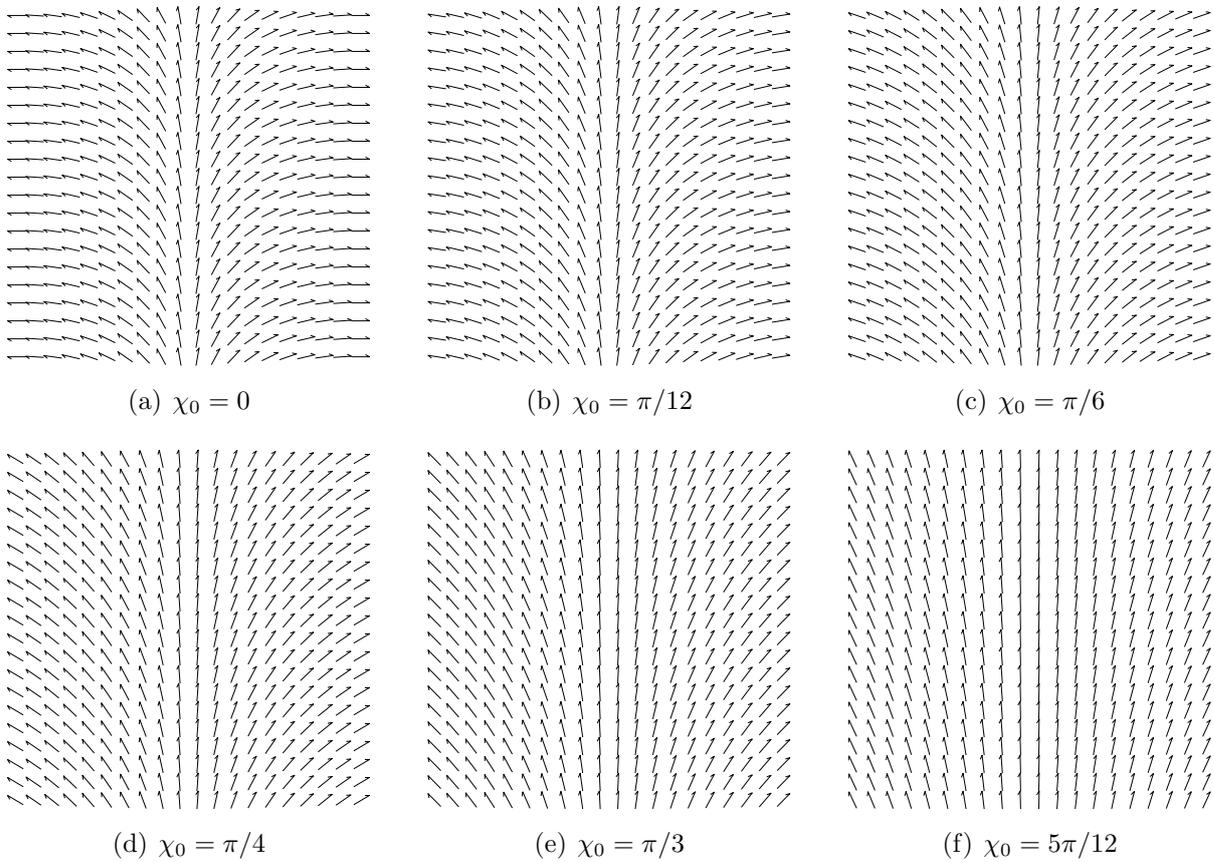
$$\chi(r) = 2 \arctan \left\{ \mp \left[ \frac{R - r \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\chi_0}{2}\right)}{R + r \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\chi_0}{2}\right)} \right] \right\}. \quad (2.52)$$

Mais uma vez lembrando, os sinais de (+) e de (-) indicam as duas possíveis direções do escape, sendo (+) indicando a direção  $-\hat{z}$  e (-) indicando a direção  $+\hat{z}$ . Dessa forma, o vetor diretor no regime de ancoramento fraco será dado por

$$\hat{n} = \left[ \frac{2Rr \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\chi_0}{2}\right)}{R^2 + r^2 \tan^2\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\chi_0}{2}\right)} \right] \hat{r} \mp \left[ \frac{R^2 - r^2 \tan^2\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\chi_0}{2}\right)}{R^2 + r^2 \tan^2\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\chi_0}{2}\right)} \right] \hat{z}. \quad (2.53)$$

Na figura (2.5) apresentamos algumas configurações do diretor  $\hat{n}$  no regime de ancoramento fraco para alguns valores do ângulo de ancoramento  $\chi_0$ . Podemos observar que a medida que aumentamos o ângulo de ancoramento  $\chi_0$ , a configuração do diretor se aproxima da configuração uniforme  $\hat{n} = \hat{z}$ , ficando mais evidente para  $\chi_0 = 5\pi/12$ . Observamos ainda que, quando fazemos  $\chi_0 = 0$ , recuperamos a configuração homeotrópica para o regime de ancoramento forte.

Figura 2.5: Possíveis configurações locais do vetor diretor  $\hat{n}$  para uma desclinação radial com escape no regime de ancoramento fraco para diferentes valores do ângulo de ancoramento  $\chi_0$ .



Fonte: Autor, 2015.

## 2.4 Anisotropia da Condutividade Térmica

Vimos que os CLs apresentam anisotropia nas suas propriedades físicas, entre elas podemos destacar a anisotropia nas propriedades térmicas. Um CL nemático possui condutividade térmica anisotrópica, tendo diferentes valores ao longo do vetor diretor e nas direções perpendiculares a ele. A condutividade térmica anisotrópica é uma quantidade tensorial.

Considerando um sistema de referência genérico, a condutividade térmica de um CL nemático será descrita por um tensor simétrico do segundo tipo, relacionando o fluxo de calor  $q_i$  com o gradiente de temperatura da seguinte forma  $\partial T/\partial x_j$  [51]

$$q_i = -k_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}. \quad (2.54)$$

O tensor condutividade térmica  $k_{ij}$  é definido como

$$k_{ij} = k_{iso}\delta_{ij} + k_a \left( n_i n_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right), \quad (2.55)$$

onde

$$k_{iso} = \frac{k_{\parallel} + 2k_{\perp}}{3} \quad (2.56)$$

e

$$k_a = k_{\parallel} - k_{\perp} \quad (2.57)$$

são as condutividades térmicas isotrópica e anisotrópica do material, respectivamente. Os termos  $k_{\parallel}$  e  $k_{\perp}$  representam as condutividades térmicas nas direções paralela e perpendicular ao vetor diretor, respectivamente. O termo  $\delta_{ij}$  é a métrica do espaço plano, sendo o conhecido delta de Kronecker em coordenadas retangulares.

Valores experimentais das condutividades térmicas  $k_{\parallel}$  e  $k_{\perp}$  foram descobertos para os nemáticos MBBA [51, 52] e 5CB [53]. A condutividade térmica anisotrópica  $k_a$  na fase nemática para os dois materiais citados é positiva [18], ou seja  $k_a > 0$ , e assim temos que a condutividade térmica paralela ( $k_{\parallel}$ ) ao diretor é maior do que a condutividade térmica perpendicular ( $k_{\perp}$ ) a ele.

## 2.5 Condutividade Térmica do CLN com Desclinação Radial com Escape

Na seção anterior, explanamos o tensor condutividade térmica de CLs nemáticos. Nesta seção, explanaremos como ficará o tensor condutividade térmica de um CL nemático com um defeito desclinação radial com escape num tubo capilar cilíndrico, considerando um ancoramento homeotrópico forte.

O tensor condutividade térmica terá nove elementos e em coordenadas cilíndricas estes elementos estão dispostos conforme a matriz abaixo

$$(k_{ij}) = \begin{bmatrix} k_{rr} & k_{r\phi} & k_{rz} \\ k_{\phi r} & k_{\phi\phi} & k_{\phi z} \\ k_{zr} & k_{z\phi} & k_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.58)$$

O tensor condutividade é simétrico, ou seja,  $k_{ij} = k_{ji}$ . Facilmente pode ser visto, a partir da componente  $n_{\phi} = 0$ , que os termos  $k_{r\phi} = k_{\phi z} = 0$ , e portanto podemos reescrever a matriz acima como

$$(k_{ij}) = \begin{bmatrix} k_{rr} & 0 & k_{rz} \\ 0 & k_{\phi\phi} & 0 \\ k_{rz} & 0 & k_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.59)$$

Os elementos restantes dependerão dos termos  $n_r$  e  $n_z$ , que por sua vez são tirados da equação (2.45), onde

$$n_r = \frac{2Rr}{R^2 + r^2}, \quad (2.60)$$

$$n_z = \mp \left( \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2} \right). \quad (2.61)$$

Usando os valores de  $n_r$ ,  $n_z$ , as equações (2.56) e (2.57) das condutividades térmicas isotrópica e anisotrópica, encontramos que a matriz dos elementos do tensor condutividade térmica será

$$(k_{ij}) = \begin{bmatrix} k_{\perp} \left( \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2} \right)^2 + k_{\parallel} \left( \frac{2Rr}{R^2 + r^2} \right)^2 & 0 & \mp 2Rr(k_{\parallel} - k_{\perp}) \frac{(R^2 - r^2)}{(R^2 + r^2)^2} \\ 0 & r^2 k_{\perp} & 0 \\ \mp 2Rr(k_{\parallel} - k_{\perp}) \frac{(R^2 - r^2)}{(R^2 + r^2)^2} & 0 & k_{\perp} \left( \frac{2Rr}{R^2 + r^2} \right)^2 + k_{\parallel} \left( \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2} \right)^2 \end{bmatrix}. \quad (2.62)$$

Uma vez que estamos trabalhando no sistema de coordenadas cilíndricas, este resultado é encontrado tendo que o tensor métrico  $\delta_{ij}$ , nesse sistema de coordenadas, é dado por

$$(\delta_{ij}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.63)$$

## Capítulo 3

# DIODO TÉRMICO BASEADO NO CL NEMÁTICO 5CB

### 3.1 Introdução

Da mesma forma que a evolução da eletrônica moderna na introdução de dispositivos não-lineares, tais como diodos e transistores, para o controle de correntes elétricas em dispositivos eletrônicos modernos, houve a necessidade de investigar o transporte térmico para a investigação e manipulação de correntes de calor, para que a energia térmica fosse melhor aproveitada nos dispositivos. Com isso, vários trabalhos teóricos e, recentemente, experimentais tem sido desenvolvidos no intuito de inserir os dispositivos de estado sólido que manipulam o transporte térmico no campo tecnológico. No entanto, a implementação de circuitos de estado sólido que podem permitir a manipulação de correntes de calor e gerenciamento térmico ainda está no menor estágio de desenvolvimento [54], o que implica que muito ainda pode ser feito e essa é uma área de pesquisa muito promissora e desafiadora.

Acreditava-se que a energia térmica (calor) proveniente de fônons era considerada, na maioria das vezes, como um desperdício de energia e, além disso, que prejudicava o processamento de informações [55]. No entanto, esforços foram feitos na tentativa de rebater esse ponto de vista, onde por meio do uso de modelos adaptados, demonstrou-se que fônons podem ser manipulados de forma semelhante aos elétrons e fótons, permitindo assim, o controle do transporte de calor. Nesse contexto, o campo promissor de fonônicos visa projetar os análogos térmicos de dispositivos eletrônicos usuais, tais como portas lógicas térmicas ou transistores térmicos. Em LI e outros [55], além do controle de transporte de calor, também é explanado que fônons podem ser usados benéficamente para o transporte e processamento de informações.

O transporte de fônons é adaptado a partir de dispositivos nanoestruturados caros que podem ser utilizados para concentração, blindagem ou inversão do fluxo de condução

de calor [56–58]. A retificação térmica geralmente surge devido a uma assimetria do sistema ao longo da direção de propagação do calor. Isso geralmente é alcançado quer por depender de geometrias assimétricas, como nanotubos construídos [55], ou por gradientes de propriedades físicas (por exemplo, densidade de poros em um nanofio [59]). Neste contexto, um primeiro passo fundamental a ser realizado é a produção de retificadores térmicos (diodos) altamente eficientes. Diodos térmicos são dispositivos em que o transporte térmico ocorre preferencialmente numa direção.

Uma alternativa de um diodo térmico baseado em cristais líquidos (CLs) nemáticos é apresentada neste trabalho, uma vez que já tem sido apresentado na literatura que os compostos líquido-cristalinos nemáticos são capazes de controlar fluxo de calor [60]. A assimetria para que se tenha o efeito de retificação térmica em cristal líquido (CL) nemático é alcançada a partir do preenchimento de um tubo capilar com o CL nemático em questão, onde essa configuração de confinamento é considerada com condições de contorno homeotrópicas. Tal configuração, consistindo no confinamento do CL nemático num tubo capilar, já tem sido estudada por alguns autores [12, 18, 31, 43], onde existe um defeito do tipo desclinação que devido ao confinamento e efeitos de superfície faz com que o diretor escape na terceira dimensão próximo da linha do defeito. Essa configuração, conhecida como desclinação radial com escape, é apresentada na figura (3.1). O CL nemático utilizado neste trabalho é o 5CB e na seção seguinte apresentamos algumas características básicas desse composto.

## 3.2 Algumas Características do Cristal Líquido 5CB

O CL 4'-pentil-4-cianobifenil (5CB) foi sintetizado pela primeira vez por George W. Gray e outros em 1972 e foi o primeiro membro da família dos cianobifenils. Sua grande estabilidade química e fotoquímica despertou o interesse por seu uso em dispositivos eletro-ópticos. A molécula de 5CB tem um tamanho aproximado de 20Å. A aparência visual deste composto é transparente incolor na fase isotrópica e branca turva na fase nemática. Alguns sinônimos para este composto são: 4-ciano-4'-pentilbifenil, K15, entre outros.

O 5CB é um CL nemático, ou seja, se organiza com um arranjo definido, numa direção comum, em determinadas condições de temperatura. Este composto tem uma fase cristalina para temperaturas abaixo de 22,5 °C, uma fase nemática entre 22,5 °C e 35 °C [61] e uma fase isotrópica (desordenada) para temperaturas acima de 35 °C. O 5CB é um CL termotrópico que contém apenas uma mesofase líquido-cristalina, a nemática. As propriedades físicas e químicas do 5CB têm sido bastante estudadas [76] devido à estabilidade dentro do intervalo de temperatura na qual expressa o seu caráter nemático.

## 3.3 Condução de Calor

### 3.3.1 Lei de Fourier

A energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperatura no espaço é denominada transferência de calor. Um dos modos de transferência de energia conhecido é a condução e, assim como nos outros modos, a transferência de energia ocorre do sistema de maior temperatura para o de menor temperatura. Em uma substância, a condução de calor ocorre através da transferência de energia das partículas mais energéticas para as partículas menos energéticas mais próximas e isso ocorre como resultado das interações entre as partículas. Nos sólidos, por exemplo, a condução é devido a combinação das vibrações das moléculas em uma rede e do transporte de energia pelos elétrons livres [62]. Em certos casos, como nos materiais não condutores e semicondutores, a transferência de calor por condução é predominantemente devido às ondas vibracionais.

A lei de Fourier (equação (3.1)), para meios isotrópicos, descreve que o fluxo de calor  $\vec{q}$  é proporcional ao gradiente de temperatura  $\Delta T$ , onde a constante de proporcionalidade é denominada de condutividade térmica  $k$  e esta é uma propriedade termofísica do meio.

$$\vec{q} = -k\nabla T. \quad (3.1)$$

O sinal negativo decorre do fato da transferência de calor ocorrer na direção de diminuição da temperatura. Sintetizando, podemos destacar, a respeito da lei de Fourier, que:

- Ela é a base da transferência de calor por condução;
- Ela é uma expressão que define uma importante propriedade dos materiais, a condutividade térmica;
- Ela é uma expressão vetorial, indicando que o fluxo de calor é normal à uma isoterma e no sentido de diminuição das temperaturas;
- Ela se aplica a toda matéria, independentemente da sua fase (sólido, líquido ou gás) [63].

Para meios anisotrópicos a lei de Fourier é melhor descrita pela seguinte equação tensorial

$$q_i = -k_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (3.2)$$

onde os termos dessa equação já foram definidos no capítulo (2). O tensor condutividade térmica na equação (3.2) possui 9 componentes,  $k_{ij}$ , que são chamados de coeficientes de condutividade térmica e esses coeficientes obedecem a relação de simetria  $k_{ij} = k_{ji}$ .

### 3.4 Diodo Térmico Usando Retificação de Fônons

A maioria dos circuitos integrados apenas usam funcionalidade elétrica e são baseados na tecnologia de silício (Si) [66]. Como uma contrapartida às propriedades elétricas em nano e microescala, outros mecanismos de transporte tornam-se cada vez mais o foco de atenção [64, 65]. Muitos dos fenômenos de transporte são acompanhados pelo fluxo de calor, o que torna o estudo de transporte térmico em microescala ainda mais interessante. Para entender melhor os efeitos por trás disso, os elementos básicos devem ser desenvolvidos e caracterizados, sendo o diodo o mais comum. Diodos baseados em retificação de fônons devem servir como dispositivos passivos para controlar o fluxo de calor [66].

Até agora, um pequeno número de trabalhos tem sido relatados na observação experimental de retificação de fônons. Como a distribuição de fônons é difícil medir diretamente, normalmente toma-se anisotropias do fluxo de calor como uma medida para retificação de fônons. Os nanotubos de carbono com uma distribuição assimétrica de massa mostraram um efeito de retificação de 2% a 300 K [59, 67, 68]. Dois óxidos de cobalto com diferentes condutividades térmicas dependentes da temperatura e ligados um ao outro retificaram a corrente de calor por um fator de 1,43 [69, 70]. A retificação do fluxo de calor transportado por fônons em uma fina membrana de Si alcançou uma taxa de retificação térmica de 1,7 [66].

A fim de se construir um diodo térmico, a simetria do fluxo de calor tem de ser quebrada de preferência direcionando o movimento dos fônons em uma direção. O modelo assimétrico conduz a uma retificação da parte dos fônons e, portanto, influencia a direção predominante do fluxo de calor.

Em geral, nos sistemas à temperatura ambiente ou acima, o transporte de fônons é difuso porque o comprimento de espalhamento do fônons ou o percurso livre médio é menor do que qualquer escala de comprimento relevante. Isto significa que a direção de movimento dos fônons é aleatória, espalhando em distâncias correspondentes a este valor. Quaisquer materiais que exibam essas características e que o transporte de calor seja dominado por fônons, devem mostrar retificação térmica [66].

### 3.5 Modelo e Formalismo

Vimos na seção 2.3.2 do capítulo 2 que uma configuração onde um defeito do tipo desclinação radial com escape, para uma CL nemático, é possível. Nessa configuração as moléculas, quando imersas num tubo capilar cilíndrico, são induzidas superficialmente a um ancoramento homeotrópico, podendo esse ser do tipo fraco ou do tipo forte. Vimos também que o escape pode assumir os dois sentidos da direção  $z$ .

Neste trabalho, propomos um diodo térmico que consiste de uma desclinação radial

com escape na direção  $z$  [12, 18, 31, 49] e onde o sentido escolhido foi o  $-\hat{z}$ . Como vimos no capítulo 2, o primeiro passo é descobrir a configuração de equilíbrio do vetor diretor  $\hat{n}$  e pra isso é necessário utilizar as condições de contorno adequadas ao problema. O vetor diretor para a configuração radial com escape é dado por

$$\hat{n} = \hat{r} \cos \chi(r) + \hat{z} \sin \chi(r),$$

onde  $\chi(r)$  é o ângulo entre o diretor  $\hat{n}$  e o plano  $(r, \varphi)$  e apenas tem dependência radial. As condições de contorno impostas ao problema são  $\chi(r = R) = 0$  e  $\chi(r = 0) = \pi/2$ , onde  $R$  é o raio do cilindro. Com essas informações buscamos a forma explícita da dependência de  $\chi$  com  $r$  por substituir o diretor  $\hat{n}$  na expressão da densidade de energia de Frank dada pela equação (2.32), onde consideramos a aproximação de uma constante  $K_{11} \approx K_{22} \approx K_{33} \equiv K$ . Em seguida, a solução para  $\chi(r)$  é encontrada após a minimização da energia a partir das equação de Euler-Lagrange.

Para o caso em que o regime de ancoramento é do tipo forte, onde  $\chi(r = R) = 0$ , a forma explícita de  $\chi(r)$ , considerando o escape no sentido  $-\hat{z}$  (pra baixo), será dada por [12, 43]

$$\chi(r) = 2 \arctan \left[ \frac{R - r}{R + r} \right]. \quad (3.3)$$

Nesse caso, o diretor  $\hat{n}$  será reescrito da seguinte forma

$$\hat{n} = \left[ \frac{2Rr}{R^2 + r^2} \right] \hat{r} + \left[ \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2} \right] \hat{z}. \quad (3.4)$$

Para o caso em que o regime de ancoramento é do tipo fraco, onde agora usamos a condição de que  $\chi(r = R) \equiv \chi_0 \neq 0$ , sendo que  $\chi_0$  é o ângulo de ancoramento, a forma explícita de  $\chi(r)$  será dada a partir da equação (2.52)

$$\chi(r) = 2 \arctan \left[ \frac{R - r \tan \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\chi_0}{2} \right)}{R + r \tan \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\chi_0}{2} \right)} \right]. \quad (3.5)$$

Para esse regime de ancoramento, o diretor  $\hat{n}$  será reescrito da seguinte forma

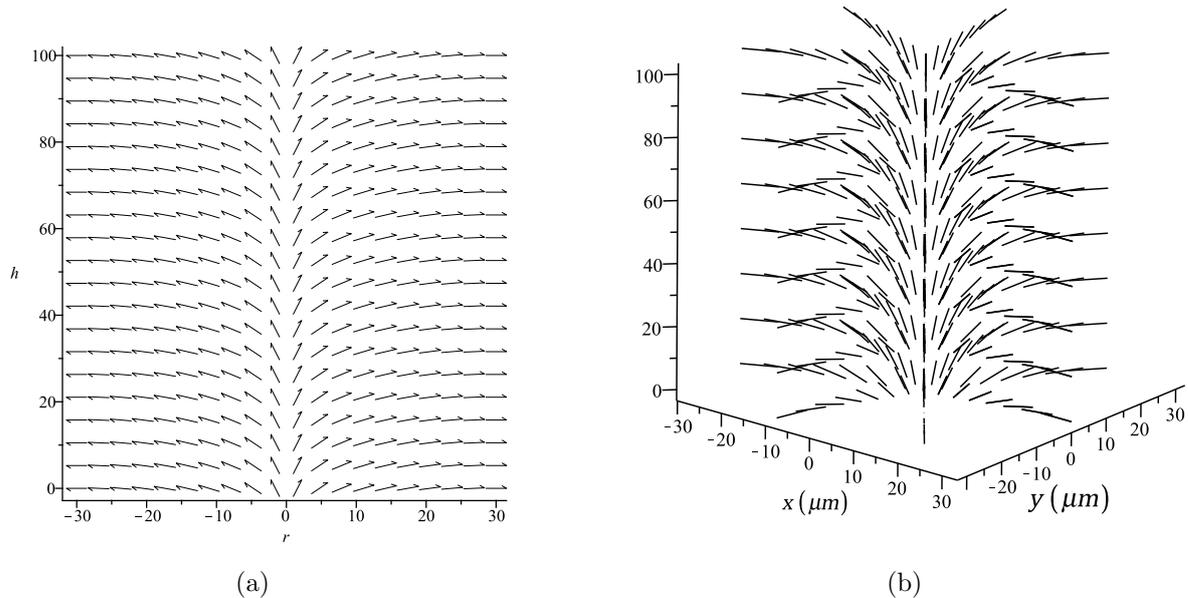
$$\hat{n} = \left[ \frac{2Rr \tan \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\chi_0}{2} \right)}{R^2 + r^2 \tan^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\chi_0}{2} \right)} \right] \hat{r} + \left[ \frac{R^2 - r^2 \tan^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\chi_0}{2} \right)}{R^2 + r^2 \tan^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\chi_0}{2} \right)} \right] \hat{z}. \quad (3.6)$$

Das equações (3.5) e (3.6) podemos notar que é importante que a condição de que  $\chi_0 \neq 0$  seja satisfeita, pois caso contrário, se  $\chi_0 = 0$ , elas se reduzem, respectivamente, as equações (3.3) e (3.4) para o caso do regime de ancoramento do tipo forte.

A figura (3.1) representa a configuração proposta de um defeito do tipo desclinação radial com escape numa geometria cilíndrica, com o sentido do escape para baixo, onde

temos em (a) uma visualização 2D (corte meridiano) e em (b) uma visualização 3D, respectivamente.

Figura 3.1: Moléculas do tipo bastão formando uma desclinação radial com escape com escape na direção  $-\hat{z}$  em um tubo capilar (não mostrado) com raio  $30 \mu\text{m}$  e altura  $100 \mu\text{m}$ . Em (a) uma visualização 2D (corte meridiano) e em (b) uma visualização 3D desta configuração.



Fonte: Autor, 2015.

### 3.6 Condutividade Térmica

A condutividade térmica é uma propriedade de transporte que fornece uma indicação da taxa na qual a energia é transferida pelo processo de difusão. Ela depende da estrutura física da matéria, atômica e molecular, que está relacionada à fase da matéria. Em geral, a condutividade térmica de um sólido é maior do que a de um líquido, que, por sua vez, é maior do que a de um gás [63].

Na análise de transferência de calor, o material é geralmente suposto como sendo isotrópico, ou seja, a condutividade térmica e as demais propriedades são uniformes em todas as direções. No caso de material anisotrópico, como é o caso dos CLs nemáticos, por exemplo, a condutividade térmica é maior ao longo de uma direção do que em outra, sendo que no caso discutido aqui ela possui uma forte dependência com a temperatura.

Na seção 2.4 do capítulo 2 vimos que a condutividade térmica é dada pela seguinte equação tensorial

$$k_{ij} = k_{iso}\delta_{ij} + k_a \left( n_i n_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right),$$

que ainda pode ser reescrita em termos das condutividades térmicas moleculares paralela e perpendicular como

$$k_{ij} = \begin{cases} n_i^2(k_{\parallel} - k_{\perp}) + \delta_{ii}k_{\perp}, & \text{se } i = j, \\ n_i n_j (k_{\parallel} - k_{\perp}), & \text{se } i \neq j. \end{cases} \quad (3.7)$$

onde as componentes em coordenadas cilíndricas, para o nosso caso da desclinação radial com escape, assumem as formas

$$k_{rr} = n_r^2(k_{\parallel} - k_{\perp}) + k_{\perp}, \quad (3.8a)$$

$$k_{zz} = n_z^2(k_{\parallel} - k_{\perp}) + k_{\perp}, \quad (3.8b)$$

$$k_{\phi\phi} = k_{\perp}r^2, \quad (3.8c)$$

$$k_{rz} = k_{zr} = n_r n_z (k_{\parallel} - k_{\perp}), \quad (3.8d)$$

$$k_{r\phi} = k_{\phi r} = k_{\phi z} = k_{z\phi} = 0, \quad (3.8e)$$

lembrando que  $\delta_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ ,  $\delta_{rr} = \delta_{zz} = 1$  e que  $\delta_{\phi\phi} = r^2$  no sistema cilíndrico de coordenadas, pois como já foi visto na seção 2.4 do capítulo 2,  $\delta_{ij}$  é o tensor métrico no espaço plano para esse sistema de coordenadas. Os termos  $n_r$  e  $n_z$  são conhecidos das equações (3.4) e (3.6). Os termos  $k_{\parallel}$  e  $k_{\perp}$  representam as condutividades térmicas moleculares nas direções paralela e perpendicular ao eixo molecular longo, respectivamente.

As condutividades térmicas moleculares do CL nemático 5CB são dependentes da temperatura, sendo que  $k_{\parallel} > k_{\perp}$  e devido a essa relação espera-se que as superfícies isotérmicas dobrem na tentativa de alinharem-se na direção do eixo molecular longo, criando uma concavidade na direção  $+\hat{z}$  para o diretor  $\hat{n}$  da figura (3.1). Este fato também pode ser compreendido qualitativamente em analogia aos efeitos gravitacionais [78], uma vez que a desclinação radial com escape atua como uma fonte de curvatura e as linhas de fluxo de calor apenas moldam devido à geometria efetiva curvada. Isto cria uma anisotropia térmica tal que, como os vetores de fluxo de calor são normais às superfícies isotérmicas, eles forçarão o fluxo de calor na direção  $-\hat{z}$  a convergir para o eixo do cilindro, favorecendo o seu escoamento, aumentando a condutividade térmica do cilindro e configurando a direção “direta” do diodo térmico; enquanto que o fluxo de calor na direção  $-\hat{z}$  irá espalhar-se a partir do eixo, o que complica o seu fluxo, diminuindo a condutividade térmica do cilindro e configurando a direção “inversa” do diodo térmico.

Como o CL empregado no presente modelo, o 5CB, é um CL nemático termotrópico, suas condutividades térmicas principais também dependem da temperatura. A dependência das condutividades térmicas moleculares, paralela e perpendicular, com a temperatura,

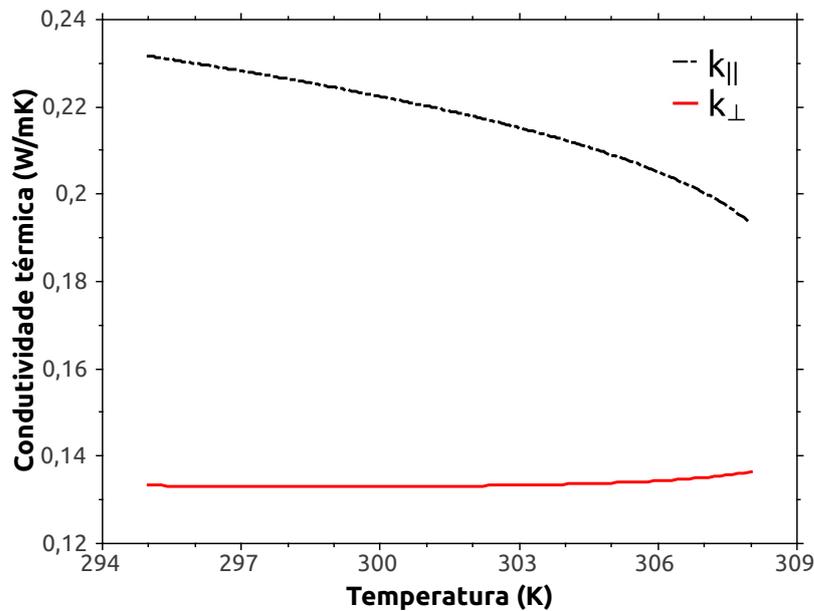
será dada pelas seguintes equações não-lineares [53]:

$$k_{\parallel} = 0,1512 + 0,00037(T - T_{NI}) + 0,04026(309,21 - T)^{0,237}, \quad (3.9a)$$

$$k_{\perp} = 0,1512 + 0,00037(T - T_{NI}) - 0,01448(309,21 - T)^{0,172}, \quad (3.9b)$$

onde  $T_{NI}$  é a temperatura de transição nemática-isotrópica. Levando em consideração que a temperatura de transição nemática-isotrópica é  $T_{NI} = 308,32K$ , o comportamento das condutividades térmicas moleculares dadas pelas equações (3.9) em função da temperatura está representado na figura (3.2), onde explicitamos apenas o intervalo de temperatura no qual o cristal líquido 5CB exhibe comportamento nemático. Claramente vê-se que a condutividade  $k_{\parallel}$  é maior do que  $k_{\perp}$ , como foi afirmado anteriormente.

Figura 3.2: Condutividades térmicas moleculares  $k_{\parallel}$  e  $k_{\perp}$  do CL nemático 5CB em função da temperatura T.



Fonte: Autor, 2015.

### 3.6.1 Método de medição da condutividade térmica

Para a medição da condutividade térmica faz-se uso de métodos conhecidos e esses geralmente são classificados como permanentes ou transientes. Os métodos em regime permanente, em geral, baseiam-se na medição da taxa de transferência de calor por unidade de área (fluxo de calor) e da diferença de temperatura entre as superfícies opostas da amostra, possibilitando a aplicação da lei de Fourier. No caso dos métodos em regime transiente, a medição de temperatura é realizada em função do tempo em uma única posição. De acordo com SCHNEIDER [71], a principal diferença entre os métodos é a exatidão e

o tempo requerido para a medição. Métodos em regime permanente são geralmente mais exatos, mas normalmente requerem um longo tempo. Já os métodos transientes requerem aparatos experimentais menos elaborados e a medição é mais rápida, porém os resultados não são tão confiáveis.

Afim de obtermos resultados mais confiáveis fizemos uso do método de medição de condutividade térmica no regime permanente, onde inserimos um fluxo de calor na direção do escape e também na direção oposta a ele, onde nos referimos como direções direta e inversa. Com isso, o modelo consiste num tubo capilar preenchido com um CL termotrópico na fase nemática com um defeito desclinação radial com escape sujeito a um ancoramento homeotrópico, onde serão analisados os regimes forte e fraco.

No presente modelo, fixamos uma temperatura média em uma das bases do tubo capilar e então realizamos uma simulação para encontrarmos a temperatura média na outra base do tubo e com esses valores calculamos a diferença de temperatura entre as bases. Fazemos esse procedimento tanto para a direção direta quanto para direção inversa e os resultados encontrados são utilizados para calcular a retificação térmica do diodo.

### 3.7 Retificação Térmica

Retificação térmica é um fenômeno em que o transporte térmico ao longo de uma direção específica é dependente do sinal do gradiente de temperatura ou corrente de calor. As primeiras observações experimentais sobre retificação térmica foram realizadas em meados de 1936 por STARR [72]. Desde então, houveram vários estudos experimentais e teóricos realizados no intuito de compreender quais mecanismos causam retificação térmica. Uma vez que fosse bem compreendido como a retificação térmica era alcançada, dispositivos poderiam ser produzidos e utilizados, tais como transistores, circuitos lógicos e diodos térmicos [73]. O interesse no estudo de retificação térmica teve um grande aumento entre os anos 2000 e 2010 com muitos artigos publicados principalmente devido às redes não lineares 1D [68] e experimentos em nanotubos por Chang e outros [59].

Retificação térmica tem sido observada experimentalmente e teoricamente prevista em vários sistemas diferentes, e diferentes mecanismos são responsáveis pela retificação térmica, podendo esses depender da geometria, dos materiais, preparação de superfície e contaminação.

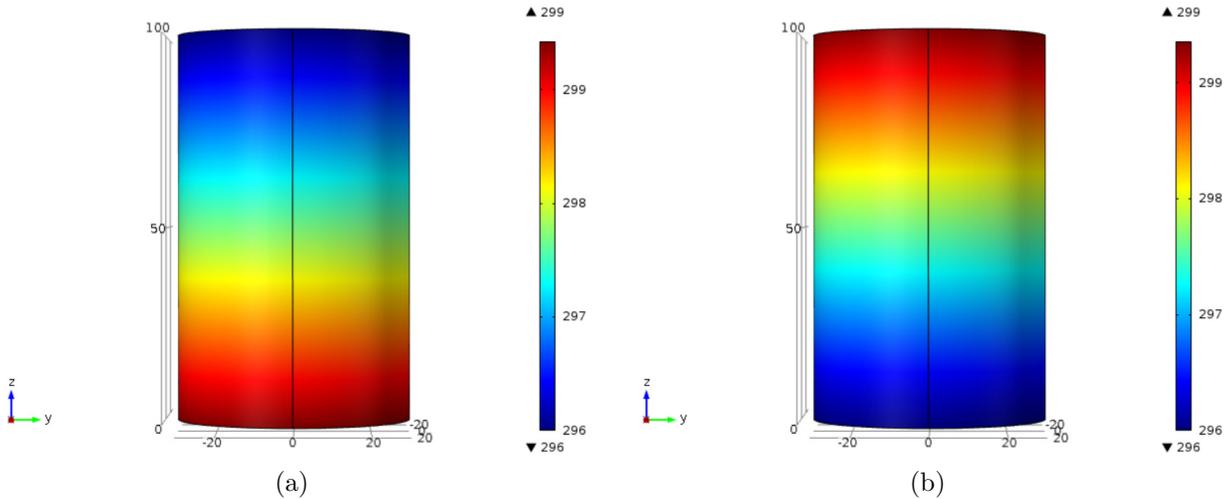
Em 2006, pesquisadores observaram retificação térmica nas medições de nanotubos de carbono e de nitreto de boro [59], onde a condutividade térmica foi medida ao longo de cada direção utilizando o sistema concebido por Shi e outros [74]. O sistema resultou num efeito de retificação de 2% para o nanotubo de carbono em temperatura ambiente e um máximo de 7% para o nanotubo de nitreto de boro. Em 2011, um trabalho [74] mostrou um diodo térmico baseado na tecnologia de processamento de silício usando retificação do

fluxo de calor transportado por fônons [68, 75], onde foi alcançada uma taxa de retificação em torno de 1,7 [66].

### 3.7.1 Retificação do diodo térmico proposto

Para o estudo da retificação térmica do nosso diodo, implementamos agora, no regime de forte ancoramento com o ângulo  $\chi(r)$  entre o diretor e o plano  $(r, \phi)$  dado pela equação (3.3), uma desclinação radial com escape na direção  $-\hat{z}$  dentro de um tubo capilar com raio  $R = 30 \mu m$  e uma altura  $h = 100 \mu m$  em uma simulação de elemento finito utilizando o software COMSOL Multiphysics, figura (3.1). Todo o tubo foi ajustado para a temperatura inicial de 296 K. Uma das bases do cilindro é fixada em uma temperatura de 296 K enquanto que na outra base o calor é bombeado a uma taxa de  $5 \frac{kW}{m^2}$ . A figura (3.3) ilustra os resultados da simulação mostrando os campos de temperatura do diodo térmico para as direções direta (figura (3.8(a))) e inversa (figura (3.8(b))).

Figura 3.3: Campo de temperatura de um diodo térmico de CL na (a) configuração térmica direta e na (b) configuração térmica inversa. O cilindro tem um raio de  $30 \mu m$ , altura de  $100 \mu m$ , baixa temperatura em 296 K e uma potência térmica interna de  $5 \frac{kW}{m^2}$  na base com alta temperatura.



Fonte: Autor, 2015.

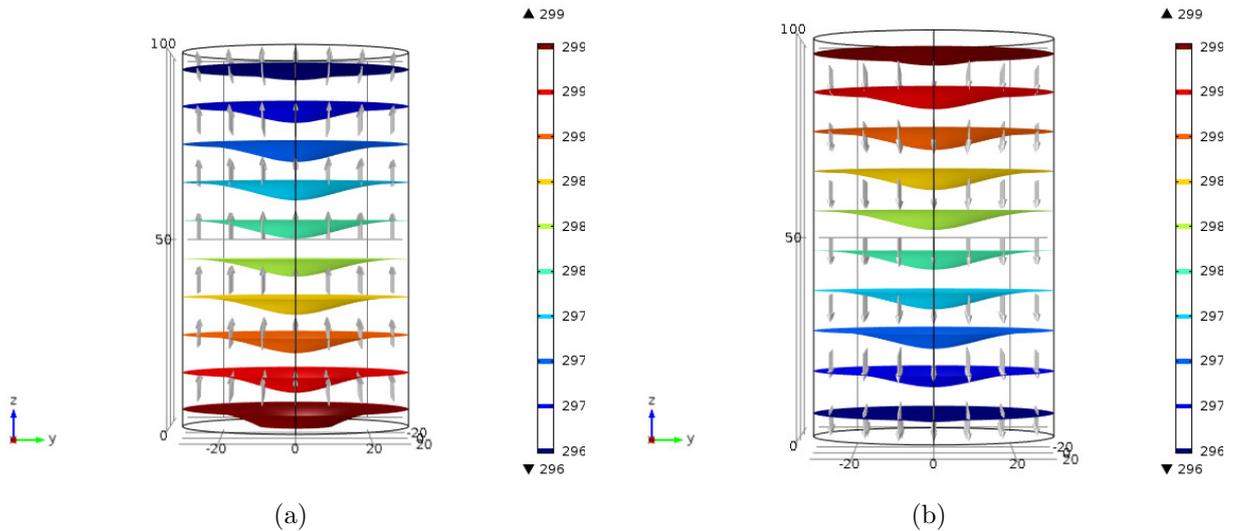
Para determinar a retificação térmica, usamos a seguinte definição:

$$\varepsilon = \frac{\Delta T_i - \Delta T_d}{\Delta T_d} \times 100\%, \quad (3.10)$$

onde  $\Delta T_i = T_{i,h} - 296$  é a diferença entre a alta temperatura produzida pelo calor bombeado no cilindro,  $T_{i,h}$ , quando se trabalha na configuração inversa, e a baixa temperatura de 296 K. Da mesma forma temos que  $\Delta T_d = T_{d,h} - 296$  é a diferença entre a maior

temperatura registrada no cilindro, produzida pelo calor bombeado quando se trabalha na configuração direta, e a temperatura fixa de 296 K.

Figura 3.4: Superfícies isotérmicas de um diodo térmico de CL na (a) configuração térmica direta e na (b) configuração térmica inversa. O cilindro tem um raio de  $30 \mu m$ , altura de  $100 \mu m$ , baixa temperatura em 296 K e uma potência térmica interna de  $5 \frac{kW}{m^2}$  na outra base.



Fonte: Autor, 2015.

A partir das simulações do tubo capilar, representada na figura (3.3), observou-se que o fluxo ascendente produz a menor diferença nas temperaturas, o que significa que esta direção tem a condutância térmica mais baixa, que representa a configuração direta do diodo térmico. Com os valores de  $\Delta T_i$  e  $\Delta T_d$  deste tubo capilar, encontra-se, a partir da equação (3.10), um efeito de retificação de  $\varepsilon = 2\%$ , semelhante a um efeito produzido por nanotubos de carbono [59] à temperatura ambiente.

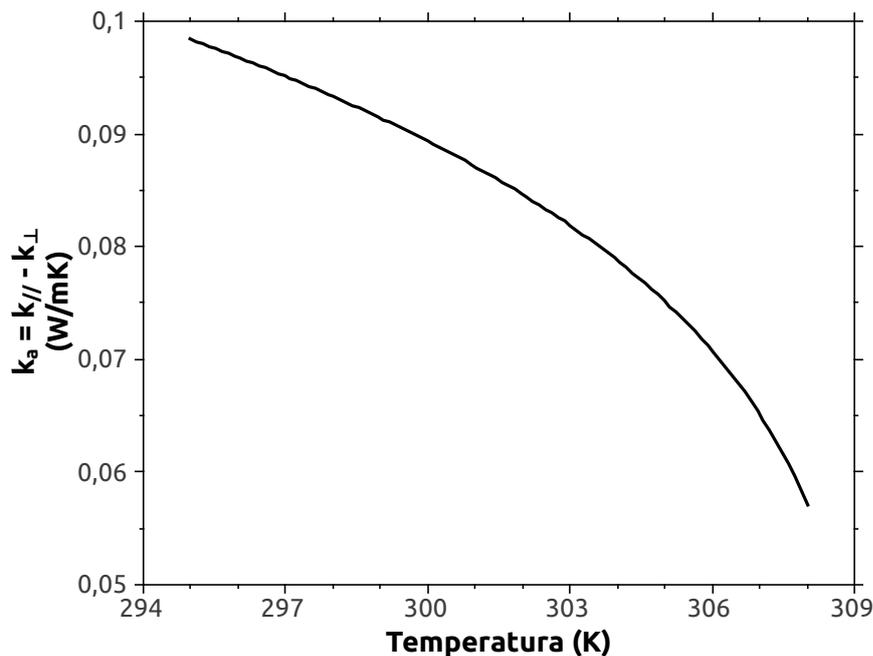
A presença da desclinação radial com escape no tubo capilar também distorce superfícies isotérmicas, como esperado pela discussão na seção anterior, como pode ser visto na figura (3.4). Uma vez que esta distorção promove o efeito de retificação, espera-se que um CL com a diferença  $k_{\parallel} - k_{\perp}$ , ou seja, a condutividade térmica anisotrópica, maior do que a do 5CB produza uma retificação térmica maior do que  $\varepsilon = 2\%$ .

### 3.8 Eficiência do Diodo Térmico Proposto

Para verificarmos a eficiência do diodo térmico proposto foi analisada a eficiência da retificação térmica devido à potência térmica fornecida, à geometria do tubo capilar e também ao ângulo de ancoramento molecular na superfície do tubo.

Em relação à potência térmica e à geometria do tubo capilar, os resultados encontram-se resumidos na figura (3.6). Observou-se que o efeito de retificação diminui com a potência térmica. Isto pode ser explicado pelo fato de que mais potência térmica implica em uma temperatura mais elevada, reduzindo a condutividade térmica anisotrópica molecular  $k_{\parallel} - k_{\perp}$ , como pode ser visto pelas equações (3.9) e reforçado pela figura (3.5).

Figura 3.5: Condutividade térmica anisotrópica molecular,  $k_a = k_{\parallel} - k_{\perp}$ , do CL 5CB em função da temperatura.

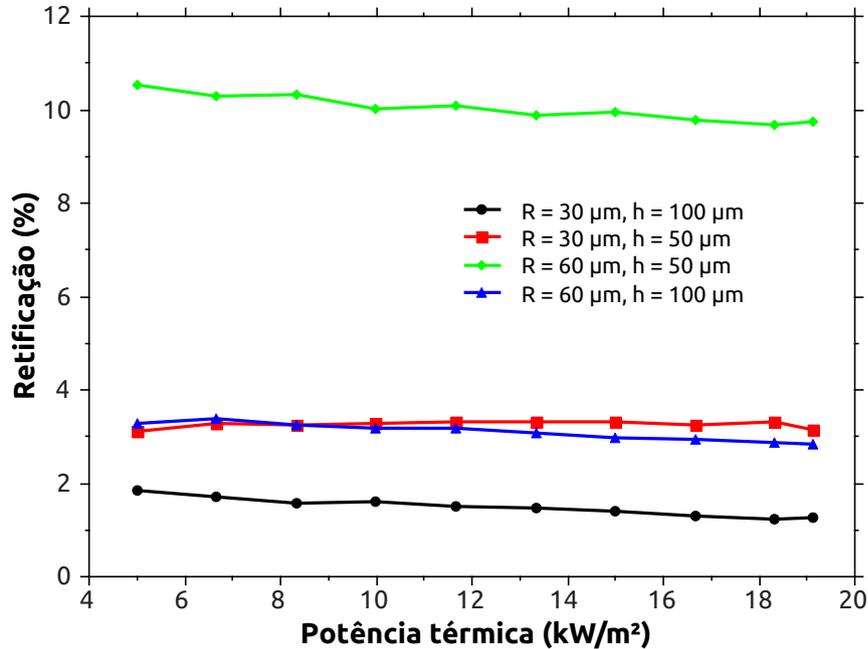


Fonte: Autor, 2015.

### 3.8.1 Retificação x potência (mudança na geometria)

Em relação à geometria, observou-se que o efeito de retificação aumenta com o aumento da área das bases e aumenta com a diminuição da altura do tubo. Sobre a influência da área na retificação térmica, interpretamos os resultados pelo fato de que uma área maior denota mais potência térmica para ser defletida pelas superfícies isotérmicas, aumentando a retificação. Sobre a influência da altura na retificação térmica, uma grande altura em comparação com o raio  $R$  do tubo sugere uma uniformização axial das propriedades térmicas do diodo, destruindo a anisotropia térmica axial necessária para o aparecimento do efeito de retificação térmica. O efeito combinado do aumento da área e da diminuição da altura aumenta o efeito de retificação de uma maneira não linear. Para ilustrar a influência da geometria, simulamos um diodo térmico semelhante ao anterior num tubo capilar com raio  $R = 60 \mu m$  e altura  $h = 50 \mu m$ , mostrado na figura (3.7). Esta situação

Figura 3.6: Retificação versus potência térmica produzida por uma desclinação radial com escape no regime de ancoramento forte ( $\chi_0 = 0$ ) com diferentes valores do raio  $R$  e altura  $h$  do tubo capilar.



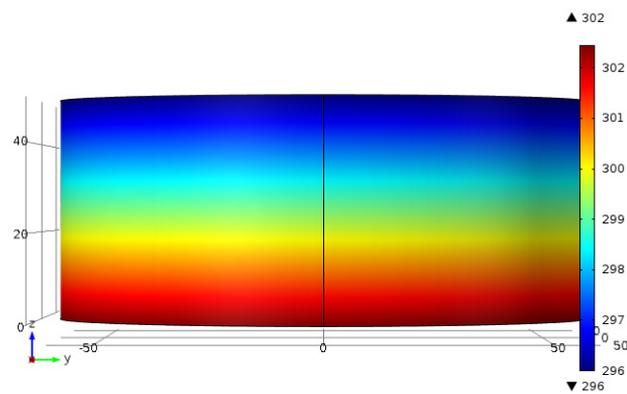
Fonte: Autor, 2015.

gerou um efeito de retificação térmica em torno de  $\varepsilon = 11\%$ , que é maior do que a maior retificação ( $\varepsilon = 7\%$ ) obtida por um diodo térmico feito por nanotubos de nitreto de boro [59].

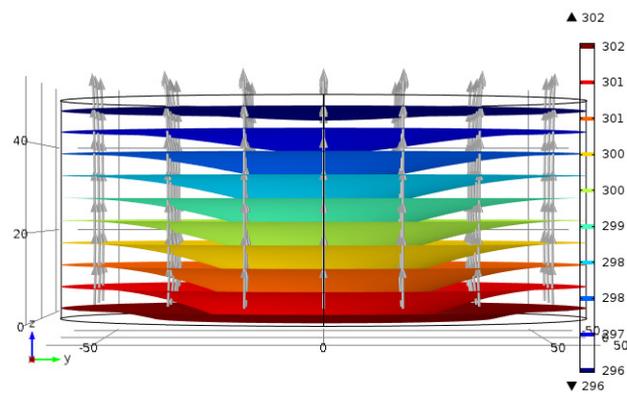
### 3.8.2 Retificação x potência (variando o ângulo de ancoramento)

Em relação ao ângulo de ancoramento, foi usada a equação (3.5) nas simulações, onde as retificações térmicas para diferentes valores do ângulo de ancoramento  $\chi_0$  são encontradas na figura (3.8). Nota-se uma diminuição na retificação térmica a medida que  $\chi_0$  aumenta, onde tem-se o maior valor de  $\varepsilon = 1\%$  para o ângulo  $\chi_0 = \pi/12$ , para uma potência térmica de  $5 \frac{kW}{m^2}$ . Este comportamento pode ser explicado por uma redução na anisotropia do tubo capilar e, conseqüentemente, na curvatura efetiva sentida pelos fônons [79] e pelo fluxo de calor [78], uma vez que a configuração espacial do diretor  $\hat{n}$  se aproxima da configuração uniforme  $\hat{n} = \hat{z}$ .

Figura 3.7: Campo de temperatura (a) e superfícies isotérmicas (b) de um diodo térmico de CL na configuração térmica direta. O cilindro tem raio  $60 \mu m$ , altura  $h = 50 \mu m$ , temperatura baixa de 296 K e uma potência térmica interna de  $5 \frac{kW}{m^2}$  na base com temperatura alta. O efeito de retificação observado é em torno de 11%.



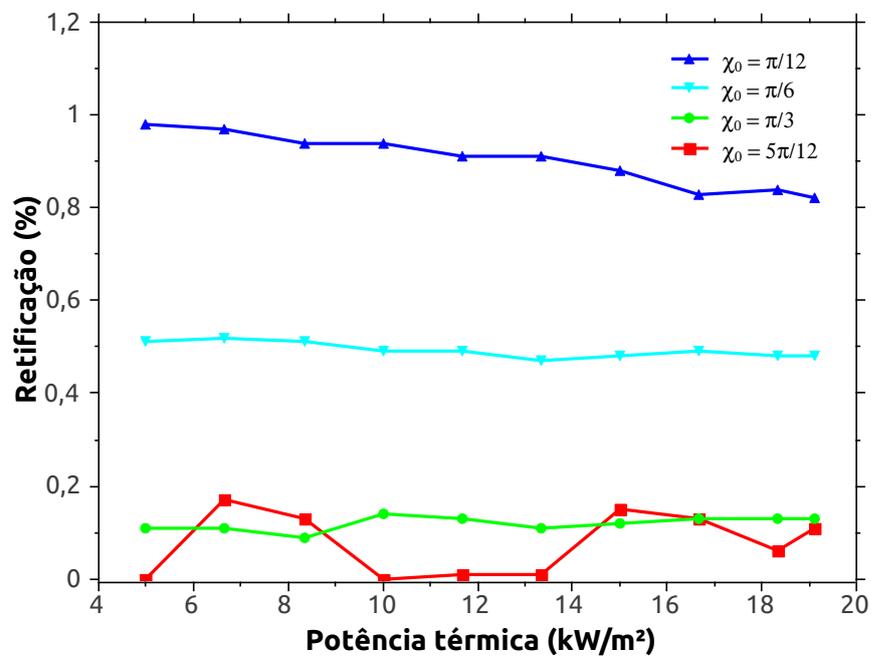
(a)



(b)

Fonte: Autor, 2015.

Figura 3.8: Retificação versus potência térmica produzida por uma desclinação radial com escape dentro de um tubo capilar com raio  $R = 30 \mu m$  e altura  $h = 100 \mu m$ , no regime de ancoramento fraco ( $\chi_0 \neq 0$ ), para alguns valores do ângulo de ancoramento  $\chi_0$ .



Fonte: Autor, 2015.

# Capítulo 4

## CONCLUSÕES

Neste trabalho propomos um retificador (diodo) térmico constituído de um tubo capilar cilíndrico preenchido por um cristal líquido termotrópico nemático de moléculas com formado de bastão (calamítico), onde utilizamos no modelo proposto o cristal líquido 5CB. A presente configuração apresenta um defeito do tipo desclinação radial com escape no tubo capilar. O presente trabalho dá continuidade a estudos recentes [60, 78] que exploram as possibilidades oferecidas pelo cristal líquido nemático para o gerenciamento de transferência de calor e suas aplicações tecnológicas para fonônicos.

Usamos o fato de o cristal líquido nemático possuir anisotropia na sua condutividade térmica para encontrarmos a expressão para o tensor condutividade, a partir da lei de Fourier, em termos de suas componentes paralela e perpendicular e das componentes do vetor diretor  $\hat{n}$ . Com essas informações pudemos simular nosso diodo térmico.

Com a condutividade térmica paralela do cristal líquido nemático maior do que a perpendicular, a direção na qual o diodo térmico conduz (a configuração térmica direta) é oposta ao escape molecular da desclinação, como uma consequência da sua anisotropia axial. Para um tubo capilar de raio  $R = 30 \mu\text{m}$  e altura  $h = 100 \mu\text{m}$  o efeito de retificação encontrado foi de  $\varepsilon = 2\%$ , comparável ao encontrado num nanotubo de carbono. Variando o raio e a altura do tubo, o maior efeito de retificação encontrado foi cerca de  $\varepsilon = 11\%$ , onde este resultado é maior do que o maior valor encontrado ( $\varepsilon = 7\%$ ) num nanotubo de nitreto de boro.

Variando o ângulo de ancoramento, o efeito de retificação encontrado foi em torno de  $\varepsilon = 1\%$  para um ângulo  $\chi = \pi/12$ , onde este efeito vai decrescendo à medida que esse ângulo vai crescendo. Isso acontece devido uma diminuição na anisotropia do tubo capilar e, consequentemente, na curvatura efetiva sentida pelos fônons e pelo fluxo de calor, uma vez que a configuração espacial do diretor  $\hat{n}$  aproxima-se da configuração uniforme  $\hat{n} = \hat{z}$ .

Analisando o efeito de retificação em termos da potência térmica e da altura do tubo capilar verificou-se que, com o aumento da potência e da altura, o efeito de retificação é diminuído. Em contra partida, o aumento da área do tubo capilar fornece um aumento

do efeito de retificação.

A presença do defeito distorce as superfícies isotérmicas e uma vez que esta distorção promova o efeito de retificação, espera-se que um cristal líquido com a condutividade térmica anisotrópica maior do que a do 5CB produza uma retificação térmica maior para as mesmas configurações.

Acreditamos que os resultados encontrados neste trabalho podem ser aplicados à cristais líquidos liotrópicos, uma vez que eles têm a condição simplificada que é a independência da temperatura nas condutividades térmicas moleculares [8, 80]. Indo mais além, quaisquer outros materiais que apresentem as mesmas configurações do diretor que foram apresentado aqui, em uma fase nemática, como ferronemáticos [81], podem ser utilizados com o mesmo propósito.

No nosso modelo de diodo trabalhamos com um tubo capilar cilíndrico, ou seja, com uma geometria simétrica. Porém, uma tentativa de melhorar o efeito de retificação seria a utilização de uma geometria assimétrica, como cones ou cones excêntricos, uma vez que já se tem trabalhos que mostram o efeitos de retificação com materiais utilizando tais geometrias, como por exemplo em nanocones de carbono [82].

Finalmente, acreditamos que nosso modelo de diodo térmico a base cristal líquido nemático seja um possível candidato para futuros dispositivos que auxiliem em importantes aplicações em circuitos e gerenciamento térmicos.

Como perspectivas a partir deste trabalho teríamos a projeção de análogos térmicos dos dispositivos eletrônicos a partir de cristais líquidos, tal como transistor térmico [55,83]. A idéia é explorar a não-linearidade das condutividades térmicas principais na equação de Fourier para encontrar estados termicamente estáveis que “cortam” e “liberam” o fluxo de calor. Outros dispositivos que poderiam ser estudados seguindo as ideias aqui apresentadas seriam portas lógicas térmicas, amplificadores térmicos, memórias térmicas, etc.

# Referências Bibliográficas

- [1] BECHTOLD, I. H. Cristais Líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. **27**, n. 3, p. 333-342, 2005.
- [2] STEPHEN, M. J. and STRALEY, J. P. Physics of Liquid Crystals. *Reviews of Moderns Physics*, v. **46**, n. 4, p. 617-704, 1974.
- [3] YANG, D.-K. and WU, S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. New Jersey: John Wiley, 2006.
- [4] GOODBY, J. W. Chirality in liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, v. **1**, n. 3, p. 307-318, 1991.
- [5] GOODBY, J. W. Optical Activity and Ferroelectricity in Liquid Crystals. *Science*, v. **231**, n. 4736, p. 350-355, 1986.
- [6] CHANDRASEKHAR, S. *Liquid Crystals*. Cambridge England New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1992.
- [7] SCHMITT, K.; HERR, R. P.; SCHADT, M.; FUNFSCHILLING, J.; BUCHECKER R.; CHEN, X. H. and BENECKE, C. Strongly non-linear optical ferroelectric liquid crystals for frequency doubling. *Liquid Crystals*, v. **14**, n. 6, p. 1735-1752, 1993.
- [8] DE GENNES, P. G. and PROST, J. *The Physics of Liquid Crystals*. Second Edition. Oxford Science Publications. Oxford University Press, New York, 1993.
- [9] PASECHNIK, S. V.; CHIGRINOV, V. G. and SHMELIOVA, D. V. *Liquid Crystals-Viscous and Elastic Properties*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [10] COLLINGS, P. J., and HIRD, M. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. London: Taylor & Francis, 1997.
- [11] BROWN, G. H., and WOLKEN, J. J. *Liquid crystals and biological structures*. Academic Press, New York, 1979.

- [12] KLEMAN, M. and LAVRETOVICH, O. D. *Soft Matter Physics - An Introduction*. New York: Springer-Verlag, 2003.
- [13] KUMAR, S. *Liquid crystals. Experimental study of physical properties and phase transitions*. Cambridge University Press, United Kingdom 2001.
- [14] KNISELY, W. N. and KEYES, P. H. High-Pressure Study of a Reentrant Isotropic Phase. *Physical Review A*, v. **34**, n. 1, p. 717-718, 1986.
- [15] FRIEDEL, G. Les États Méso-morphes de la Matière. *Annales de Physique*, v. **18**, p. 273-474, 1922.
- [16] DUNMUR, D. A.; FUKUDA, A. and LUCKHURST, G. R. *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*. INSPEC and IEE, London, 2001.
- [17] GUPTA, V. K.; SKAIFE, J. J.; DUBROVISKY, T. B.; and ABBOT N. L. Optical amplification of ligand-receptor binding using liquid crystals. *Science*, v. **279**, p. 2077-2080, 1998.
- [18] OSWALD P., and PIERANSKI P. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*. CRC Press, 1 edition, 2005.
- [19] VERTOGEN, G. and JEU, W. H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Springer-Verlag, New York, 1988.
- [20] DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W. and WILL, V. *Physical Properties of Liquid Crystals*. Weinheim New York: Wiley-VCH, 1999.
- [21] ARFKEN, G. B. and WEBER, H. J. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press 6th edition, New York, 1988.
- [22] THORTON, S. T. and MARION, J. B. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. Saunders College Publishing, fourth edition, 1995.
- [23] KHOO, I.-C. *Liquid Crystal*. John Wiley & Sons, New Jersey 2nd edition, 2007.
- [24] PEROLI, G. G. and VIRGA, E.G. Dynamics of point defects in nematic liquid crystals. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. **111**, p. 356-372, 1998.
- [25] KROIN, T.; PALANGANA, A. J. and NETO, A. M. F. Determination of the bend elastic constant and the anisotropy of diamagnetic susceptibility of lyotropic nematic calamitic liquid crystals. *Phys. Rev. A*, v. **39**, p. 5373, 1989.
- [26] STEWART, I. W. *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals*. Taylor e Francis, 2004.

- [27] JÈROME, B. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, v. **54**, p. 391–451, 1991.
- [28] JANNING, J. L. Thin film surface orientation for liquid crystals. *App. Phys. Lett.*, v. **21**, n. 4, p. 173, 1972.
- [29] BARBERO, G. and EVANGELISTA, L. R. *Adsorption Phenomena And Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. The Liquid Crystals Book Series. Taylor & Francis, 2006.
- [30] RAPINI, A. and PAPOULAR, M. ‘Distortion d’une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d’ancrage aux parois’. *J. Phys. Colloq.*, v. **30**, 1969.
- [31] CRAWFORD, G. P.; ALLENDER, D. W. and DOANE, J. W. Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities. *Phys. Rev. A*, v. **45**, p. 8693-8708, 1992.
- [32] SETHNA, J.P. *Statistical Mechanics - Entropy, Order Parameters, and Complexity*, 191-211, Clarendon Press, Oxford, 2007.
- [33] OLIVEIRA, B. F.; AVELINO, P. P.; MORAES, F. and OLIVEIRA, J. C. R. E. Nematic liquid crystal dynamics under applied electric fields. *Phys. Rev. E*, v. **82**, p. 041707, 2010.
- [34] DIERKING, I.; MARSHALL, O.; WRIGHT, J. and BULLEID, N. Annihilation dynamics of umbilical defects in nematic liquid crystals under applied electric fields. *Phys. Rev. E*, v. **71**, p. 061709, 2005.
- [35] YURKE, B.; PARGELLIS, A. N.; KOVACS, T. and HUSE, D. A. Coarsening dynamics of the xy model. *Phys. Rev. E*, v. **47**, p. 1525-1530, 1993.
- [36] ZAPOTOCKY, M.; BOLDBART, P. M. and GOLDENFELD, N. Kinetics of phase ordering in uniaxial and biaxial nematic films. *Phys. Rev. E*, v. **51**, 1216-1235, 1995.
- [37] MUKAI, H.; FERNANDES, P. R. G.; OLIVEIRA, B. F. and DIAS, G. S. Defect-antidefect correlations in a lyotropic liquid crystal from a cosmological point of view. *Phys. Rev. E*, v. **75**, p. 061704, 2007.
- [38] ZUMER, S. and DOANE, J. W. Light scattering from a small nematic droplet. *Phys. Rev. A*, v. **34**, p. 3373-3386, 1986.
- [39] SÁTIRO, C. and MORAES, F. Lensing effects in a nematic liquid crystal with topological defects. *European Physical Journal E*, v. **20**, pp.173-178, 2006.

- [40] SÁTIRO, C. and MORAES, F. A liquid crystal analogue of the cosmic string. *Modern Physics Letters A*, v. **20(33)**, pp.2561-2565, 2005.
- [41] MORAES, F. Condensed Matter Physics as a laboratory for gravitation and Cosmology. *Braz. J. Phys.*, v. **30**, n. 2, p. 304-308, 2000.
- [42] OSEEN, C. W. The theory of liquid crystals. *Transactions of the Faraday Society*, v. **29**, pp.883-899, 1933.
- [43] CLADIS, P. E. and KLEMAN, M. Non-singular disclinations of strength  $s = +1$  in nematics. *J. Physique*, v. **33**, p. 591, 1972.
- [44] SAUPE, A. Disclinations and Properties of the Directorfield in Nematic and Cholesteric Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, v. **21**, n. 3-4, p. 211-238, 1973.
- [45] KLEMAN, M. *Points, Lines, and Walls in Liquid Crystals, Magnetic Systems, and Ordered Media and references therein*. Wiley, New York, 1988.
- [46] CRAWFORD, G. P.; VILFAN, M.; VILFAN, I. and DOANE, J. W. Escaped-radial nematic configuration in submicrometer-size cylindrical cavities: Deuterium nuclear-magnetic-resonance study. *Phys. Rev. A*, v. **43**, n. 2, p. 835, 1991.
- [47] VILFAN, I.; VILFAN, M. and ZUMER S. Defect structures of nematic liquid crystals in cylindrical cavities. *Phys. Rev. A*, v. **43**, n. 12, p. 6875-880, 1991.
- [48] ALLENDER, D. W.; CRAWFORD, G. P. and DOANE, J. W. Determination of the Liquid-Crystal Surface Elastic-Constant  $K_{24}$ . *Phys.Rev. Lett.*, v. **67**, n. 11, p. 1442, 1991.
- [49] CRAWFORD, G. P.; ALLENDER, D. W.; VILFAN, M.; VILFAN, I. and DOANE, J. W. Finite molecular anchoring in the escaped-radial nematic configuration: A  $^2\text{H}$ -NMR study. *Phys. Rev. A*, v. **44**, n. 4, p. 2570, 1991.
- [50] MEYER, R. B. On the existence of even indexed disclinations in nematic liquid crystals. *Phil. Mag.*, v. **27**, n. 2, p. 405-424, 1973.
- [51] PIERANSKI, P.; BROCHARD, F. and GUYON, E. Static and dynamic behavior of a nematic liquid crystal in a magnetic field - Part I : static results. *J. Phys. France*, v. **33**, n. 7, p. 681-689, 1972.
- [52] VILANOVE, R.; GUYON, E.; MITESCU, C. and PIERANSKI, P. Mesure de la conductivité thermique et détermination de l'orientation des molécules a l'interface nématique isotrope de MBBA. *J. Phys. France*, v. **35**, n. 2, p. 153-162, 1974.

- [53] AHLERS, G.; CANNEL, D. S.; BERGE L. I. and SAKURAI, S. Thermal conductivity of the nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl. *Phys. Rev. E*, v. **49**, p. 545-553, 1994.
- [54] FORNIERI, A.; MARTÍNEZ-PÉREZ, M. J. and GIAZOTTO, F. A normal metal tunnel-junction heat diode. *Appl. Phys. Lett.*, v. **104**, p. 183108, 2014.
- [55] LI, N.; REN, J.; WANG, L.; ZHANG, G.; HANGGI, P. and LI, B. Colloquium: Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond. *Rev. Mod. Phys.*, v. **84**, p. 1045, 2012.
- [56] MALDOVAN, M. Narrow-low Frequency Spectrum and Heat Management by Thermocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, v. **110**, p. 025902:1-5, 2013.
- [57] NARAYANA, S. and SATO, Y. Heat Flux Manipulation With Engineered Thermal Materials. *Phys. Rev. Lett.*, v. **108**, p.214303:1-5, 2012.
- [58] GUENNEAU, S.; AMRA, C. and VEYNANTE, D. Transformation thermodynamics: cloaking and concentrating heat flux. *Opt. Exp.*, v. **20**, p. 8207, 2012.
- [59] CHANG, C. W.; OKAWA, D.; MAJUMDAR, A. and ZETTL, A. Solid-State Thermal Rectifier. *Science*, v. **314**, p. 1121, 2006.
- [60] FUMERON, S.; PEREIRA, E. and MORAES, F. Principles of thermal design with nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, v. **89** p. 020501, 2014.
- [61] GRAY, G. W. *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, vol. 2 (eds. J. F. Johnson and R. S. Porter), p. 617, Plenum, 1974.
- [62] CENGEL, Y. A. *HEAT TRANSFER: A Practical Approach*, McGraw - Hill, 2nd edition, 2015.
- [63] INCROPERA, F. P. and DEWITT, DAVID P. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*, John Wiley & Sons, 6th edition, 2006.
- [64] CAHILL, D. G. et al. Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, v. **93**, p. 793, 2003.
- [65] AWSCHALOM, D. D. and FLATTÉ, M. E. Challenges for semiconductor spintronics. *Nat. Phys.*, v. **3**, p. 153, 2007.
- [66] SCHMOTS, M.; Judith Maier, Elke Scheer and Paul Leiderer. A thermal diode using phonon rectification. *New Journal of Physics*, v. **13**, n. 11, p. 113027, 2011.

- [67] Li B.; Wang L. and Casati G. Thermal diode: rectification of heat flux. *Phys. Rev. Lett.*, v. **93**, p. 184301, 2004.
- [68] TERRANEO, M.; PEYRARD, M. and CASATI, G. Controlling the energy flow in nonlinear lattices: a model for a thermal rectifier. *Phys. Rev. Lett.*, v. **88**, p. 4302.1-4302, 2002.
- [69] Kobayashi, W.; Teraoka, Y. and Terasaki, I. An oxide thermal rectifier. *Appl. Phys. Lett.*, v. **95**, p. 171905, 2009.
- [70] Peyrard, M. The design of a thermal rectifier. *Europhys. Lett.*, v. **76**, p. 49, 2006.
- [71] SCHNEIDER, A. *Thermal conduction. Handbook of temperature measurement: Temperature and humidity measurement.* vol. 1. Springer-Verlag, p. 163-184, 1998.
- [72] STARR, C. The copper oxide rectifier. *Journal of Applied Physics*, v. **7**, p. 15-19, 1935.
- [73] ROBERTS, N. A. and WALKER, D. G. A review of thermal rectification observations and models in solid materials. *Int. J. Therm. Sci.*, v. **50**, p. 648-662, 2011.
- [74] SHI, L.; D. Li;; C. Yu;; W. Jang;; D. Kim;; Z. Yao;; P. Kim;; and MAJUMDAR, A. Measuring thermal and thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures using a microfabricated device. *Journal of Heat Transfer*, v. **125**, p. 881-888, 2003.
- [75] M.G. Cooper, B. Mikic and M.M. Yovanovich. Thermal contact conductance. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. **12**, p. 279-300, 1969.
- [76] TSAI, T.-R.; CHEN, C.-Y.; PAN, C.-L.; PAN, R.-P. ; ZHANG, X.-C. Terahertz time-domain spectroscopy studies of the optical constants of the nematic liquid crystal 5CB. *Applied optics*, v. **42**, p. 2372, 2003.
- [77] POLAK, R. D.; CRAWFORD, G. P.; KOSTIVAL, B. C.; DOANE, J. W. and ZUMER, S. Optical determination of the saddle-splay elastic constant K<sub>24</sub> in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, v. **49**, p. R978, 1994.
- [78] FUMERON, S.; PEREIRA, E. and MORAES, F. Modeling heat conduction in the presence of a dislocation. *Int. J. Therm. Sci.*, v. **67**, p. 64-71, 2013.
- [79] PEREIRA, E.; FUMERON, S. and MORAES, F. Metric approach for sound propagation in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, v. **87**, p. 022506, 2013.
- [80] NETO, A.M. F. and Salinas, S.R.A.. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties.* Oxford University Press, New York, 2005.

- [81] KUMAR, P.B.S. and RAGANATH, G.S. On some topological solitons in ferronematics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. **196**(1), p. 27, 1991.
- [82] YANG, N.; ZHANG, G. and LI B. Carbon nanocone: A promising thermal rectifier. *Appl. Phys. Lett.*, v. **93**, p. 243111, 2008.
- [83] LI, B.; WANG, L. and CASATI, G. Negative differential thermal resistance and thermal transistor. *Appl. Phys. Lett.*, v. **88**, p. 143501, 2006.