

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - MESTRADO
ELLENA JULIANA LINS DE OLIVEIRA

Formação de defeitos topológicos em cristais
líquidos nemáticos confinados em cascas
nanoscópicas

Maceió - 2017

ELLENA JULIANA LINS DE OLIVEIRA

Formação de defeitos topológicos em cristais
líquidos nemáticos confinados em cascas
nanoscópicas

Dissertação apresentada no Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como requisito
necessário para a obtenção do título de Mestre em
Física.

Orientador:

Prof. Italo Nunes de Oliveira

Maceió - 2017

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

- O48f Oliveira, Ellena Juliana Lins de.
 Formação de defeitos topológicos em cristais nemáticos confinados em cascas nanoscópicas / Ellena Juliana Lins de Oliveira. – 2017.
 123 f. : il. ; figs. color.
- Orientador: Italo Nunes de Oliveira.
 Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2020.
- Inclui bibliografias.
 Anexos: f. 94-123.
1. Defeitos topológicos. 2. Cristais líquidos nemáticos. 3. Cascas nanoscópicas.
I. Título.

CDU: 544.252.22



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

“FORMAÇÃO DE DEFEITOS TOPOLÓGICOS EM CRISTAIS LÍQUIDOS
NEMÁTICOS CONFINADOS EM CASCAS NANOSCÓPICAS”

por

Ellena Juliana Lins de Oliveira

A Banca Examinadora composta pelos professores Ítalo Marcos Nunes de Oliveira (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Marcelo Leite Lyra, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Askery Alexandre Canabarro Barbosa da Silva, da Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, consideram a candidata **aprovada com grau “A”**.

Maceió, 27 de abril de 2017

Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira

Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

Prof. Dr. Askery Alexandre Canabarro Barbosa da Silva

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação, tanto na graduação como no mestrado.

Agradeço a todos os professores do Instituto de Física. Em especial, aos professores Heber Cruz, Socorro Pereira, Tereza de Araújo e Solange Bessa.

Agradeço também aos professores Leonid Mirantsev e Marcelo Lyra pela enorme contribuição na elaboração deste trabalho.

Agradeço a todos os companheiros do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros.

Agradeço aos meus pais e familiares que estiveram sempre ao meu lado e me apoiaram nas decisões (e indecisões) que tomei.

Um agradecimento especial a meu orientador, Italo de Oliveira, por todo o apoio e dedicação nos últimos seis anos, e acima de tudo por acreditar em mim mesmo quando eu não acreditei.

A meu namorado, Pedro Victor, que tem sido uma grande parte da minha vida nos últimos dois anos e me ajudou muito em todos os momentos.

Obrigada.

"Welcome to the real world. It sucks. You're gonna love it!"

Monica Geller

Resumo

O surgimento de defeitos topológicos em cristais líquidos confinados em geometrias curvas tem atraído um notável interesse na última década, devido à possibilidade de explorá-los como um mecanismo para obter estruturas coloidais auto-organizadas. As cascas de cristal líquido nemático podem constituir uma alternativa viável para a concepção de blocos de construção de dispositivos micro e nanoscópicos com base em novos metamateriais, onde os átomos são substituídos por colóides. Nestes blocos de construção, as frustrações locais na ordem de orientação comportam-se como atratores locais para ligantes poliméricos, permitindo que uma interação efetiva possa ocorrer entre colóides envoltos em cascas nemáticas finas. Neste trabalho, apresentamos os resultados da simulação molecular do campo do diretor e estruturas de defeito em cascas nemáticas sobre colóides em formato esferocilíndrico, sob condições de ancoramento planar degenerado. Nossas simulações revelam que um par de defeitos topológicos de carga $+1/2$ ocorre em cada um dos polos esféricos, enquanto um certo número de pares de defeitos $+1/2$ e $-1/2$ surge perto da borda das calotas esféricas. Além disso, mostramos que tal comportamento multivalente pode ser adequadamente ajustado a partir da aplicação de um campo elétrico externo forte, dependendo da direção relativa do campo externo e do eixo longo do esferocilindro. Discutimos também o caso da casca nemática sobre a superfície de partículas coloidais com curvaturas gaussianas negativas e positivas, como uma partícula em forma de haltere. Nossos resultados mostram que a curvatura gaussiana destas superfícies desempenha um papel muito importante no número, carga e localização espacial dos defeitos topológicos. Faremos uma análise detalhada dos principais mecanismos por trás do surgimento de um comportamento multivalente nesses sistemas, analisando o seu potencial como blocos de construção para estruturas auto-organizadas.

Palavras-chave: 1. Cristais líquidos. 2. Ancoramento. 3. Defeitos Topológicos. 4. Cascas nemáticas.

Abstract

The emergence of topological defects in liquid crystals confined in curved geometries has attracted a remarkable interest over the past decade, due to the possibility of exploring them as an efficient mechanism to obtain self-organized colloidal structures. Nematic liquid crystal shells may constitute a feasible alternative to the designing of building blocks for possible micro and nanoscopic devices on the basis of new metamaterials, where atoms are replaced by colloids. In these building blocks, local frustrations in the orientation order behave as attractor sites for polymeric ligands, enabling that an effective interaction may take place among colloids surrounded by thin nematic shells. In this work, we present molecular simulation results of the director field and defect structures in nematic shells on spherocylindrical colloidal particles under conditions of degenerate planar anchoring. These simulations unveil that a pair $+1/2$ topological defects occurs at each pole of spherical cups, while a certain number of pairs of $+1/2$ and $-1/2$ defects also appears close to the edge of the spherical cups. Further, we show that such multivalent behavior can be suitably adjusted by applying a strong external field, depending on the relative direction of the external field and the long axis of the spherocylinder. We also discuss the case of nematic shell on colloidal particles containing regions with both negative and positive Gaussian curvatures, such as a dumbbell-shaped particle. Our results show that the Gaussian curvature of these surfaces plays a very important role in the number, strength, and spatial location of the topological defects. We provide a detailed description of the main mechanisms behind the emergence of a multivalent behavior in such systems, analyzing their potential as building blocks for tunable self-assembly structures.

Keywords: 1. Liquid crystals. 2. Anchoring. 3. Topological Defects. 4. Nematic shells.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Cristais Líquidos: Histórico	11
1.2	Fases Líquido-Cristalinas	13
1.2.1	Fase Nemática	13
1.2.2	Fase Colestérica	15
1.2.3	Fase Esmética	16
1.3	Aplicações	17
1.4	Apresentação Geral do Trabalho	18
2	ORDEM E DEFORMAÇÕES NA FASE NEMÁTICA	20
2.1	Ordem Orientacional	20
2.1.1	Parâmetro de Ordem Microscópico	21
2.1.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	23
2.2	Teoria Hidrodinâmica da Fase Nemática	25
2.2.1	Deformações na Fase Nemática - Teoria de Frank	26
2.2.2	Ancoramento Superficial	28
2.3	Efeitos de Campos Externos na Fase Nemática	30
2.3.1	Transição de Freedericks	31
2.4	Defeitos Topológicos	34
2.4.1	Declinações	35
2.4.2	Defeitos Pontuais	38
2.5	Cristais Líquidos Confinados	40
2.5.1	Cascas Nemáticas Esféricas	41
2.5.2	Cascas Nemáticas com Curvatura Variável	44
3	DINÂMICA MOLECULAR	48
3.1	Considerações Iniciais	49
3.2	Condições Iniciais	51
3.3	Condições Periódicas de Contorno	51
3.4	Técnicas de Integração	52
3.4.1	Algoritmos de Verlet e Velocidade de Verlet	53

3.4.2	Algoritmo <i>Leap-frog</i>	54
4	DEFEITOS TOPOLÓGICOS EM CASCAS NEMÁTICAS NANOS-CÓPICAS	56
4.1	Detalhes das Simulações	56
4.2	Cascas Esferocilíndricas	60
4.2.1	Variação da Razão de Aspecto	64
4.2.2	Influência de Campo Elétrico	66
4.2.3	Efeito do Ancoramento	75
4.3	Cascas em Forma de Haltere	76
4.3.1	Configuração de Equilíbrio	77
4.3.2	Influência de Campo Elétrico	80
4.4	Considerações sobre a Utilização de Cascas Nemáticas	81
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	84
	Referências	87
	Anexos	93
A	Valência Topológica Ajustável em Cascas Nemáticas em Partículas Coloidais Esferocilíndricas	93
B	Estruturas de Defeitos em Cascas de Cristal Líquido Nemático de Diferentes Formas	99

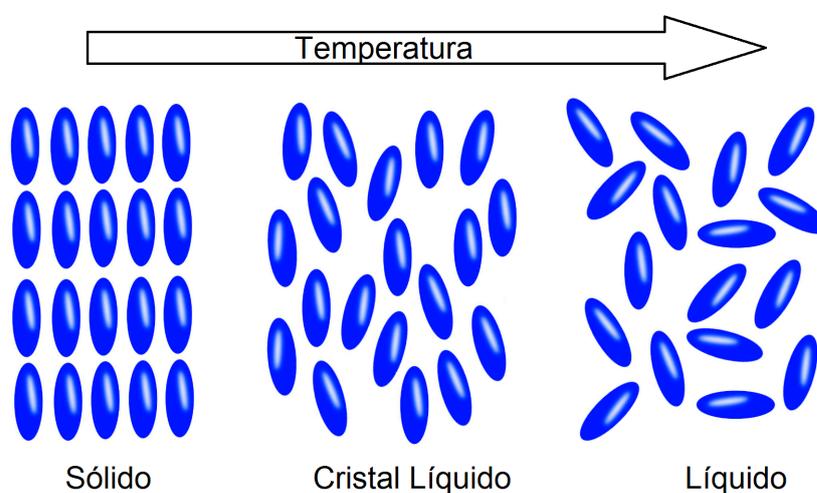
INTRODUÇÃO

Costumamos dizer que existem três estados físicos de agregação da matéria: sólido, líquido e gasoso. Estes três estados são observados na maioria dos compostos inorgânicos e orgânicos, se diferenciando quanto à organização de seus átomos ou moléculas constituintes. Nos sólidos cristalinos, as partículas constituintes se organizam em uma rede periódica tridimensional, apresentando assim uma ordem posicional e orientacional de longo alcance. Nos líquidos isotrópicos e gases, o ordenamento das partículas é de curto alcance. Isto faz com que sólido cristalinos e líquidos isotrópicos apresentem propriedades mecânicas distintas: sólidos cristalinos tendem a não se deformar sob a ação de tensões de cisalhamento, enquanto líquidos isotrópicos tendem a escoar. A transição entre os estados sólido cristalino e líquido isotrópico ocorre diretamente na maioria dos materiais orgânicos e inorgânicos, se caracterizando pela existência de descontinuidades em algumas funções termodinâmicas, tais como entropia e volume. No entanto, certos compostos orgânicos apresentam uma série de transições entre os estados sólido cristalino e líquido isotrópico, com o surgimento de outros estados de agregação com propriedades mecânicas, ópticas e estruturais intermediárias entre as fases sólido cristalina e líquido isotrópica. Materiais com essas propriedades são chamados de mesógenos e são caracterizados por apresentarem uma estrutura molecular com algum tipo de anisotropia, que pode ser geométrica ou química. As fases existentes entre os estados sólido e líquido são chamadas de mesofases (do grego *mesos morphē*: entre fases) ou, mais comumente, cristais líquidos.

Um conceito importante para entender as características dos cristais líquidos é o de ordenamento. Na fase sólido cristalina, as moléculas estão organizadas em posições bem definidas no espaço e dizemos, então, que há uma ordem posicional de longo alcance. Já na fase líquido isotrópica, as moléculas possuem ordem posicional de curto alcance, podendo fluir através do mecanismo de difusão. Os líquidos são ditos isotrópicos pois suas propriedades físicas são as mesmas em todas as direções. No caso de compostos

anisotrópicos, além da ordem posicional, há ainda ordem orientacional das moléculas. Na fase sólida cristalina, uma ordem orientacional de longo alcance coexiste com a ordem posicional de longo alcance. No caso de líquidos isotrópicos, a ordem orientacional também é de curto alcance. Nos cristais líquidos, uma ordem orientacional de longo alcance pode coexistir com diferentes graus de ordenamento posicional, como representado na figura 1.1. Isto abre a possibilidade de obter diferentes organizações moleculares e, por consequência, dar origem a diferentes fases líquido-cristalinas entre si.

Figura 1.1: Esquema representativo do ordenamento nas fases sólido-cristalina, líquido-cristalina e líquido-isotrópica.



Fonte: Autora, 2017.

A principal característica dos cristais líquidos é a anisotropia de forma de seus constituintes, de forma que suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas assemelham-se às de um sólido cristalino, enquanto as propriedades mecânicas assemelham-se às dos líquidos isotrópicos. Os cristais líquidos são classificados em mesofases, levando em conta sua simetria e grau de ordenamento.

1.1 Cristais Líquidos: Histórico

As primeiras observações acerca do comportamento líquido-cristalino datam de 1850, quando o químico alemão W. Heintz observou a existência de dois pontos de fusão parciais em gorduras de origem natural. No entanto, a descoberta das fases líquido-cristalinas é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer. Em 1888, enquanto trabalhava em um experimento para extrair colesterol de cenouras, Reinitzer notou a existência de dois

pontos de fusão em um éster [1,2]. Ao aquecer uma amostra de benzoato de colesterila, ele percebeu que o composto aparentava possuir dois pontos de fusão. Em 145,5 °C, o sólido derretia em um líquido turvo e, em 178,5 °C, o líquido tornava-se subitamente transparente. Além disso, o fenômeno aparentava ser reversível e, em ambas as transições, o sistema exibia colorações singulares.

Reinitzer decidiu enviar algumas amostras para Otto Lehmann [3], um físico alemão, que então realizou um estudo do composto utilizando um microscópio de luz polarizada. Ele verificou que, na presença de luz polarizada, o composto se comportava como um cristal, levando-o a propor a designação de *cristais líquidos* para esse novo estado de agregação da matéria.

Em 1907, o químico alemão Daniel Vorländer [4,5] descobriu que uma estrutura molecular linear e alongada era pré-requisito para a ocorrência de mesofases. Em 1922, o mineralogista francês Georges Friedel [6] propôs a classificação das fases líquido-cristalinas em nemática, esmética e colestérica. Friedel sugeriu que moléculas líquido-cristalinas poderiam ser orientadas através de um campo elétrico e discutiu, ainda, a presença de defeitos em cristais líquidos.

Em 1929, Vsevolod Fréedericks [7] apresentou seu trabalho acerca da competição entre confinamento e forças eletromagnéticas em cristais líquidos. A ideia de tratar cristais líquidos como materiais elásticos foi proposta em 1933, quando Carl Oseen [8] e Hans Zöcher [9] apresentaram seus trabalhos considerando as moléculas de um ponto de vista mecânico. Em 1958, Frederick Charles Frank [10] reformulou a teoria de Oseen na chamada Teoria do Contínuo, descrevendo as propriedades elásticas dos cristais líquidos.

Em 1942, V. Tsevtkov [11] introduziu o parâmetro de ordem orientacional, s , definido em termos do ângulo entre a orientação média das moléculas e o eixo maior da molécula. Em 1961, os físicos Wilhelm Maier e Alfred Saupe [12–14] formularam uma teoria microscópica relacionando as características moleculares com as fases líquido-cristalinas. Na mesma década, o físico francês Pierre-Gilles de Gennes começou a trabalhar com materiais líquido cristalinos e percebeu semelhanças entre cristais líquidos, supercondutores e materiais magnéticos, sobre os quais trabalhava anteriormente. Em 1991, de Gennes recebeu o prêmio Nobel em Física por descobrir que métodos utilizados para o estudo em sistemas mais simples podem ser generalizados para sistemas mais complexos, como os cristais líquidos.

Poucos anos após a descoberta de Reinitzer, experimentos já estavam sendo realizados com o intuito de entender porque as propriedades dos cristais líquidos se alteravam na proximidade de superfícies. Em 1904, Otto Lehmann [15] suspendeu com sucesso minúsculas gotas de cristais líquidos nemáticos em um material viscoso. Ele foi o primeiro a documentar o que hoje é conhecido como Efeito Memória, onde as propriedades de cristais líquidos confinados reaparecem após serem removidas através de aquecimento e, em seguida, retornando a temperatura original. Trabalhos experimentais foram realizados por Dreyer [16], Sheng [17, 18], Pieranski [19] e Jerome [20–23] a respeito do ordenamento de cristais líquidos próximos a superfícies. Em 1971, Dreyer reportou que superfícies esfregadas podem induzir a orientação na fase nemática, sugerindo que o alinhamento induzido por superfícies tem origem geométrica, ao invés de química ou intermolecular.

1.2 Fases Líquido-Cristalinas

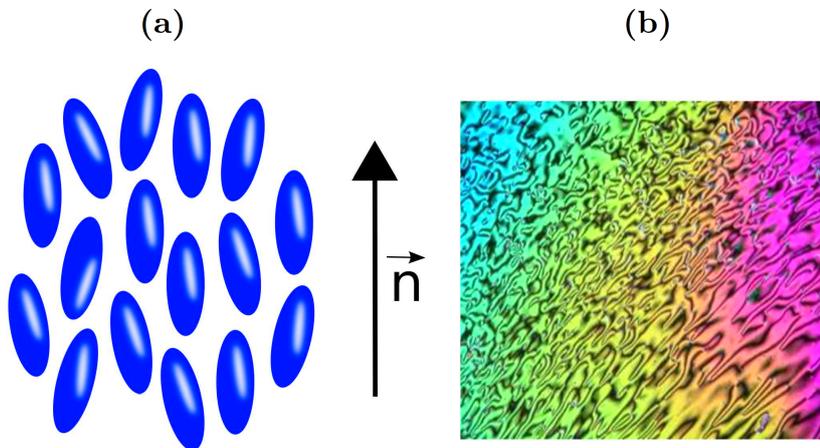
As fases líquido-cristalinas são caracterizadas pelo tipo de ordem que apresentam. Essa divisão ocorre com base na ordem posicional, onde as moléculas podem estar arranjasdas em algum tipo de rede ou aleatoriamente, e na ordem orientacional, onde estas podem ou não estar orientadas ao longo de uma direção preferencial. O tipo de ordem apresentado pelas moléculas determina, então, fases bem definidas. A observação de uma dada mesofase depende de fatores externos tais como temperatura e pressão, no caso de compostos formados por moléculas com anisotropia de forma: formato de bastão, de disco, de banana, entre outros. Estes compostos são chamados de cristais líquidos termotrópicos, pelo fato de que as transições de fase são induzidas majoritariamente pela variação da temperatura da amostra. No caso de cristais líquidos formados por moléculas com anisotropia química, tais como os compostos anfifílicos, a variação da concentração é determinante para observação de diferentes fases líquido-cristalinas. Estes compostos são chamados de cristais líquidos liotrópicos. Neste trabalho, vamos considerar apenas as fases observadas por compostos em formatos de bastão, denominados de compostos calamíticos termotrópicos.

1.2.1 Fase Nemática

A fase líquido-cristalina mais comum é a fase nemática, sendo observada em compostos cujas moléculas são aquirais e possuem formato calamítico, discótico ou de banana. Nela,

os centros de massa das moléculas possuem uma ordem posicional de curto alcance, de forma que compostos nessa fase podem fluir de forma similar aos líquidos isotrópicos. No entanto, há uma ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas estão, em média, alinhadas em uma direção preferencial, caracterizada pelo vetor diretor \vec{n} , como mostra 1.2a. Esta é a fase líquido-cristalina mais simples, diferenciando do líquido isotrópico pela orientação média de suas moléculas. Uma característica importante desta fase é que as direções \vec{n} e $-\vec{n}$ são indistinguíveis. Mesmo se as moléculas possuírem dipolos permanentes, estas se arranjam de forma que o momento de dipolo total seja desprezível [25]. Por esta razão, dizemos que a fase nemática é centrossimétrica. A maioria dos cristais líquidos nemáticos são uniaxiais, ou seja, apresentam apenas uma direção preferencial. No entanto, há casos onde a biaxialidade é observada. Dessa forma, além da orientação definida pelo eixo maior da molécula, as moléculas também tendem a se orientar ao longo de um eixo secundário. Neste trabalho, consideramos somente cristais líquidos nemáticos uniaxiais.

Figura 1.2: (a) Esquema representativo da fase nemática. (b) Textura nemática observada através da técnica de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Nunes, 2011 [24].

A existência de uma ordem orientacional de longo alcance faz com que a fase nemática apresente características típicas de sólidos cristalinos, tais como birrefringência, custo energético para deformações do eixo óptico e resposta anisotrópica à aplicação de campos eletromagnéticos externos. No que diz respeito à fluidez, cristais líquidos nemáticos apresentam diferentes coeficientes viscosos associados à direção relativa entre o diretor e a direção de escoamento. Tais propriedades tem sido amplamente exploradas na fabricação de diferentes dispositivos eletro-ópticos, tais como mostradores digitais [26], moduladores

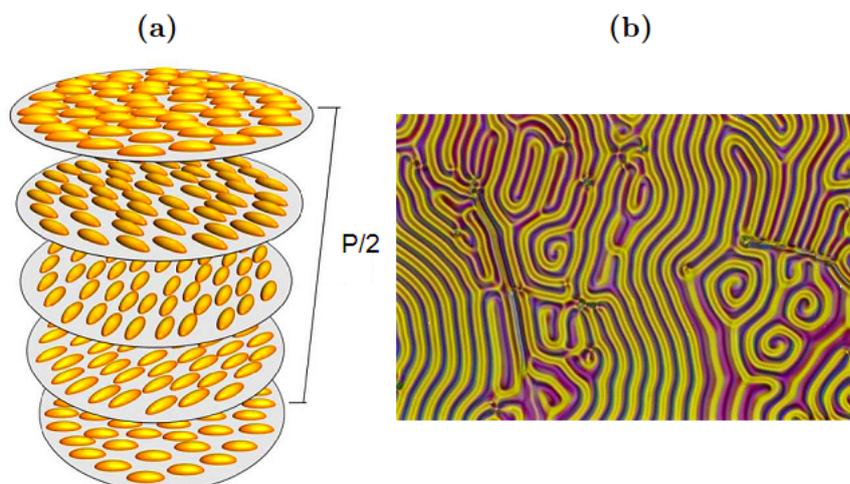
ópticos [27] e filtros ópticos [28].

Em uma amostra nemática, a ordem orientacional é definida por pequenas forças, tais como a interação das moléculas com as superfícies ou a interação das moléculas com impurezas. Quando confinados em porta-amostras que não predefinem a orientação do vetor diretor, cristais líquidos nemáticos tendem a exibir diferentes domínios com orientações distintas. Tais domínios podem ser identificados pela textura com regiões claras e escuras das imagens obtidas por microscopia de luz polarizada, como mostra a figura 1.2b. Este tipo de textura é único da fase nemática, sendo usado para identificá-la quando novos compostos são sintetizados.

1.2.2 Fase Colestérica

A fase colestérica é semelhante à fase nemática, diferenciando pelo fato de que o diretor varia segundo uma conformação helicoidal ao longo da amostra. Esta mesofase pode ser obtida ao adicionar moléculas quirais a cristais líquidos nemáticos. A fase colestérica pode ser descrita como uma estrutura de planos nemáticos superpostos, com as moléculas orientadas numa direção preferencial em cada plano. A direção preferencial se modifica de um plano nemático para outro, formando uma estrutura helicoidal com passo de hélice, ou *pitch*, P . O *pitch* é definido como a distância medida ao longo do eixo helicoidal no qual o diretor completa uma rotação de 2π radianos, como representado na figura 1.3a.

Figura 1.3: (a) Esquema representativo da fase colestérica, onde P é o *pitch* ou passo da hélice. (b) Textura colestérica obtida por meio da técnica de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Nunes, 2011 [24].

Diferente da textura com regiões claras e escuras da fase nemática, a fase colestérica

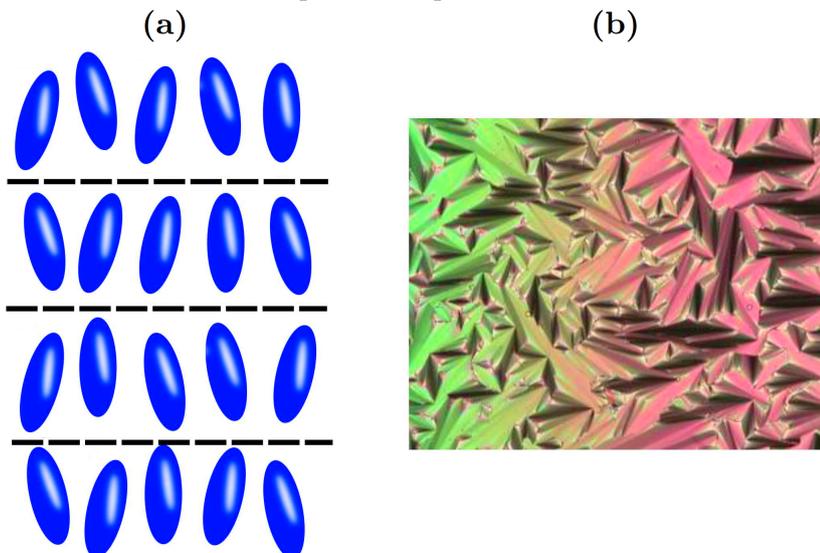
exibe uma textura similar a uma impressão digital quando o porta-amostra não define a orientação do eixo helicoidal, como mostra a figura 1.3b.

A fase colestérica tem despertado recentemente o interesse de pesquisadores pelo fato de apresentar reflexão seletiva da luz, agindo como um cristal fotônico para luz com polarização circular no mesmo sentido da distorção helicoidal do diretor. Esta propriedade tem sido explorada na fabricação de lasers de baixo limiar de ativação [29] e em mostradores digitais que dispensam o uso de luz de fundo [30].

1.2.3 Fase Esmética

Na fase esmética, assim como na nemática, as moléculas tendem a se orientar ao longo de uma direção preferencial definida pelo vetor diretor \vec{n} . Contudo, uma característica importante da fase esmética, que a distingue da fase nemática, é a estratificação das camadas moleculares [31]. As moléculas se arranjam em camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento bem definido, com os centros de massa das moléculas possuindo uma ordem posicional de quase-longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas. Por este motivo, a fase esmética é mais ordenada que a fase nemática e ocorre a temperaturas inferiores.

Figura 1.4: (a) Esquema representativo da fase esmética-A. (b) Textura da fase esmética-A obtida através da técnica de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Nunes, 2011 [24].

Considerando a disposição das moléculas dentro das camadas, podemos ter diversos tipos de fases esméticas. Duas delas são a fase esmética-A e a fase esmética-C. Na fase

esmética-A, as moléculas estão em média orientadas com o eixo maior perpendicular ao plano das camadas, como representado na figura 1.4a. A estratificação das moléculas em camadas faz com que a fase esmética-A apresente uma textura do tipo leque quando observada por microscopia de luz polarizada, como mostra a figura 1.4b. Este tipo de textura é visto em todos os tipos de fase esmética, com pequenas diferenças nos padrões de cada leque. Isto porque a ordem molecular no interior das camadas tende a introduzir outros eixos de simetria. Um exemplo disso é a fase esmética-C, onde as moléculas estão orientadas ao longo de uma direção \vec{c} que forma um certo ângulo θ em relação ao plano normal às camadas.

1.3 Aplicações

A descoberta dos cristais líquidos tem tido um enorme impacto na ciência, engenharia e tecnologia. Diversas aplicações para este material surgem a cada dia. Sua anisotropia permite que campos elétricos e magnéticos sejam utilizados para manipular suas propriedades ópticas. A base para aplicações tecnológicas de cristais líquidos está na possibilidade de modular luz através da mudança nas propriedades ópticas. Entre as principais aplicações estão mostradores digitais, janelas ópticas, telas de computadores portáteis, relógios e televisores.

A aplicação mais comum dos cristais líquidos são os *displays* de cristal líquido, comumente conhecidos como LCDs (do inglês, *Liquid Crystal Displays*). A indústria de LCD surgiu nos anos 70 em visores de aparelhos digitais, tais como relógios de pulso e calculadoras. Com o desenvolvimento de telas de LCD sensíveis ao toque foi possível o surgimento de uma nova geração de aparelhos portáteis, como *smartphones* e *tablets*.

Além dos *displays*, os cristais líquidos podem ainda ser utilizados na medida de temperatura através da propriedade de reflexão seletiva dos cristais líquidos colestéricos [32]. Estes refletem a luz com comprimento de onda igual ao *pitch* do material. Como o *pitch* depende da temperatura, a cor refletida também é dependente da temperatura. Dessa forma, podemos utilizar cristais líquidos como sensores de temperatura. Termômetros de cristais líquidos descartáveis tem sido desenvolvidos para uso médico e caseiro. Estes são mais seguros do que termômetros de mercúrio.

Uma outra área em que os cristais líquidos têm sido amplamente utilizados é Cos-

mologia. Modelos cosmológicos do universo primordial apresentam defeitos topológicos decorrentes de transições de fase ocorridas nos instantes iniciais do universo. A formação de defeitos topológicos em cristais líquidos se assemelha àquela observada nos modelos cosmológicos, fazendo com que cristais líquidos nemáticos sejam uma ótima ferramenta para o estudo do universo primordial [33].

Outra aplicação recente dos cristais líquidos diz respeito à confecção de materiais com índice de refração negativo, os chamados metamateriais. Metamateriais óticos são uma nova classe de materiais com o potencial para diversas aplicações, incluindo dispositivos de invisibilidade. Materiais nanoestruturados baseados em nanopartículas e cristais líquidos possibilitam a fabricação de metamateriais sintonizáveis através da reorientação das nanopartículas em resposta a aplicação de campos externos [34, 35].

1.4 Apresentação Geral do Trabalho

Este trabalho é dedicado ao estudo da formação de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos confinados em cascas nanoscópicas. Mais especificamente, será estudado como a geometria das cascas afeta a configuração de equilíbrio do vetor diretor. Serão estudadas cascas com geometria esférica, esferocilíndrica e em formato de halteres. A escolha destas cascas foi motivada pela observação de formação de casca de cristais líquidos nemáticos em torno de nanopartículas de ouro com estes formatos. Além dos efeitos da curvatura, investigaremos os efeitos associados à aplicação de um campo elétrico externo. Veremos que tanto o campo elétrico como a curvatura das cascas desempenham um papel importante para o surgimento de defeitos topológicos na ordem nemática.

Para melhor entender a fenomenologia dos resultados que serão apresentados no capítulo 4, no próximo capítulo será realizada uma breve revisão sobre as propriedades hidrodinâmicas da fase nemática. Mais especificamente, será discutido como a ordem nemática depende das condições de contorno e da direção do campo elétrico externo aplicado. Além disso, será realizada uma breve revisão sobre a fenomenologia dos defeitos topológicos em amostras nemáticas confinadas. Serão apresentados os principais resultados experimentais e teóricos para a formação de defeitos topológicos na ordem nemática quando confinados em cascas esféricas e elipsoidais.

O capítulo 3 é reservado a uma breve revisão sobre a técnica de simulação de Dinâ-

mica Molecular. Serão apresentados alguns conceitos básicos para implementação desta técnica, tais como método de integração, controle da temperatura, delimitação da região de interação molecular e construção de réplicas. Estes conceitos serão importantes para entender como a simulação das cascas nemáticas foram realizadas neste trabalho.

Após a apresentação e análise dos resultados no capítulo 4, apresentaremos as principais do trabalho e discutiremos as perspectivas dos trabalhos que podem ser realizados.

ORDEM E DEFORMAÇÕES NA FASE NEMÁTICA

Como foi discutido no capítulo anterior, cristais líquidos se caracterizam pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance que pode coexistir com algum grau de ordem posicional. Esta ordem orientacional é descrita pelo vetor diretor \vec{n} , que representa a direção média de orientação das moléculas que constituem uma amostra de cristal líquido. Para determinar o quão orientadas estas moléculas estão, é necessário introduzir alguns parâmetros físicos que permitem caracterizar a amostra. Um deles é denominado parâmetro de ordem, sendo classificado como um parâmetro escalar microscópico ou macroscópico.

2.1 Ordem Orientacional

Na fase nemática, as moléculas tendem, em média, a alinhar-se em uma direção preferencial, definida pelo vetor diretor \vec{n} . Porém, o número médio de moléculas alinhadas ao longo de \vec{n} pode variar com a temperatura, de forma que há uma certa diferença no grau de ordenamento. Esse grau de ordenamento é descrito por uma função de distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$ [36], que representa a probabilidade de encontrar as moléculas em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ em torno da direção (θ, ϕ) .

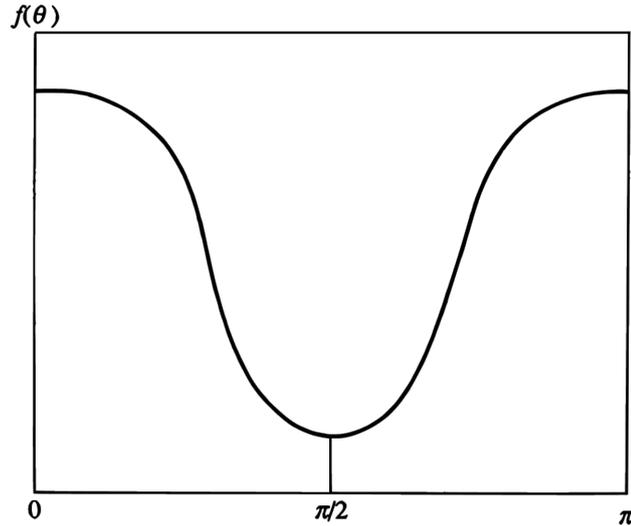
Por conta da centrossimetria da fase nemática, essa função de distribuição deve satisfazer as seguintes condições:

- $f(\theta, \phi)$ é independente de ϕ , ou seja, a fase nemática possui simetria cilíndrica em torno de \vec{n} ;
- $f(\theta) = f(\theta - \pi)$, pois os estados caracterizados pelas direções \vec{n} e $-\vec{n}$ são equivalentes.

Desta forma, a função de distribuição na fase nemática deve ter o seguinte compor-

tamento: ter um máximo para $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, com um mínimo em $\theta = \pi/2$, como representado na figura 2.1. Por outro lado, a função de distribuição deve ser constante na fase líquida isotrópica, de forma a refletir a ausência de uma ordem orientacional.

Figura 2.1: Função de distribuição $f(\theta)$ para um sistema de bastões na fase nemática.



Fonte: de Gennes, 1993 [36].

2.1.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

À primeira vista, um possível candidato para o parâmetro de ordem nemático seria uma média estatística do momento de dipolo

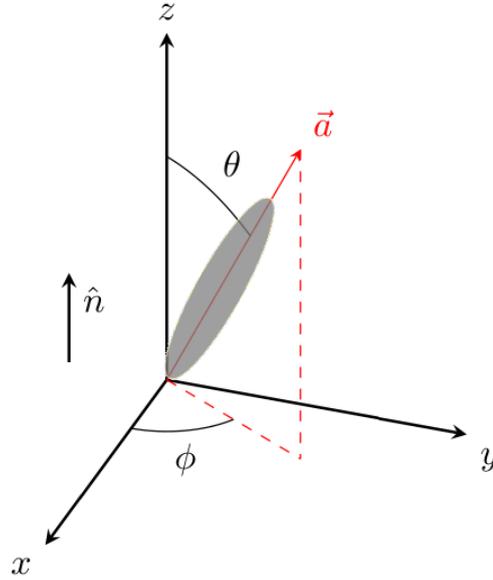
$$\langle \cos\theta \rangle = \langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \int \cos\theta f(\theta) d\Omega \quad , \quad (2.1)$$

onde \vec{a} determina a direção do eixo maior da molécula, como mostrado na figura 2.2.

Embora esta seja uma escolha natural, ela não é adequada para descrever a fase nemática por duas razões: (i) as moléculas não possuem um momento de dipolo líquido na direção preferencial; (ii) a função $\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle$ troca de sinal quando $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$, violando a condição de centrossimetria da fase nemática. Desta maneira, devemos recorrer ao termo de quadrupolo da expansão multipolar para energia de interação molecular, de forma que o parâmetro de ordem é definido como:

$$s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) f(\theta) d\Omega \quad . \quad (2.2)$$

Figura 2.2: Representação do eixo maior da molécula, \vec{a} , em relação ao vetor diretor \vec{n} .



Fonte: Autora, 2017.

Algumas considerações importantes a respeito da função de distribuição e, consequentemente, do parâmetro de ordem:

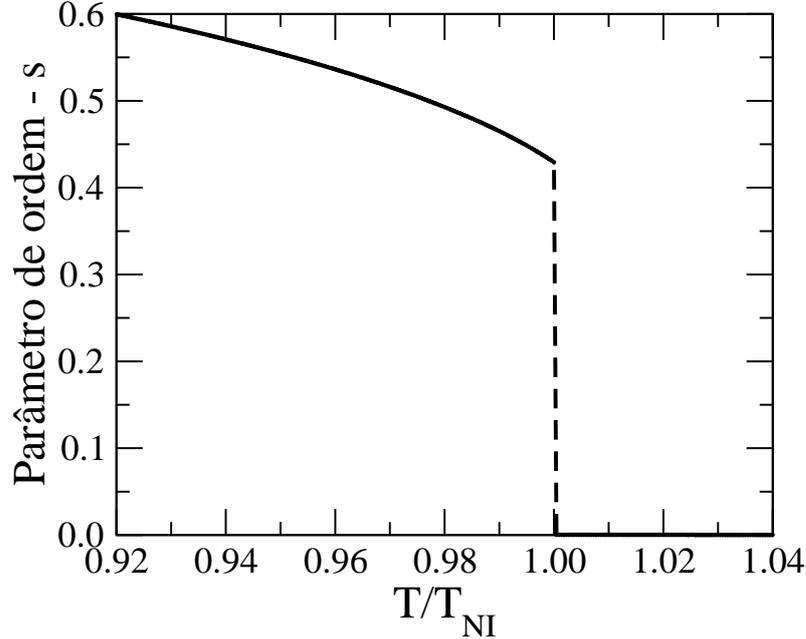
- Em baixas temperaturas, $f(\theta)$ possui picos em torno de $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, correspondendo ao alinhamento paralelo das moléculas, e temos então: $\cos^2\theta = 1$ e $s = 1$;
- Em altas temperaturas, as orientações das moléculas são aleatórias, ou seja, $f(\theta)$ independente de θ , e temos: $\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{3}$ e $s = 0$.

O parâmetro de ordem microscópico s é, então, uma medida do alinhamento médio das moléculas, de tal maneira que:

- $s = 0 \rightarrow$ fase isotrópica;
- $s \neq 0 \rightarrow$ fase líquido cristalina.

A figura 2.3 apresenta a dependência térmica do parâmetro de ordem nemático, obtida usando a teoria de campo médio de Maier-Saupe [12–14]. Como podemos notar, o parâmetro de ordem nemático vai a zero abruptamente na temperatura de transição nemática-isotrópica, T_{NI} . Esta redução abrupta do parâmetro de ordem mostra que a transição de fase nemática-isotrópica é de primeira ordem. Para $T < T_{NI}$, notamos que o parâmetro de ordem apresenta um valor não nulo, mas longe do valor unitário, com $s > 0.43$. Isto reflete o fato de que, embora uma direção preferencial possa ser definida, apenas uma fração das moléculas orientam-se na mesma direção.

Figura 2.3: Dependência térmica do parâmetro de ordem s nas vizinhanças da transição de fase nemática-isotrópica.



Fonte: Autora, 2017.

2.1.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Geralmente, as propriedades dos cristais líquidos são tensoriais, ou seja, dependem da direção. Algumas dessas propriedades podem ser escalares, como a densidade na fase nemática. Um escalar é um tensor de ordem 0. Outras propriedades, como a polarização \vec{P} , são vetores ou tensores de ordem 1. Tensores de ordem 2 relacionam duas quantidades vetoriais, como magnetização \vec{M} e indução magnética \vec{B} , $\vec{M} = \chi\vec{B}$, onde χ é a susceptibilidade magnética.

Cada um dos vetores possui três componentes e cada componente de \vec{M} depende das componentes de \vec{B} . Na forma matricial:

$$\begin{vmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{vmatrix} .$$

O parâmetro de ordem macroscópico é um tensor de ordem 2, com simetria quadrupolar, contendo todos os elementos de simetria da fase nemática. Este parâmetro é importante pois os parâmetros físicos dos materiais nemáticos, tais como índice de refração e permissividade elétrica, são descritos por meio desses tensores.

- **Ordem Uniaxial**

Para a fase nemática uniaxial com simetria ao longo do eixo z, todas as propriedades ao longo de x e y são as mesmas. Por exemplo, $\chi_{11} = \chi_{22} \neq \chi_{33}$. A matriz correspondente assume a seguinte forma

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} .$$

As propriedades físicas relevantes são o valor médio $\langle\chi\rangle = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$ e a anisotropia $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$.

A parte anisotrópica do tensor $\chi_{\alpha\beta}$ é

$$\chi_{\alpha\beta}^a = \chi_{\alpha\beta} - \langle\chi\rangle\delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (2.3)$$

onde $\delta_{\alpha\beta}$ é um tensor unitário de segunda ordem, com traço $\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz} = 3$. Dessa forma, o tensor anisotrópico possui traço nulo e se anula na fase isotrópica:

$$\chi_{\alpha\beta}^a = \begin{vmatrix} -\frac{1}{3}\chi_a & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\chi_a & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\chi_a \end{vmatrix} .$$

O parâmetro de ordem tensorial é obtido normalizando χ_a em relação ao alinhamento molecular ideal $\chi_{\alpha\beta}^{max}$:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\chi_{\alpha\beta}^a}{\chi_{\alpha\beta}^{max}} = s \begin{vmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{vmatrix} ,$$

onde $s = \frac{\chi_a}{\chi_a^{max}}$ é o módulo escalar do parâmetro de ordem e depende do grau de ordenamento molecular, enquanto o tensor corresponde a parte orientacional do parâmetro de ordem.

- **Ordem Biaxial**

Na fase biaxial, todas as componentes de uma propriedade física são diferentes, por exemplo, $\chi_{11} \neq \chi_{22} \neq \chi_{33}$. O traço do tensor $\chi_{\alpha\beta}$ é $\chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33} = 3\langle\chi\rangle$ e o tensor pode

ser escrito como $\chi_{\alpha\beta} = 3\langle\chi\rangle Q_{\alpha\beta}$ com o parâmetro de ordem tensorial de traço nulo:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{3}(Q_1 - Q_2) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}(Q_1 + Q_2) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}Q_1 \end{vmatrix} .$$

Assim, a fase nemática biaxial possui dois parâmetros de ordem e podemos utilizá-los para distinguir entre as fases isotrópica ($Q_1 = Q_2 = 0$), nemática uniaxial ($Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$) e nemática biaxial ($Q_1 \neq 0, Q_2 \neq 0$).

A descrição do ordenamento molecular em termos do parâmetro de ordem tensorial será particularmente importante na caracterização da ordem nemática confinada em cascas nanoscópicas. Neste caso, o parâmetro de ordem tensorial não será diagonal, uma vez que ele variará de ponto a ponto e dependerá do sistema de coordenadas local utilizado. Neste caso, o grau de ordenamento será então caracterizado pelo parâmetro de ordem escalar, que será definido como o maior autovalor do parâmetro de ordem tensorial. A variação do parâmetro de ordem escalar ao longo da casca nemática será fundamental para identificar a localização dos defeitos na ordem orientacional, enquanto as componentes do parâmetro de ordem tensorial serão utilizadas para caracterizar o tipo de defeito observado. Isto será discutido com maiores detalhes no capítulo 4.

2.2 Teoria Hidrodinâmica da Fase Nemática

Nas seções anteriores, apresentamos as definições dos parâmetros de ordem microscópico e macroscópico, exemplificando como estas grandezas podem ser úteis na caracterização da ordem orientacional em um dado ponto de uma amostra nemática. Contudo, é necessário, em alguns casos, utilizar uma abordagem hidrodinâmica para descrever o comportamento coletivo das moléculas em uma amostra nemática na presença de um agente externo, tais como um campo elétrico aplicado, o ordenamento induzido por condições de contorno, ou ainda a superposição destes dois agentes (campo externo e efeitos de superfície).

Nas próximas seções, será realizada uma breve revisão da descrição hidrodinâmica da fase nemática, apresentado os principais tipos de deformações na ordem orientacional em termos do vetor diretor. Em particular, veremos que existem três tipos principais de

deformações da ordem orientacional numa amostra nemática. Dentro deste contexto, será dada ênfase aos fenômenos associados à reorientação induzida por um campo externo. Serão abordados ainda os principais fenômenos ligados à interação entre as moléculas calamíticas com superfícies.

2.2.1 Deformações na Fase Nemática - Teoria de Frank

Em uma amostra nemática ideal, as moléculas alinham-se em média ao longo de uma direção preferencial bem definida, formando assim um único domínio nemático que se estende por toda amostra. Como visto na textura da fase nemática, amostras nemáticas reais apresentam a formação de múltiplos domínios, com a configuração de equilíbrio do sistema exibindo uma ordem orientacional que varia de ponto a ponto ao longo da amostra. Desta forma, a energia livre do sistema deve depender explicitamente das deformações na ordem orientacional, de maneira que a configuração de equilíbrio deve representar o mínimo de energia.

Com objetivo de descrever os tipos de deformações na ordem orientacional, vamos considerar que há um número suficientemente grande de moléculas em um ponto \vec{r} de uma amostra nemática, de tal forma que seja possível definir um vetor diretor $\vec{n} \equiv \vec{n}(\vec{r})$. Desta forma, a configuração de equilíbrio para a ordem orientacional líquido-cristalina de uma amostra nemática real pode ser caracterizada por um campo vetorial definido em termos das deformações espaciais do vetor diretor. Para tanto, presume-se que a variação espacial do diretor, $\delta\vec{n}$, satisfaz a condição:

$$\frac{\delta n_\alpha}{\delta r} \ll \frac{1}{a}, \quad \forall \alpha, \quad (2.4)$$

onde n_α é a α -ésima componente do vetor diretor e a é um comprimento característico da ordem do comprimento molecular.

Uma vez que esta condição é satisfeita, as deformações na ordem líquido-cristalina poderão ser associadas a uma energia de carácter elástico. Há três deformações básicas da ordem orientacional que satisfazem a condição de centrossimetria da fase nemática: (i) *splay* - que corresponde a uma divergência do vetor diretor num dado ponto; (ii) *twist* - que representa uma deformação helicoidal do diretor em torno de um eixo; e (iii) *bend* - que corresponde a uma rotação do diretor em torno de um ponto ou eixo. Essas deformações

correspondem a mudanças espaciais no vetor diretor $\vec{n}(\vec{r})$ e, portanto, os parâmetros envolvidos nas energias de deformação são derivadas espaciais de $\vec{n}(\vec{r})$. A densidade de energia livre pode ser escrita na forma:

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}(K_2 + K_4)\nabla \cdot [(\vec{n} \cdot \nabla)\vec{n} - (\nabla \cdot \vec{n})\vec{n}] \quad , \quad (2.5)$$

onde K_i são os módulos elásticos de distorção do vetor diretor, conhecidos como *constantes elásticas de Frank*: K_1 - constante de *splay*; K_2 - constante de *twist*; K_3 - constante de *bend*; e K_4 - constante de *saddle-splay*. Ao considerar estados de mínimo de energia nos quais a direção do diretor é uniforme e paralela, as constantes elásticas devem satisfazer as seguintes condições:

$$K_1 > 0, \quad K_2 > 0 \quad , \quad K_3 > 0 \quad , \quad (2.6)$$

$$2K_1 > K_1 + K_4 > 0 \quad , \quad K_2 > |K_4| \quad . \quad (2.7)$$

O termo *saddle-splay*, último termo da equação 2.5, é muitas vezes omitido, visto que não contribui para as equações de equilíbrio no *bulk* ou nas condições de contorno para problemas com forte ancoramento. Dessa forma, a densidade de energia no *bulk* é dada por

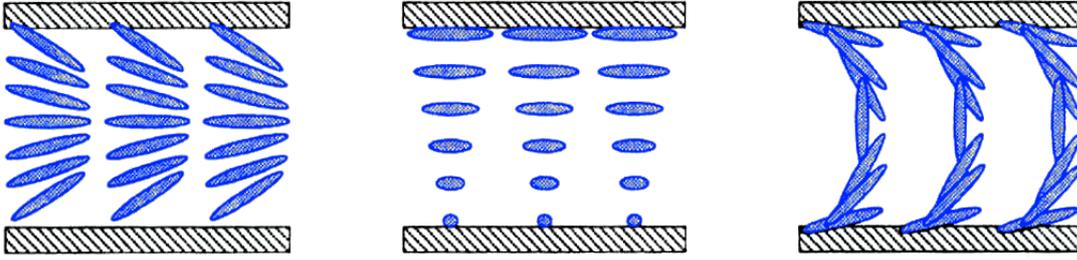
$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \quad . \quad (2.8)$$

Cada termo da equação 2.8 representa uma das três deformações básicas do campo diretor:

- K_1 (*splay*): conformação com $\nabla \cdot \vec{n}$
- K_2 (*twist*): conformação com $\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})$
- K_3 (*bend*): conformação com $\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})$

As constantes elásticas de Frank são aproximadamente da ordem de 10^{-6} dyn (10^{-11} N), geralmente com K_3 sendo duas ou três vezes maior que K_1 e K_2 , como consequência da forma de haste rígida das moléculas líquido-cristalinas. A figura 2.4 ilustra as orientações das moléculas nas três conformações.

Figura 2.4: Tipos de deformação do campo diretor em cristais líquidos situados entre duas superfícies planas: *splay*, *twist* e *bend*.



Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Takatoh, 2005 [37]).

Em alguns casos, quando os valores de K_i são desconhecidos ou quando as equações no equilíbrio são bastante complicadas, a aproximação de uma constante é utilizada, considerando $K_1 = K_2 = K_3 = K$. Dessa forma, a equação 2.8 toma a forma

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

A densidade de energia dada pela equação 2.8 foi introduzida por Frank em 1958 [10]. Desde então, este formalismo hidrodinâmico tem sido amplamente utilizado tanto para descrever as texturas observadas em amostras nemáticas confinadas em diferentes geometrias, como para descrever os mais variados fenômenos envolvendo a fase nemática. Um bom exemplo disso é a descrição da reorientação do vetor diretor induzida por um campo externo, conhecida como transição de Freedericks.

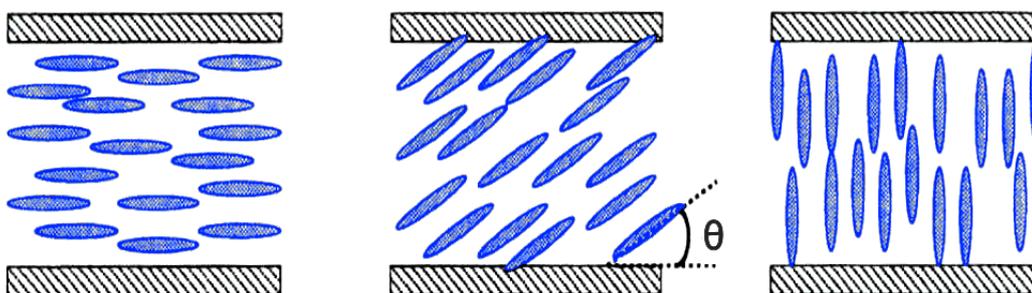
2.2.2 Ancoramento Superficial

Como foi dito anteriormente, a configuração de equilíbrio do vetor diretor depende do balanço de forças envolvendo as deformações do tipo *splay*, *twist* e *bend*, resultando na formação de múltiplos domínios nemáticos. Contudo, é possível obter artificialmente um monodomínio nemático a partir do uso de condições de contorno que definem previamente a direção preferencial, denominada de eixo fácil. A imposição da direção preferencial pelas condições de contorno é usualmente denominada de ancoramento superficial.

O ancoramento superficial pode ser planar, inclinado ou homeotrópico, dependendo se a direção do ancoramento é paralela, inclinada ou perpendicular ao plano da interface, respectivamente, como mostrado na figura 2.5. Cada um destes tipos de ancoramento é obtido a partir do tratamento químico e/ou mecânico da superfície do porta-amostra onde

o cristal líquido nemático é confinado [38]. No ancoramento planar, uma fina camada de polímero é depositada sobre as superfícies dos porta-amostras, que são subsequentemente submetidas a um processo de esfregamento mecânico, também conhecido como *rubbing*, que é responsável por definir a direção do eixo fácil. Já o ancoramento homeotrópico é obtido a partir da deposição de surfactantes sobre as superfícies do porta-amostras, de forma que a concentração superficial de moléculas de surfactantes seja suficiente para impedir que as moléculas calamíticas do cristal líquido se depositem paralelamente às paredes do porta-amostra. Desta maneira, o eixo fácil é normal à superfície do porta-amostra.

Figura 2.5: Tipos de ancoramento superficial de cristais líquidos nemáticos entre duas superfícies planas: ancoramento planar, inclinado e homeotrópico.



Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Takato, 2005 [37]).

Em muitos casos, a interação entre a superfície do substrato e as moléculas líquido-cristalinas próximas à superfície é muito forte. Nesse caso, a presença de um campo externo não afeta a ordem orientacional nas proximidades da superfície de contorno, de maneira que o ancoramento superficial torna-se o termo dominante. Na condição de ancoramento forte, a densidade de energia superficial é dada por [39]:

$$W = -W_0 \left[\frac{3}{2} (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2 - \frac{1}{2} \right] \quad (2.10)$$

onde W_0 é a amplitude de ancoramento e seu sinal determina o tipo de ancoramento. \vec{n} é o vetor diretor e \vec{n}_0 é o vetor perpendicular a superfície. Se $W_0 > 0$, o mínimo de energia superficial ocorre quando \vec{n} e \vec{n}_0 são paralelos, de forma que o ancoramento é homeotrópico. Para $W_0 < 0$, o mínimo de energia superficial ocorre quando \vec{n} e \vec{n}_0 são perpendiculares, de maneira que o ancoramento é planar degenerado. O termo degenerado reflete o fato que a equação 2.10 não especifica a direção do eixo fácil, apenas define que o diretor deve ser perpendicular a \vec{n}_0 .

2.3 Efeitos de Campos Externos na Fase Nemática

Como foi dito nas seções anteriores, cristais líquidos apresentam uma resposta anisotrópica quando um campo elétrico ou magnético externo é aplicado. Como resultado, pode haver a reorientação do vetor diretor, a depender da direção relativa entre o campo aplicado e \vec{n} . Uma vez que o campo é capaz de alterar a configuração do diretor, isso significa que há uma contribuição dos campos para energia livre que tende a se superpor sobre as deformações de origem elástica. Na presença de campos elétrico ou magnético externos, há contribuições desses campos na energia livre do sistema:

$$F = F_d + F_e + F_m \quad , \quad (2.11)$$

onde F_e e F_m são as densidades de energia associadas ao campo elétrico \vec{E} e ao campo magnético \vec{H} , respectivamente. Ambas as contribuições podem aumentar ou diminuir a densidade de energia do sistema a depender da anisotropia dielétrica ou diamagnética, assim como da orientação relativa entre o vetor diretor e o campo aplicado. As densidades de energia relativas aos campos externos são dadas por:

$$F_e = -\frac{\varepsilon_a}{2}(\vec{E} \cdot \vec{n})^2 \quad , \quad (2.12)$$

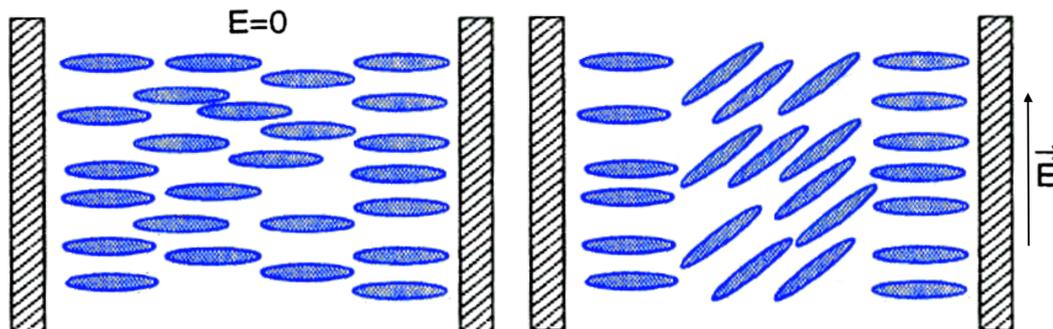
e

$$F_m = -\frac{\chi_a}{2}(\vec{H} \cdot \vec{n})^2 \quad . \quad (2.13)$$

Aqui, $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ corresponde à anisotropia dielétrica do material, onde ε_{\parallel} é a susceptibilidade elétrica na direção paralela ao vetor diretor e ε_{\perp} na direção perpendicular. Semelhantemente, $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ corresponde a anisotropia diamagnética, onde χ_{\parallel} e χ_{\perp} são as susceptibilidades diamagnética paralela e perpendicular, respectivamente. Se $\varepsilon_a > 0$ ($\chi_a > 0$), o campo externo tende a reorientar o vetor diretor ao longo de sua direção, com \vec{n} paralelo a \vec{E} (\vec{H}). No caso em que $\varepsilon_a < 0$ ($\chi_a < 0$), com o mínimo de energia ocorrendo quando \vec{n} é perpendicular a \vec{E} (\vec{H}). A anisotropia dielétrica pode ser positiva ($\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$) ou negativa ($\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$). Nos cristais líquidos nemáticos, essa anisotropia dielétrica costuma variar entre -5 e +30.

Como vimos anteriormente, podemos ter um regime de forte ancoramento, como mostrado na figura 2.6, onde o campo aplicado não altera o alinhamento próximo à superfície.

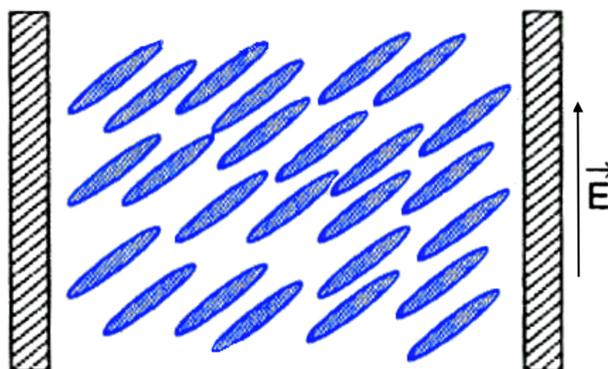
Figura 2.6: Cristal líquido nemático com forte alinhamento homeotrópico. À esquerda, na ausência de campo externo e à direita, na presença de campo externo.



Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Takatoh, 2005 [37] e Khoo, 2007 [25]).

Este tipo de situação é útil na maioria das aplicações que envolvem cristais líquidos. Contudo, um regime de fraco ancoramento também é observado experimentalmente, onde a presença de campo externo altera o alinhamento próximo à superfície, como mostra a figura 2.7.

Figura 2.7: Cristal líquido nemático com fraco alinhamento homeotrópico na presença de campo externo.



Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Takatoh, 2005 [37] e Khoo, 2007 [25]).

2.3.1 Transição de Fredericks

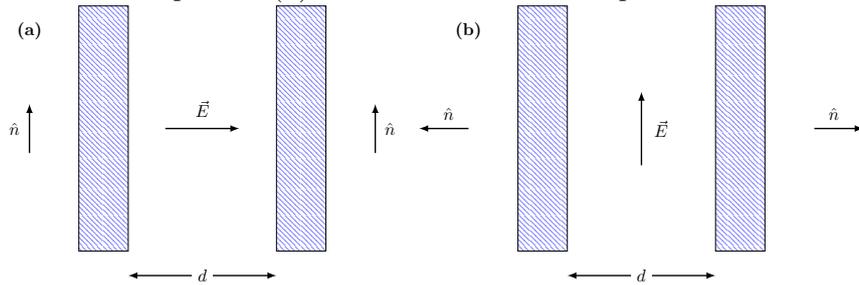
No regime de forte ancoramento, a aplicação de um campo elétrico externo perpendicular ao eixo fácil pode dar origem a um fenômeno de reorientação conhecido como transição de Fredericks. Para entender melhor este fenômeno, vamos considerar uma amostra nemática planar como mostra a figura 2.8a. Um campo elétrico é aplicado ao longo da amostra, de forma que o ângulo entre o vetor diretor e o campo elétrico é $\pi/2$. Minimizando a densidade de energia associada ao campo elétrico externo, podemos obter

o torque induzido pelo campo no vetor diretor:

$$\vec{\tau}_e = \frac{\varepsilon_a}{4\pi} [(\vec{n} \cdot \vec{E})(\vec{n} \times \vec{E})] \quad . \quad (2.14)$$

Como o ângulo entre o diretor e o campo é $\pi/2$, o módulo do torque elétrico é nulo na configuração não perturbada. Dessa forma, a configuração não perturbada satisfaz às condições locais de equilíbrio na presença de um campo fraco. Um cenário distinto é observado para campos fortes, quando a espessura do material é maior do que o comprimento de coerência. Com exceção das moléculas próximas à superfície, as moléculas tendem a se alinhar na direção do campo quando este atinge um certo valor crítico. Mais especificamente, há a ocorrência de reorientação do vetor diretor no centro da amostra, que tende a se tornar mais evidente com o aumento do campo externo.

Figura 2.8: Cristal líquido nemático confinado entre duas superfícies planas sob ação de campo magnético. (a) Ancoramento planar. (b) Ancoramento homeotrópico.



Fonte: Autora, 2017.

Em um sistema ideal, com $\vec{n}_0 \perp \vec{E}$, temos $\vec{\tau}_e = 0$. Aqui \vec{n}_0 representa o vetor diretor não perturbado. Contudo, o eixo molecular pode flutuar em torno de \vec{n}_0 , de forma que o torque sobre a molécula é não-nulo. Este fenômeno foi observado experimentalmente e foi investigado por Fredericks em 1927, em amostras nemáticas homeotrópicas [40], onde campo foi aplicado na geometria da figura 2.8b. Ele observou a existência de um campo crítico, \vec{E}_c , a partir do qual há reorientação do vetor diretor ao longo da direção do campo aplicado.

A transição de um estado não deformado para um estado no qual o diretor se encontra distorcido é conhecida como *Transição de Fredericks* e o campo a partir do qual há o aparecimento de deformações é chamado de *campo crítico* ou ainda *campo de Fredericks*. Esse tipo de transição foi estudado teoricamente em 1933 por Fredericks e Zolina [7].

Experimentalmente, o campo crítico \vec{E}_c obedece a seguinte relação:

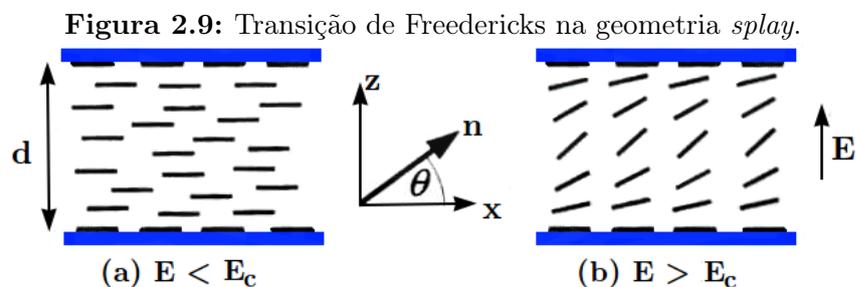
$$\vec{E}_c d = \text{constante} \quad , \quad (2.15)$$

ou seja, quanto menor for a espessura entre as placas, maior será o campo crítico necessário para que haja uma distorção na orientação do vetor diretor. De fato, estudos teóricos mostraram que o campo crítico E_{c_i} é, a depender da conformação do sistema, dado por:

$$E_{c_i} = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \right)^{1/2} . \quad (2.16)$$

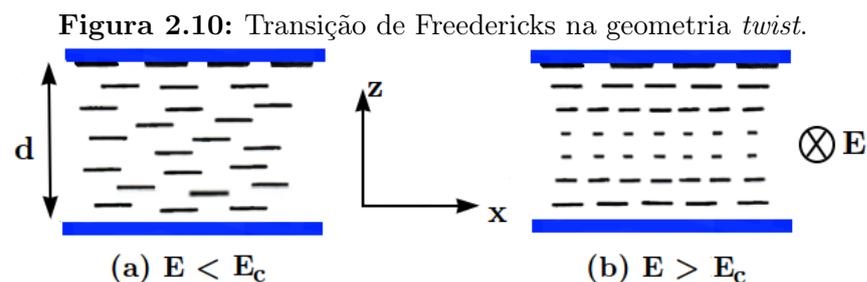
Para cada conformação, temos diferentes casos de transição de Fredericks para uma amostra de cristal líquido confinado entre duas placas paralelas separadas por uma distância d , como vemos a seguir. Essas conformações são chamadas de geometrias de Fredericks.

- Geometria *splay*: o sistema possui um forte ancoramento planar e um campo elétrico é aplicado na direção perpendicular ao plano das placas.



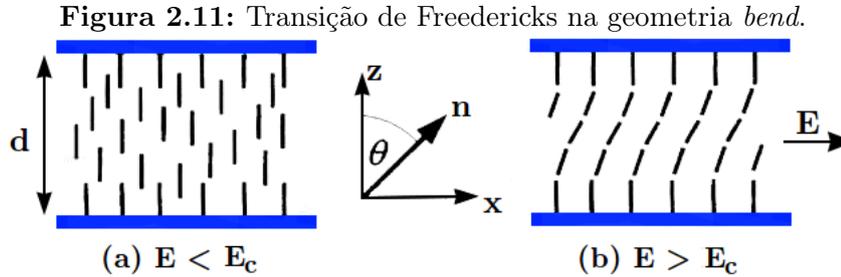
Fonte: Autora, 2017.

- Geometria *twist*: o sistema possui um forte ancoramento planar e um campo elétrico é aplicado na direção perpendicular ao plano da página.



Fonte: Autora, 2017.

- Geometria *bend*: o sistema possui um forte ancoramento homeotrópico e um campo elétrico é aplicado paralelo ao plano das placas.



Fonte: Autora, 2017.

Embora o uso da teoria hidrodinâmica de Frank seja mais adequado para o estudo de amostras nemáticas macroscópicas, ela permite ter uma boa noção sobre a fenomenologia da ordem orientacional, mesmo em escala microscópica. Mais especificamente, é possível compreender os efeitos associados à aplicação de um campo externo e de superfície sobre a ordem orientacional da fase nemática. A fenomenologia apresentada nas últimas seções será importante para a compreensão dos resultados que serão apresentados no capítulo 4. A seguir, vamos descrever a ocorrência de defeitos topológicos em amostras nemáticas.

2.4 Defeitos Topológicos

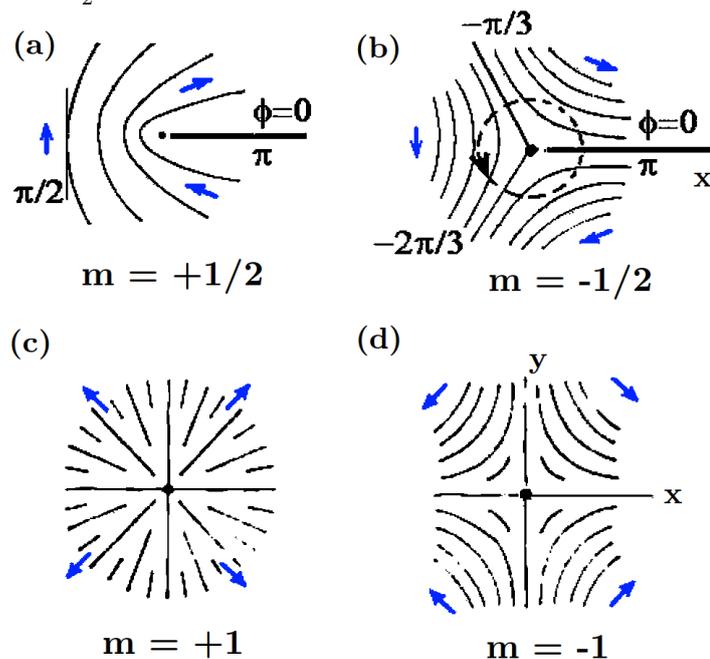
Além da variação das configurações do vetor diretor, os cristais líquidos podem conter pontos nos quais o vetor diretor, \vec{n} , não pode ser definido por conta das deformações elásticas presentes. Teoricamente, essas regiões podem ser pontos ou linhas em que o parâmetro de ordem e , conseqüentemente, o vetor diretor mudam descontinuamente. A principal característica de um defeito topológico é que este não pode desaparecer através de quaisquer deformações contínuas no parâmetro de ordem.

Conforme o sistema evolui em direção ao equilíbrio, os defeitos topológicos também evoluem, podendo se combinar construtiva ou destrutivamente. Neste trabalho, investigamos como a quantidade de defeitos pode ser manipulada em cascas nemáticas de formas e tamanhos diferentes, a partir da aplicação de um campo externo.

2.4.1 Declinações

Para entender os defeitos topológicos, vamos apresentar alguns conceitos básicos ligados à quebra de simetria da ordem orientacional. Inicialmente, vamos apresentar o conceito de declinações. Basicamente, declinações são linhas de defeitos ao longo das quais a simetria de rotação é quebrada. Esses defeitos são mais comuns na fase nemática uniaxial e em meio fluidos com vetores diretores, como a fase colestérica. Usualmente, declinações podem ser classificadas utilizando uma operação de simetria seguindo os princípios do processo de Volterra [41]. A seguir, consideramos declinações de barreira, onde o eixo de rotação da operação de simetria está ao longo da linha de declinação.

Figura 2.12: Estrutura do campo diretor $\vec{n}(\vec{r})$ em torno de uma declinação de intensidade m para os valores de $m = \pm\frac{1}{2}$ e $m = \pm 1$.

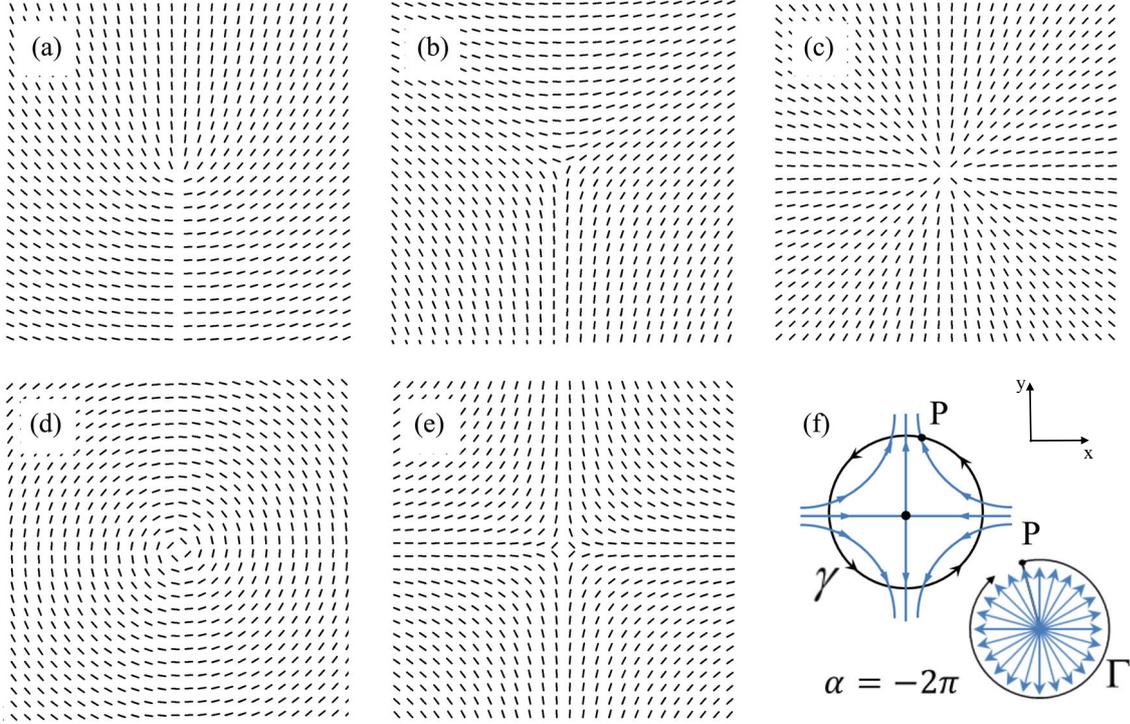


Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Blinov, 2011 [42]).

Declinações de barreira são comumente associadas com um valor m , podendo ser inteiro ou semi-inteiro, que define a intensidade do defeito, como pode ser visto na figura 2.12. Em particular, a intensidade de uma declinação de barreira é identificada como a carga topológica de um defeito na ordem nemática.

Os tipos mais comuns de declinações de barreira estão apresentados na figura 2.13. Note que os defeitos apresentados aqui são correspondentes a uma fase nemática bidimen-

Figura 2.13: Configurações do diretor para declinações de barreira com forças diferentes. Foram computadas configurações planares para $n_x = \cos(m\theta + c)$ e $n_y = \sin(m\theta + c)$, onde $\theta = \tan^{-1}(\frac{y}{x})$. (a) $m = \frac{1}{2}$ e $c = \frac{\pi}{4}$, (b) $m = -\frac{1}{2}$ e $c = \frac{\pi}{4}$, (c) $m = +1$ e $c = 0$, (d) $m = +1$ e $c = \frac{\pi}{2}$ e (e) $m = -1$ e $c = 0$. (f) Representação do circuito γ e hodografo Γ para uma declinação de barreira com $m = -1$ e $c = 0$.



Fonte: Autora, 2016 [43].

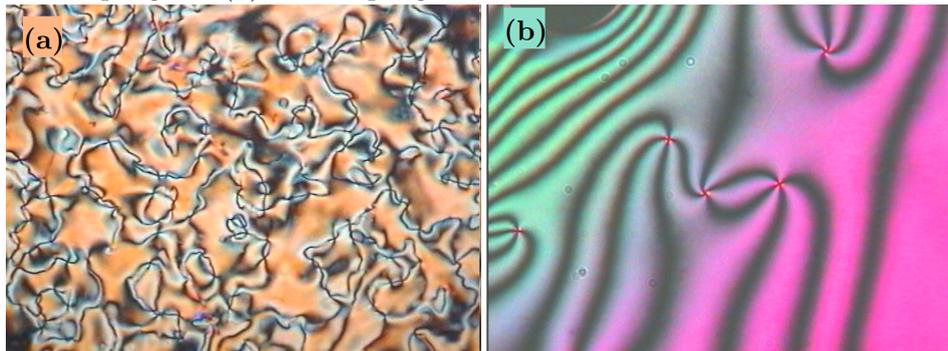
sional, com as componentes do diretor sendo dadas por:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(m\theta + c) \quad ; \\ n_y &= \sin(m\theta + c) \quad ; \\ \theta &= \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \quad . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Aqui, m é a carga topológica do defeito e c é uma constante de fase. Para uma declinação na configuração do diretor, m é determinado usando um circuito fechado γ , que circunda a linha de declinação, como mostrado na figura 2.13f. A intensidade do defeito é dada por $m = \frac{\alpha}{2\pi}$, onde α corresponde ao ângulo de rotação do diretor após uma volta completa no circuito. Essa construção é denominada de hodograma Γ do diretor. Comparando o sentido de rotação do ciclo e do hodograma, podemos determinar o sinal do ângulo α .

Como pode ser notado na figura 2.13, as deformações com carga topológica $m = +1$ podem descrever uma distorção puramente *splay* (figura 2.13c) ou puramente *bend* (figura 2.13d). Já os defeitos topológicos com carga semi-inteira ou inteira negativa resultam da competição entre distorções *splay* e *bend*, como mostram as figuras 2.13a, 2.13b e 2.13e.

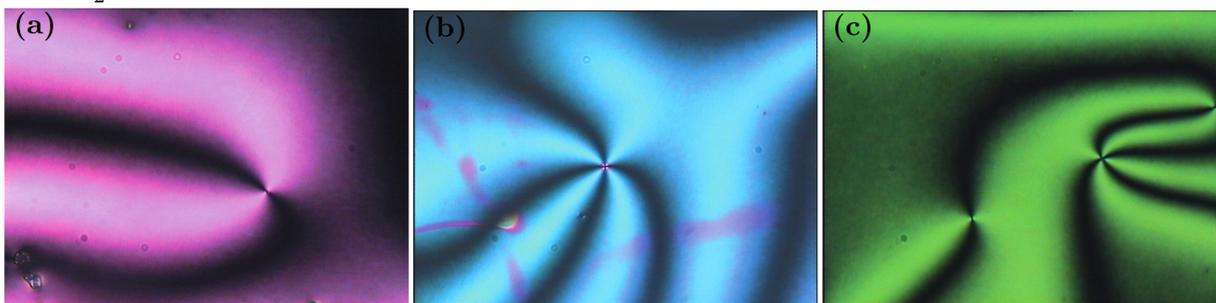
Figura 2.14: Textura de Schlieren de uma fase nemática sob condições de ancoragem planar com (a) baixa ampliação e (b) alta ampliação.



Fonte: Dierking, 2003 [44].

É possível comparar os padrões dos defeitos topológicos com as texturas observadas para amostras nemáticas planares, denominadas de texturas de Schlieren. A figura 2.14 mostra os defeitos topológicos nas texturas de Schlieren de amostras nemáticas, obtidas por meio da técnica de microscopia de luz polarizada. Essas texturas exibem conjuntos característicos de manchas escuras, geralmente curvas, que correspondem aos domínios cuja a orientação não induz uma rotação na polarização da luz para que esta passe pelo analisador da medida de microscopia de luz polarizada. Essas manchas escuras tendem a colapsar em um ponto, formando um padrão que pode ter duas ou quatro dobras, como observado na figura 2.15.

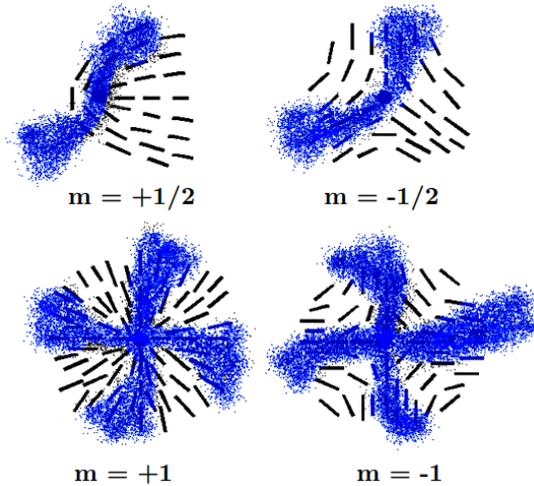
Figura 2.15: Textura de defeitos de Schlieren com: (a) defeito com duas manchas e carga $m = \pm\frac{1}{2}$, (b) defeito com quatro manchas e carga $m = \pm 1$ e (c) conjunto de defeitos com carga $m = \pm\frac{1}{2}$ (duas manchas) e $m = \pm 1$ (quatro manchas).



Fonte: Dierking, 2003 [44].

Defeitos com duas manchas possuem carga topológica $m = \pm\frac{1}{2}$, enquanto defeitos com padrão de quatro manchas possuem carga $m = \pm 1$. Do ponto de vista mais formal, o valor absoluto da carga da declinação pode ser obtido ao dividir por quatro o número de manchas cortando um círculo ao redor do centro da textura de Schlieren, como visto na representação da figura 2.16.

Figura 2.16: Configurações do diretor na vizinhança de linhas de defeito observadas em texturas Schlieren.



Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Dierking, 2003 [44]).

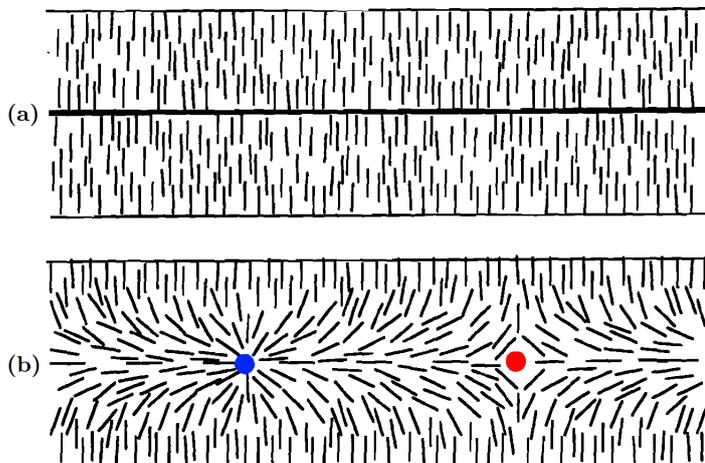
2.4.2 Defeitos Pontuais

Outros defeitos topológicos presentes na fase nemática uniaxial são os defeitos pontuais. O surgimento desse tipo de defeito está ligado às condições de contorno impostas às paredes do sistema de interesse. Defeitos pontuais de carga topológica $m = \pm 1$ foram os únicos observados experimentalmente e são chamados de *hedgehogs*. Usualmente, designa-se o valor $m = +1$ para *hedgehogs* radiais e $m = -1$ para *hedgehogs* hiperbólicos [45]. É importante salientar que a carga topológica total na fase nemática deve ser nula. Assim, o surgimento de defeitos topológicos sempre deve ocorrer em pares com sinais opostos, de maneira a manter a carga topológica total nula.

Em alguns casos, podemos ter defeitos na superfície que não podem se mover no *bulk* devido às condições de contorno. Por conta dessa distinção, esses defeitos superficiais são chamados de *boojums*¹. Uma condição necessária para a formação de *boojums* é que o

¹O termo *boojum* foi inicialmente introduzido por Mermin [46], quando estudava as fases de superfluido do He³. Ele se inspirou no poema *The Hunting of the Snark*, de Lewis Carrol. Nesse poema, *boojum* seria um tipo de Snark, um animal imaginário que tem a capacidade de fazer algo ir diminuindo até desaparecer.

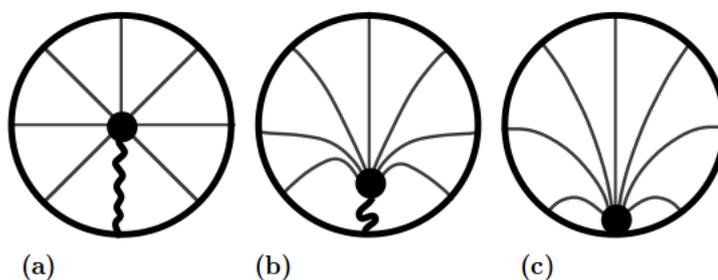
Figura 2.17: (a) Declinação de intensidade $m = +1$ em corte meridional de um capilar cilíndrico e (b) escape na terceira dimensão criando defeitos pontuais *hedgehogs*, radial em azul e hiperbólico em vermelho.



Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Kleman, 2003 [41]).

campo diretor seja tangencial ou inclinado com respeito à superfície na região do núcleo do defeito [47]. A figura 2.18 mostra um exemplo de formação de um *boojum*. Inicialmente, um defeito pontual se combina com uma linha de declinação, como mostra a figura 2.18a. À medida que a linha de declinação se encurta, o defeito pontual migra para a superfície, como representado na figura 2.18b. Quando o defeito pontual atinge a superfície, tem-se a formação do *boojum*, como mostra a figura 2.18c.

Figura 2.18: Defeitos em uma gota de cristal líquido nemático biaxial: (a) monopolo composto por um *hedgehog* (círculo preenchido) e uma declinação (linha grossa), (b) a linha encolhe formando (c) um *boojum*.



Fonte: Kleman, 2003 [41].

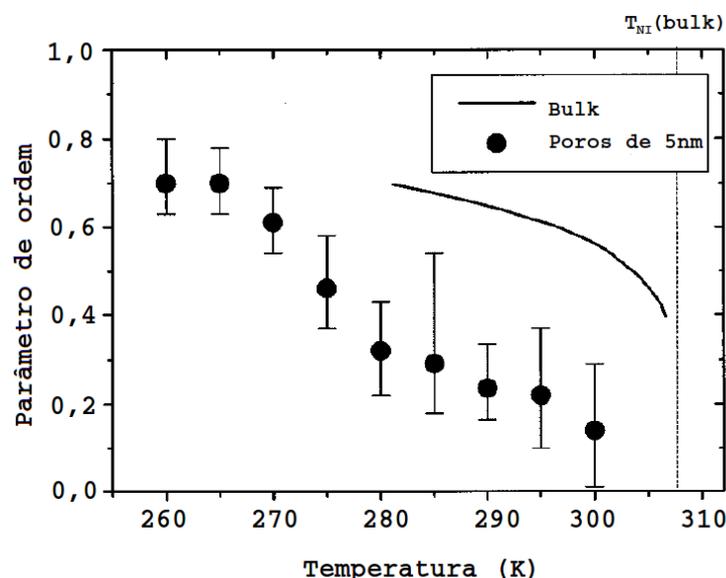
Inicialmente, o termo *boojum* não foi bem aceito. Após muita insistência, Mermin convenceu os editores da revista *Physical Review Letters* e esse termo foi utilizado no contexto de superfluido. Desde então é um termo bem aceito pelos físicos. Devido à dificuldade de tradução, iremos utilizar a terminologia *boojum* para designar um defeito topológico em que o campo diretor, num determinado ponto, diminui até desaparecer.

2.5 Cristais Líquidos Confinados

Nas últimas décadas, tem crescido o interesse em cristais líquidos confinados em geometrias curvas devido a seu importante papel em tecnologias eletro-ópticas. Já em 1979, Miyano [48] observou pela primeira vez uma birrefringência induzida por parede em um cristal líquido nemático acima da transição nemática-isotrópica. Em 1988, Golemme e colaboradores [49,50] confirmaram a previsão de Sheng [17,18] de que a transição nemática-isotrópica se torna contínua quando o volume de confinamento atinge um diâmetro crítico. Em meados da década de 90, Bellini, Clark e Schaefer [51] investigaram o comportamento dinâmico de cristais líquidos 8CB confinados em aerogel de sílica. Logo abaixo da temperatura de transição isotrópica-nemática eles observaram um comportamento bimodal e uma relaxação não exponencial lenta. Eles sugeriram que o decaimento bimodal ocorre devido ao aumento da ordem nemática em poros grandes e sua supressão em poros pequenos.

Crawford e colaboradores [52] observaram a existência de uma transição descontínua de ancoramento homeotrópico-planar induzida ao variar o comprimento das moléculas de surfactante, sua densidade na superfície ou até mesmo a temperatura indicando que o acoplamento interfacial é dominado pelas interações de curto alcance. Além disso, observaram que acima da temperatura de transição nemática-isotrópica, a espessura da camada de surfactante influencia fortemente o grau de ordem orientacional induzida pela superfície.

Figura 2.19: Dependência com a temperatura da média do parâmetro de ordem em poros de 5 nm em comparação ao *bulk*.



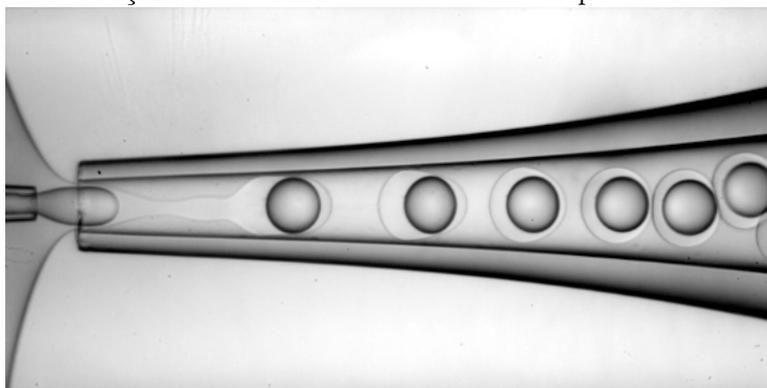
Fonte: Cramer et al, 1997 [53].

Em 1997, Cramer e colaboradores [53] mostraram que a difusão molecular na fase nemática de amostras confinadas em poros de 5nm é similar a das amostras livres. Além disso, eles observaram que o confinamento reduz tanto a temperatura de transição nemática-isotrópica como a descontinuidade no parâmetro de ordem orientacional, como mostra a figura 2.19. Estes resultados indicam que confinamento induz a formação de defeitos na ordem orientacional, reduzindo assim a energia térmica necessária para que a transição nemática-isotrópica ocorra.

2.5.1 Cascas Nemáticas Esféricas

Recentemente, cristais líquidos confinados em regiões microscópicas e nanoscópicas têm sido bastante estudados experimental e teoricamente [54–58]. Um exemplo são as cascas de cristais líquidos nemáticos, que consistem em camadas suficientemente finas de cristais líquidos nemáticos entre duas superfícies esféricas fechadas. Tais cascas são produzidas usualmente por dispositivos microfluídicos, onde uma gota de água é encapsulada em uma gota nemática. A emulsão dupla é estabilizada através da adição de surfactantes e a concentração desses surfactantes determina a natureza das condições de contorno, ou seja, o ancoramento superficial. Os raios interno e externo são comparáveis, produzindo então uma casca nemática fina. O processo de produção de emulsão dupla está mostrado na figura 2.20.

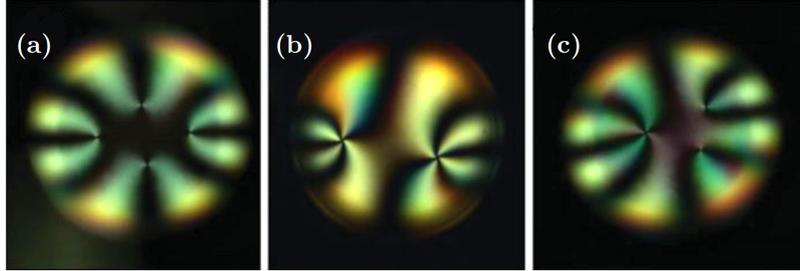
Figura 2.20: Produção de cascas nemáticas através do processo de emulsão dupla.



Fonte: fernandezlab.gatech.edu [59].

Para essas cascas nemáticas, as condições de contorno para o vetor diretor podem ser estabelecidas independentemente em ambas superfícies esféricas e uma variedade de configurações de defeitos podem ser obtidas [55, 56].

Figura 2.21: Exemplo de cascas nemáticas com condições de contorno planares e espessuras finas. (a) Casca com quatro linhas de declinação $m = +\frac{1}{2}$ abrangendo a espessura da casca. (b) Casca com dois pares de *boojums* $m = +1$. (c) Casca com um par de *boojums* $m = +1$ e duas linhas de declinação $m = +\frac{1}{2}$.



Fonte: Lopez-Leon e Nieves, 2011 [57].

Quando as condições de contorno são planares em ambas as superfícies esféricas, a estrutura e a configuração dos defeitos dependem da razão entre raio interno, a , e o raio externo, R , da casca. Para cascas nemáticas com R e a comparáveis, as estruturas de defeitos podem apresentar três configurações: (1) quatro linhas de declinação $m = +\frac{1}{2}$ ao longo casca, formando uma estrutura tetraédrica; (2) dois pares de *boojums* $m = +1$ localizado no topo da casca, um par em cada esfera; (3) um par de *boojums* $m = +1$ e duas linhas de declinação $m = +\frac{1}{2}$, como mostrado na figura 2.21.

Os quatro defeitos $m = +\frac{1}{2}$ estão arranjados nos vértices de um tetraedro inscrito em uma bola cuja textura segue aproximadamente a costura de uma bola de beisebol, como mostrado na figura 2.22.

Figura 2.22: Textura bidimensional caracterizada por quatro linhas de declinação nos vértices de um tetraedro inscrito na esfera.

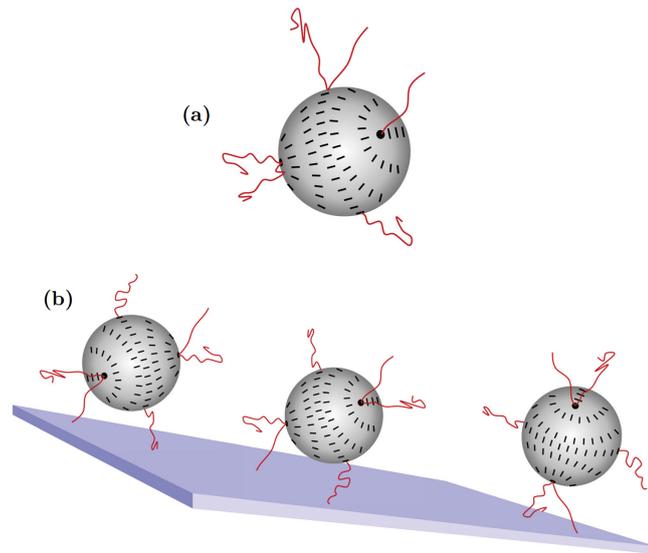


Fonte: Autora, 2016 [43].

Mais recentemente, Nelson sugeriu que partículas coloidais esféricas cobertas por uma camada nemática podem se comportar como blocos de construção tetravalentes [58], com os defeitos topológicos agindo como *hot spots* para funcionalização química, como mostrado na figura 2.23. Nelson argumentou que a configuração tetraédrica dos defeitos é

similar à observada na hibridização sp^2 do carbono, de tal maneira que esta seria uma configuração otimizada para obtenção de estruturas coloidais auto-organizadas com diferentes formas geométricas.

Figura 2.23: (a) Ligantes poliméricos emergindo de declinações situadas nos vértices de um tetraedro em uma casca esférica de cristal líquido nemático e (b) colóides tetravalentes ligados a um substrato planar.



Fonte: Autora, 2016 [43].

Usando a teoria elástica de Frank, Nelson mostrou que a observação das configurações com quatro defeitos $m = +\frac{1}{2}$ e com dois defeitos $m = +1$ depende da competição entre as contribuições de *splay* e *bend* para a energia livre. Uma configuração puramente *splay* ocorre para $K_3 \gg K_1$, enquanto uma configuração puramente *bend* ocorre para $K_1 \gg K_3$, ambas com carga $m = +1$. A formação da estrutura com quatro defeitos $m = +\frac{1}{2}$ depende da anisotropia das constantes elásticas e da espessura h da casca. Mais especificamente, esta configuração tende a ser um mínimo da energia quando [60]:

$$\epsilon = \left| \frac{K_3 - K_1}{K_3 + K_1} \right| \ll 1 \quad ; \quad (2.18)$$

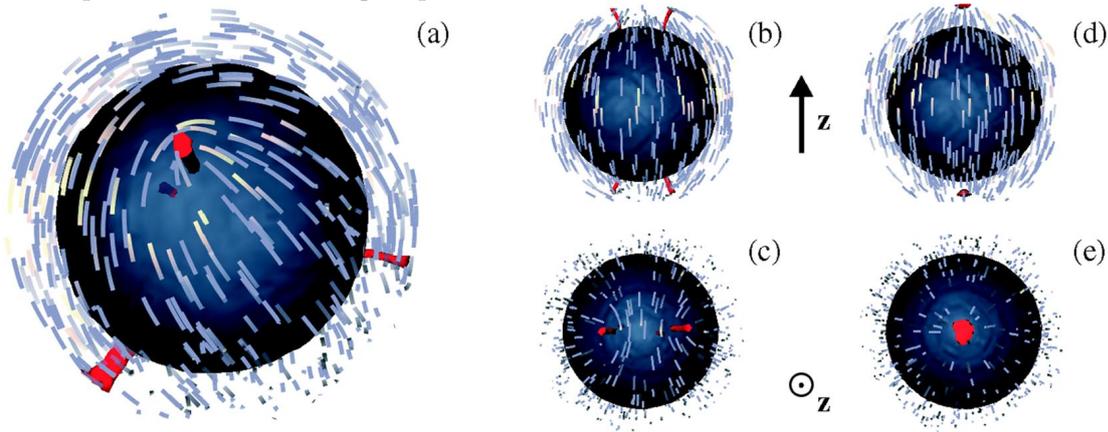
$$h < \exp^{[4-(2E_c/K\pi h)]} \sqrt{Ra} \quad . \quad (2.19)$$

Aqui E_c é a energia armazenada no núcleo dos defeitos e $K = (K_1 + K_3)/2$. É importante ressaltar que estas condições foram obtidas usando a teoria elástica de Frank, onde cada ponto da casca corresponde a um ensemble de moléculas calamíticas onde uma orientação média de moléculas é representada pelo vetor diretor \vec{n} . Embora este tipo de abordagem permita descrever a formação de defeitos em camadas microscópicas, ela pode

não prever o comportamento de moléculas calamíticas confinadas em cascas nanoscópicas, onde o número de moléculas não é suficiente para definir a ordem orientacional em um dado ponto.

Um outro fator que tende a alterar a configuração dos defeitos topológicos em uma casca esférica é a presença de um campo elétrico externo. Foi observado que a configuração com quatro defeitos $m = +\frac{1}{2}$, dispostos tetraedricamente na casca esférica, pode ser drasticamente alterada a partir da aplicação de um campo elétrico [61]. Em particular, a aplicação de um campo elétrico induz a migração dos pares de defeitos topológicos $m = +\frac{1}{2}$ para os polos da casca esfera, até que estes convirjam para a formação de dois defeitos $m = +1$, cada um situado em um polo, como mostra a figura.

Figura 2.24: Evolução da configuração de defeitos topológicos em uma casca nemática, na presença de campo elétrico externo, representado pelo parâmetro η : (a) configuração tetraédrica dos defeitos na casca para $\eta = 0$; (b) vista lateral e (c) vista polar da casca para $\eta = 0,03$, onde é possível ver a migração dos defeitos. (d) vista lateral e (e) vista polar da casca para $\eta = 0,06$, com o colapso dos defeitos na região polar.



Fonte: Skacej e Zannoni, 2008 [61].

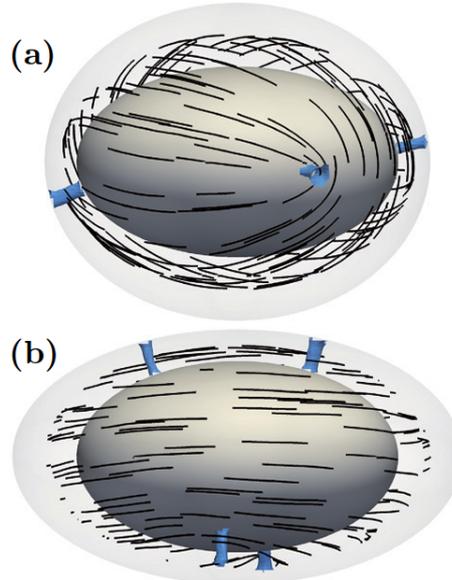
2.5.2 Cascas Nemáticas com Curvatura Variável

Uma outra possibilidade para alterar as características dos defeitos topológicos é variar a forma da partícula coloidal, ou seja a geometria da casca nemática. Por exemplo, cascas elipsoidais possuem curvatura que varia de ponto a ponto, diferentemente das cascas esféricas onde a curvatura é constante.

Para cascas de cristal líquido nemático em colóides elipsoidais uniaxiais, a curva geradora é dada por $\vec{r}_0 = R(\beta \sin \nu \vec{e}_x + \alpha \cos \nu \vec{e}_z)$, onde $\alpha = a/R$ e $\beta = b/R$ são os semi-eixos principais do colóide elipsoidal. $R = \min\{a, b\}$ é a dimensão típica e ξ_0 é o comprimento

de coerência nemática. Para $\alpha > 1$ e $\beta = 1$ a partícula elipsoidal é dita prolata, enquanto para $\beta > 1$ e $\alpha = 1$ é dita oblata. Bates e colaboradores [62] estudaram cascas nemáticas elipsoidais oblatas e prolatas com espessura não uniforme de forma a manter a forma geral uniaxial. Para as cascas oblatas apresentadas na figura 2.25, os autores observaram que os defeitos tendem a localizar-se na região do raio equatorial quando a espessura da casca é mais fina nesta região. Por outro lado, os defeitos tendem a permanecer na região do raio equatorial quando a espessura da casca torna-se mais fina nessa região.

Figura 2.25: Configurações do diretor para duas cascas nemáticas com espessura não uniforme na superfície de partícula elipsóide oblata. (a) A casca é mais fina no raio equatorial. (b) A casca é mais fina na raio polar. Em ambos os casos, os defeitos migram para a região de menor espessura. Ambas as visualizações da partícula são perpendiculares ao eixo z .

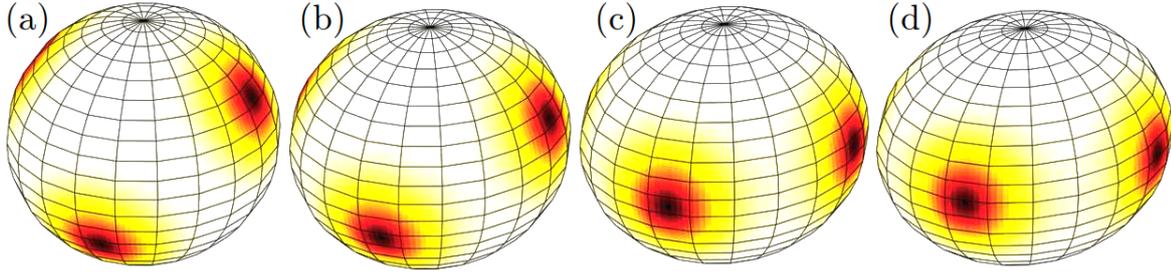


Fonte: Bates et al, 2010 [62].

Kralj e colaboradores [63] consideraram o caso onde $\alpha/\beta \neq 1$. Para esses casos, os defeitos migram através da casca devido a uniformidade da curvatura, como visto na figura 2.26 para valores crescentes de β e $\alpha = 1$. Nesse caso, os defeitos são progressivamente empurrados em direção ao equador.

Eles estudaram, ainda, o comportamento para valores crescentes de α , mantendo $\beta = 1$. Para $R/\xi_0 \leq 40$, os defeitos progressivamente se aproximam dos polos com o crescimento de α . Para $\alpha \in [1, \alpha_c]$, os defeitos são fortemente sensíveis a mudanças em α . Para $\alpha \in [\alpha_c, \alpha_m]$, a resposta dos defeitos a variações em α se torna menos pronunciada. Aqui, α_m representa o valor de α acima do qual um par de defeitos $+\frac{1}{2}$ se une em um único defeito de carga topológica $+1$. Esses defeitos residem nos polos e permanecem nos polos com o aumento de α .

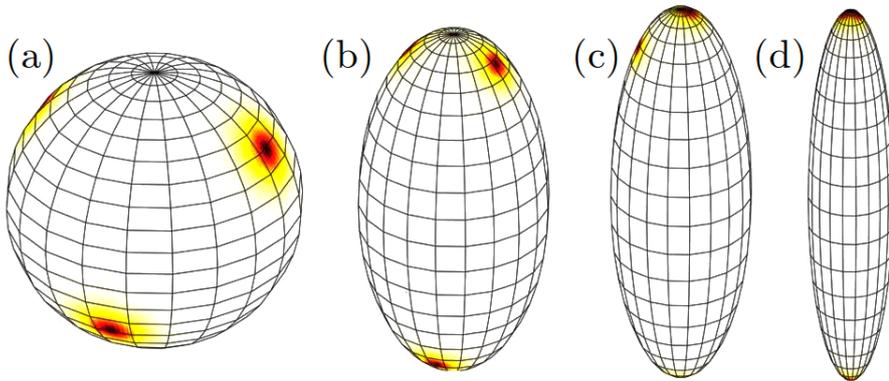
Figura 2.26: Grau de ordem nemática para $R/\xi_0 = 20$ mostrando as posições dos defeitos para valores crescentes de β com $\alpha = 1$. (a) $\beta = 1,05$, (b) $\beta = 1,1$, (c) $\beta = 1,15$, (d) $\beta = 1,2$.



Fonte: Kralj et al, 2011 [63].

Para $R/\xi_0 > 40$, foram observados três regimes diferentes com o aumento de α , como visto na figura 2.27. Para $\alpha \in [1, \alpha_c]$ e $\alpha > \alpha_m$, os defeitos se comportam como no caso para $R/\xi_0 \leq 40$. No entanto, para $\alpha \in [\alpha_c, \alpha_m]$ um dos defeitos salta abruptamente sobre o outro (figura 2.27c).

Figura 2.27: Plotagens típicas do parâmetro de ordem nemático para $R/\xi_0 > 40$ mostrando a migração dos defeitos com o aumento de α com $\beta = 1$. (a) $\alpha = 1$, (b) $\alpha = 2$, (c) $\alpha = 3$, (d) $\alpha = 5$.

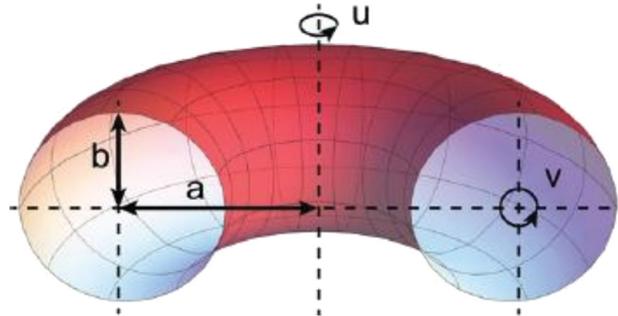


Fonte: Kralj et al, 2011 [63].

Foram estudados, ainda, defeitos em cascas de cristal líquido nemático cobrindo partículas toroidais, como exibido na figura 2.28. De acordo com o teorema de Poincaré [64–66], a carga topológica total de defeitos em tais cascas é igual a zero e, portanto, estes defeitos não são topologicamente necessários nas cascas toroidais.

No entanto, estudos sugerem que a curvatura gaussiana K interage fortemente com defeitos topológicos e essa interação pode ser interpretada por meio de uma analogia eletrostática [67,68]. De acordo com essa analogia, a carga topológica m e a curvatura gaussiana K desempenham papéis de uma carga elétrica e um campo elétrico, respectivamente. Consequentemente, em superfícies nas quais K muda de sinal, os defeitos topológicos com

Figura 2.28: Ilustração de um toróide caracterizado por comprimentos a e b , com raios externo e interno dados, respectivamente, por $R_{out} = a + b$ e $R_{in} = a - b$.



Fonte: Jesenek et al, 2015 [68].

$m > 0$ ($m < 0$) são atraídos para regiões onde K tem seus valores máximos positivos (valores mínimos negativos), e essas regiões podem demonstrar desvinculação de pares de defeitos $-m, +m$.

Como vimos nesse capítulo, cristais líquidos nemáticos confinados em cascas microscópicas apresentam uma rica fenomenologia associada à natureza e origem de defeitos topológicos, curvatura das cascas e aplicação de campos externos. Os fenômenos apresentados aqui serão particularmente importantes para a compreensão dos resultados que serão apresentados no capítulo 4, correspondente ao estudo da formação de defeitos topológicos em cascas esferocilíndricas e em formato de halteres. No próximo capítulo, será realizada uma breve revisão sobre o método de Dinâmica Molecular, que foi a ferramenta numérica usada neste trabalho.

DINÂMICA MOLECULAR

Devido à extraordinária capacidade de processamento dos computadores atuais, os mais diversos tipos de simulações computacionais têm sido poderosas ferramentas na investigação das propriedades físico-químicas da matéria condensada. Simulação computacional é um método bem estabelecido para estudar cristais líquidos. Trabalhos recentes mostram que simulações computacionais podem ser aplicadas com eficiência no estudo de sistemas confinados [69, 70] e de defeitos topológicos em cristais líquidos, visto que a simulação computacional provê a estrutura exata do núcleo de declinação [71, 72]. Em geral, pode-se diferenciar duas técnicas de simulação: o método de Monte Carlo e o método de Dinâmica Molecular. Neste trabalho, abordaremos apenas o último.

Dinâmica molecular é um método amplamente utilizado na investigação de sistemas compostos por muitas partículas, tendo como principal objetivo analisar a evolução do sistema de interesse a partir da determinação do movimento de partículas individuais. O primeiro trabalho utilizando este método foi realizado por Alder e Wainwright [73, 74], no final da década de 50, para um sistema de esferas rígidas, onde as partículas se moviam a uma velocidade constante entre colisões perfeitamente elásticas e era possível resolver a dinâmica do problema sem a necessidade do uso de aproximações. Em 1964, Rahman [75] solucionou as equações de movimento para um conjunto de partículas sujeitas ao potencial de Lennard-Jones, simulando um sistema de argônio líquido. Nesse caso, foi necessário um procedimento passo a passo, visto que as forças mudam continuamente com o movimento das partículas.

O método consiste em resolver as equações de Newton a partir da discretização das equações diferenciais acopladas, de forma que estas se tornem diferenças finitas. Para um sistema de partículas interagindo por meio de um potencial, as simulações são divididas em uma série de pequenos passos de tempo δt . A cada passo de tempo, as forças são então calculadas e utilizadas para determinar a posição e a velocidade para o passo de tempo

seguinte. Dessa forma, a partir de uma condição inicial, a técnica de dinâmica molecular gera uma nova configuração molecular. A escolha do passo de tempo δt é, então, de extrema importância: não deve ser tão pequeno, de forma que o sistema não consiga evoluir, nem tão grande, de forma que as constantes de movimento não se mantenham invariantes.

Em geral, os efeitos de superfície são considerados com a implementação de condições periódicas de contorno. Para isso, o sistema é cercado por sistemas similares com a mesma configuração do sistema original. Na simulação, devemos incluir as interações entre uma dada partícula e todas as demais do sistema estudado, incluindo as partículas imagens. Essa soma teria um número muito grande de termos, de forma que não seria possível calcular o potencial de interação na prática. Para uma energia potencial de curto alcance, no entanto, podemos contornar este problema através de uma aproximação, conhecida como *convenção de imagem mínima*.

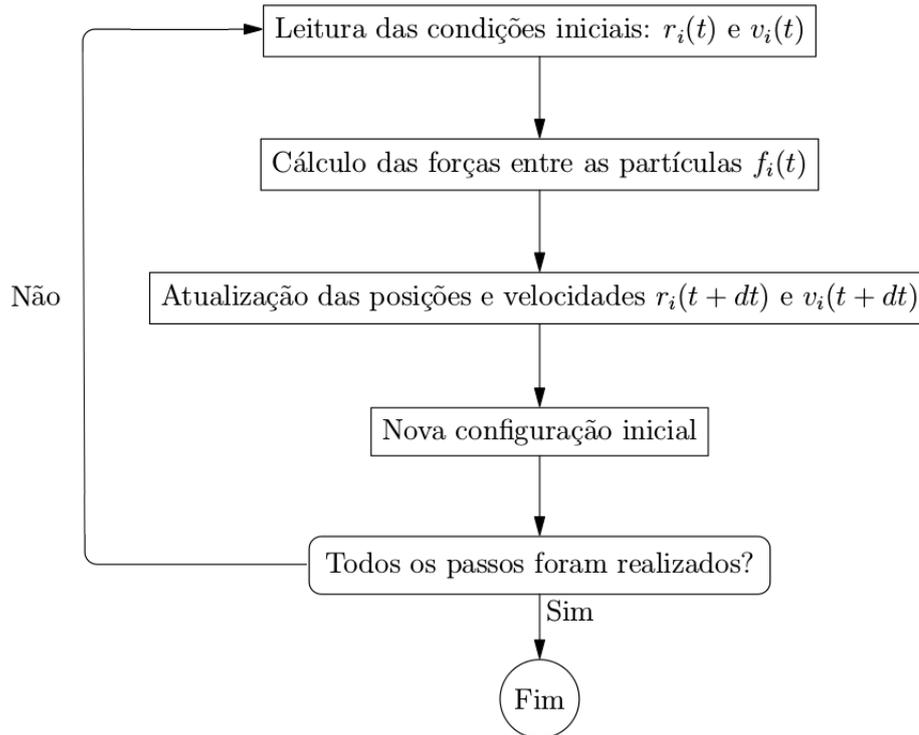
Para o cálculo das posições e velocidades em diferentes passos de tempo, também chamado de atualização das posições e velocidades, é realizada a integração das equações de movimento, fazendo uso de diferentes algoritmos. Entre os algoritmos mais utilizados estão o de Verlet, o de *Velocity-Verlet* ou Verlet de Velocidade e o *Leap-frog* ou pulo de rã.

O sistema é posto então a evoluir até que todos os passos de tempo sejam realizados e o sistema chegue a uma configuração de equilíbrio. Devido às interações entre as partículas, o sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico quanto térmico. Caso hajam perturbações externas, o sistema pode atingir uma nova configuração de equilíbrio. Um algoritmo dos passos a serem seguidos em uma simulação por dinâmica molecular foi dado por Allen [76], como visto na figura 3.1.

3.1 Considerações Iniciais

Como falamos anteriormente, simulações por dinâmica molecular utilizam soluções numéricas passo a passo das equações de movimento baseadas na segunda lei de Newton, com o objetivo de simular o movimento das partículas ao longo do tempo. Para um sistema de partículas, essas equações podem ser escritas como

$$\begin{aligned} m\ddot{\vec{x}}_i &= \vec{f}_i \quad , \\ \vec{f}_i &= -\nabla_i V \quad , \end{aligned} \tag{3.1}$$

Figura 3.1: Algoritmo para realizar uma simulação por dinâmica molecular.

Fonte: Autora, 2017.

onde \vec{f}_i é a força atuando no átomo i , \vec{x}_i é a posição do átomo i , m é a massa dos átomos e V é a energia potencial de interação entre os átomos do sistema.

Comumente, o potencial utilizado em dinâmica molecular é o potencial de Lennard-Jones, que é dado por

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

onde ε representa a amplitude da interação e σ a distância entre dois átomos nos quais o potencial é igual a zero. Dessa forma, a força entre dois átomos separados por uma distância r é dada por

$$f(r) = -\frac{\partial}{\partial r} V(r) = \frac{24\varepsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

Para executar uma simulação por dinâmica molecular, um sistema de equações de movimento deve ser resolvida numericamente utilizando diversas técnicas, como veremos a seguir.

3.2 Condições Iniciais

Ao iniciar uma simulação, devemos iniciar as posições e as velocidades para cada partícula. Para as posições iniciais, há diversas formas de realizar a inicialização a depender do sistema a ser estudado. Átomos podem ser colocados em uma rede cristalina ou de forma aleatória no volume de simulação.

Geralmente, as velocidades iniciais são escolhidas aleatoriamente a partir de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura desejada:

$$p(v_{x_i}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_i v_{x_i}^2}{2k_B T} \right) \quad (3.4)$$

Escolher as velocidades aleatoriamente a partir dessa distribuição pode acarretar em um momento líquido não nulo. Dessa forma, é necessário realizar um *shift* nas velocidades. O processo consiste, então, em:

- Escolher as velocidades a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann;
- Calcular o momento líquido: $\vec{P} = \sum m_i \vec{v}_i$;
- Realizar o *shift* nas velocidades:

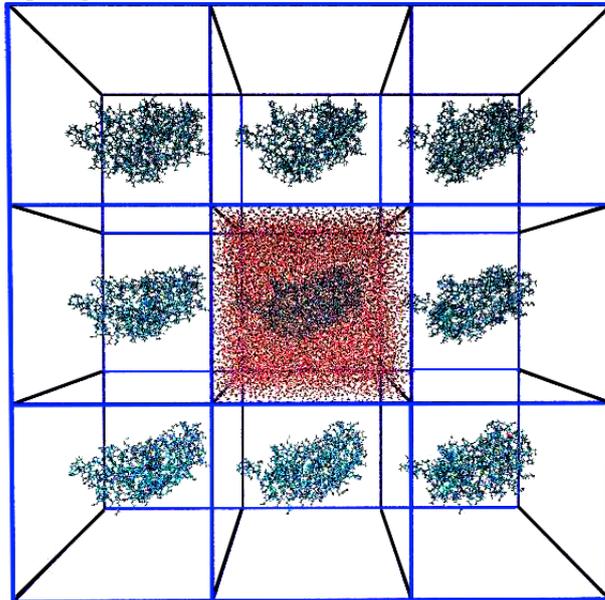
$$\vec{v}_i = \vec{v}_i - \frac{\vec{P}}{\sum m_i}$$

3.3 Condições Periódicas de Contorno

Para superar os problemas dos efeitos de superfícies, é necessário implementar condições periódicas de contorno. O sistema é então cercado por sistemas similares com as mesmas configurações.

Durante a simulação, devemos calcular as forças atuando em todas as moléculas do sistema, incluindo as imagens contidas nas réplicas envolvendo o sistema. Obviamente, teríamos um número impraticável de cálculos a fazer. Para um potencial de curto alcance, no entanto, podemos fazer uma aproximação a fim de tornar os cálculos menos custosos. Para ilustrar, consideremos a molécula 1 centrada em uma região de mesmo tamanho e formato da caixa de simulação, como mostrado na figura 3.3. Essa molécula interage apenas com as moléculas cujos centros de massa estão na mesma região. Na figura 3.3,

Figura 3.2: Representação do sistema de interesse cercado por sistemas similares. As réplicas possuem as mesmas configurações da caixa central.



Fonte: Allen, 1989 [76].

a molécula 1 interage com a molécula 2 e com as imagens das moléculas 3, 4 e 5. Essa técnica é conhecida como *convenção de imagem mínima* e foi utilizada primeiramente em 1953, por Metropolis e colaboradores [77].

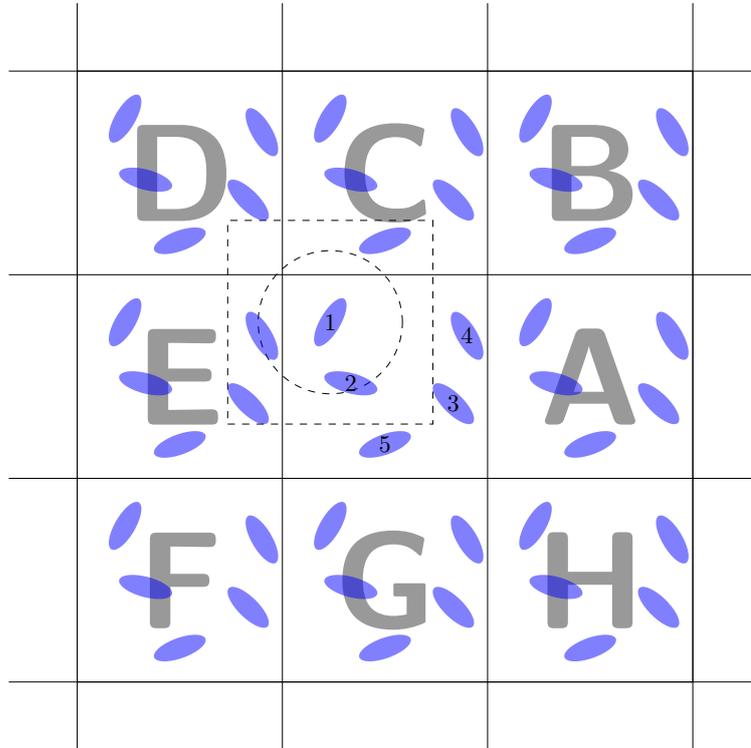
A depender do número de moléculas no sistema, o cálculo do potencial ainda requer um grande esforço computacional. Uma nova aproximação pode ser utilizada ao aplicar um *cutt-off* esférico, visto que a maior contribuição para as forças são devido às moléculas mais próximas da molécula de interesse. O potencial $V(r)$ é considerado nulo para $r \geq r_c$, onde r_c é a distância de *cutt-off*. Na figura 3.3, o *cutt-off* é representado pelo círculo tracejado, de forma que apenas a molécula 2 e a imagem 4 contribuem para a força na molécula 1, visto que seus centros de massa estão dentro do círculo de *cutt-off*.

3.4 Técnicas de Integração

A ideia básica da simulação por dinâmica molecular está em resolver as trajetórias dos átomos como uma função do tempo: $\vec{r}(t)$. Na prática, devemos encontrar as posições em intervalos de tempo discretos, ou seja,

$$\vec{r}(0), \vec{r}(\delta t), \vec{r}(2\delta t), \vec{r}(3\delta t), \dots$$

Figura 3.3: Convenção da imagem mínima em um sistema bidimensional. A caixa central contém cinco moléculas. A "caixa" construída com a molécula 1 no seu centro também contém cinco moléculas. O círculo representa o *cutt-off*.



Fonte: Autora, 2017.

onde δt é o passo de tempo. Quanto menor for δt , mais próximas do real serão as soluções das equações de movimento. A estratégia é, então, variar o tempo em pequenos passos de tempo δt e, a cada passo, resolver as posições r e as velocidades v para o próximo passo.

3.4.1 Algoritmos de Verlet e Velocidade de Verlet

Vamos considerar a expansão de Taylor do vetor posição em função do tempo:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt}\delta t + \frac{d^2r(t)}{dt^2}\frac{\delta t^2}{2} + \frac{d^3r(t)}{dt^3}\frac{\delta t^3}{6} + O(\delta t^4) \quad (3.5)$$

Semelhantemente,

$$r(t - \delta t) = r(t) - \frac{dr(t)}{dt}\delta t + \frac{d^2r(t)}{dt^2}\frac{\delta t^2}{2} - \frac{d^3r(t)}{dt^3}\frac{\delta t^3}{6} + O(\delta t^4) \quad (3.6)$$

A equação 3.5 requer o cálculo de muitas derivadas do vetor posição, o que torna o cálculo bastante trabalhoso. Podemos, no entanto, fazer uso dos passos anteriores, combinando as equações 3.5 e 3.6 na forma:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{f(t)}{m}\delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (3.7)$$

A equação 3.7 é a base do algoritmo de Verlet. A partir das condições iniciais, o sistema é evoluído no tempo em passos de tempo δt . Para fazer isso, é necessário utilizar as posições nos dois passos de tempo anteriores e a força no passo de tempo atual. A força em um dado tempo t é dada por:

$$f(t) = -\frac{dV(r(t))}{dt}$$

A precisão da equação acima é da ordem de $O(\delta t^4)$, ou seja, quanto menor o passo de tempo δt mais precisa é a aproximação feita.

A velocidade no passo de tempo atual pode ser aproximada, de maneira similar à posição, como:

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) \quad (3.8)$$

Uma desvantagem do algoritmo de Verlet é a necessidade de armazenar as posições nos dois passos de tempo anteriores, $r(t)$ e $r(t - \delta t)$. Uma alternativa é o chamado algoritmo Verlet de velocidade, uma reformulação do algoritmo de Verlet que usa a velocidade diretamente. As posições e as velocidades são dadas por:

$$\begin{aligned} r(t + \delta t) &= r(t) + v(t)\delta t + \frac{f(t)}{m}\delta t^2 + O(\delta t^3) \\ v(t + \delta t) &= v(t) + \frac{f(t + \delta t) + f(t)}{2m}\delta t + O(\delta t^3) \end{aligned}$$

O algoritmo Velocidade de Verlet é um dos mais utilizados em simulações por dinâmica molecular devido à sua facilidade de implementação.

3.4.2 Algoritmo *Leap-frog*

Outro método bastante utilizado é o *Leap-frog*, ou pulo de rã. Este algoritmo é semelhante ao algoritmo de Verlet, porém as velocidades são calculadas entre dois passos de tempo:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t + O(\delta t^2)$$

$$v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{f(t)}{m}\delta t + O(\delta t^3)$$

Nesse algoritmo, é necessário armazenar as posições $\vec{r}(t)$, as acelerações $\vec{a}(t)$ (ou as forças $f(t)$) e as velocidades entre os passos $v(t - \frac{\delta t}{2})$. As velocidades para o passo atual são calculadas então como:

$$v(t) = \frac{v(t + \frac{\delta t}{2}) + v(t - \frac{\delta t}{2})}{2} \quad (3.9)$$

O uso desse método traz algumas vantagens:

- O uso das velocidades explicitamente permite que a energia seja ajustada simplesmente reescalando as velocidades.
- A perda de precisão é minimizada, visto que em nenhum momento realizamos a diferença de duas quantidades grandes para obter uma pequena.
- Se for necessário conservar espaço de armazenamento, as acelerações podem ser acumuladas diretamente nas velocidades.

Na maioria das simulações de fluidos complexos, tais como polímeros e cristais líquidos, é utilizado o algoritmo de *Leap Frog* por conta do grande número de partículas que compõem estes sistemas, necessitando a otimização tanto do armazenamento de dados e do tempo de computação em cada passo de tempo do sistema. No próximo capítulo, serão dados maiores detalhes sobre a simulação realizada em nosso trabalho, com ênfase nos potenciais de interação utilizados e no método de geração das cascas nemáticas.

DEFEITOS TOPOLÓGICOS EM CASCAS NEMÁTICAS NANOSCÓPICAS

Nos capítulos anteriores, apresentamos a fenomenologia básica do processo de formação de defeitos em amostras nemáticas confinadas em diferentes tipos de cascas, bem como os conceitos básicos para a implementação do método de dinâmica molecular. Neste capítulo, voltaremos nossa atenção para o estudo de cascas nemáticas nanoscópicas com formatos esferocilíndrico e de haltere.

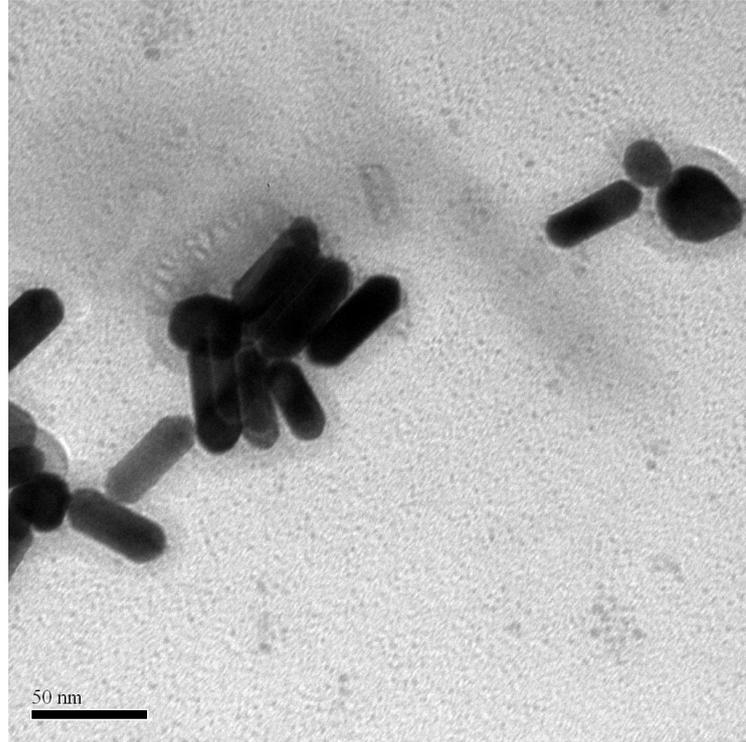
A principal motivação para o estudo deste tipo de sistema é o fato de que trabalhos experimentais identificaram a formação de cascas nemáticas sobre a superfície de nanopartículas de ouro em formato de bastão [78]. A figura 4.1 mostra uma micrografia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro em formato de bastão imersas no cristal líquido nemático 5CB. Aqui é possível notar a existência de uma camada nanoscópica envolvendo os nanobastões de ouro, indicando assim a formação de uma casca nemática esferocilíndrica.

No que diz respeito ao estudo de cascas em formato de haltere, trabalhos recentes mostraram que é possível sintetizar nanopartículas de ouro com este formato geométrico a partir do uso surfactantes de cadeia alifática longa [79]. Uma vez que as dimensões destes halteres são da mesma ordem de grandeza que as dimensões dos nanobastões de ouro, há a possibilidade de transferir estas nanopartículas para amostras nemáticas e assim obter cascas nemáticas com esta geometria.

4.1 Detalhes das Simulações

Em nossas simulações por dinâmica molecular, as cascas nemáticas são crostas de moléculas líquido-cristalinas livres para translacionar e rotacionar no espaço confinadas entre duas camadas sólidas constituídas por moléculas que possuem orientação fixa, sendo de-

Figura 4.1: Microscopia eletrônica de transmissão de nanobastões de ouro imersos no cristal líquido nemático 5CB. Note a existência de uma camada líquido-cristalina em torno dos nanobastões, indicando a formação de uma casca nemática nanoscópica.



Fonte: Cortesia do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros, 2015.

nominadas de moléculas virtuais. As moléculas proporcionam um ancoramento superficial que pode ser homeotrópico ou planar a priori. A interação entre as moléculas é descrita pelo potencial $V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$, composto por duas partes de naturezas distintas: (i) uma parte isotrópica, dada pelo potencial de Lennard-Jones, $V_{iso} = (r_{ij})$; e (ii) uma parte anisotrópica, que corresponde ao potencial do tipo Maier-Saupe, $V_{aniso}(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$. Esses potenciais são dados, respectivamente, por:

$$V_{iso}(r_{ij}) = 4\epsilon_{iso} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

e

$$V_{aniso}(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j) = -\epsilon_{aniso} \left[\frac{3}{2} (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)^2 - \frac{1}{2} \right] \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6, \quad (4.2)$$

onde r_{ij} é a distância entre os centros de massa das moléculas interagentes, \vec{e}_i é o vetor unitário que define a orientação da i -ésima molécula líquido-cristalina e σ é o comprimento característico de interação (da ordem do comprimento molecular). ϵ_{iso} e ϵ_{aniso} são as constantes de interação isotrópica e anisotrópica, respectivamente.

Para $\epsilon_{aniso} > 0$, o potencial V_{aniso} favorece um alinhamento paralelo entre as moléculas, enquanto para $\epsilon_{aniso} < 0$ favorece um alinhamento perpendicular. Para a interação entre moléculas líquido-cristalinas, definimos $\epsilon_{aniso} = \epsilon_{iso} > 0$. A interação entre moléculas líquido-cristalinas e moléculas que formam a casca também é regida pelos potenciais 4.1 e 4.2, mas com $\epsilon_{aniso} = -20\epsilon_{iso} < 0$. A escolha destas constantes de interação corresponde às condições de contorno de forte ancoramento planar degenerado. O ancoramento planar é dito degenerado pelo fato de não definir uma direção preferencial na superfície da casca.

Os centros de massa das moléculas virtuais foram fixadas com posições aleatórias e orientações normais à superfície. Assim, as moléculas líquido-cristalinas se orientam preferencialmente com os eixos maiores no plano tangente local. A ordenação da casca nemática no equilíbrio é determinada principalmente pela natureza do ancoramento superficial nas superfícies interna e externa, assim como pela geometria da casca. A mobilidade eventual das partículas virtuais não tem impacto significativo na distribuição de equilíbrio na ordem nemática. Desconsiderando a mobilidade das partículas virtuais, o tempo computacional é substancialmente reduzido sem comprometer as principais características da configuração de equilíbrio na casca nemática.

Uma vez estabelecido o potencial de interação entre as moléculas, as equações de movimento para a i -ésima molécula são dadas por:

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \frac{\vec{F}_i}{M} \quad , \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial \vec{e}_i}{\partial t} = \vec{\omega}_i \times \vec{e}_i \quad , \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial \vec{\omega}_i}{\partial t} = \frac{\vec{\tau}_i}{I} \quad . \quad (4.5)$$

Aqui, \vec{r}_i é o vetor que descreve a posição do centro de massa da i -ésima molécula, cuja orientação é representada por vetor unitário \vec{e}_i , enquanto $\vec{\omega}_i$ é a velocidade angular. \vec{F}_i e $\vec{\tau}_i$ são, respectivamente, a força total e o torque total que agem sobre a i -ésima molécula, produzidos pelas outras moléculas do sistema. M e I são a massa molecular e o momento de inércia das moléculas e t é o tempo. Uma vez que as moléculas são alongadas, é plausível descrevê-las como spins não polares, com um tensor momento de inércia isotrópico. Desta forma, as moléculas são caracterizadas por um único momento de inércia I que, assim como a massa molecular M , terá um valor unitário nas unidades de dinâmica molecular [76].

A força total \vec{F}_i e o torque total $\vec{\tau}_i$ que age sobre a i -ésima molécula são dados por

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij} \quad (4.6)$$

$$\vec{\tau}_i = \sum_{j \neq i} \vec{\tau}_{ij} \quad (4.7)$$

com

$$\vec{f}_{ij} = - \left[\frac{\partial V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)}{\partial r_{ij}} \right] \hat{r}_{ij} \quad , \quad (4.8)$$

$$\vec{\tau}_{ij} = - \left[\frac{\partial V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)}{\partial \cos \theta_{ij}} \right] (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) \quad . \quad (4.9)$$

Uma vez definidas as equações de movimento para o sistema, as simulações foram realizadas no volume constante da casca. Usamos a temperatura reduzida $T^* = k_B T / \epsilon_{iso} = 0,9$. Aqui, T é a temperatura absoluta do sistema. O valor de T^* está bem abaixo da temperatura reduzida de transição nemática-isotrópica no *bulk*, $T_{NI}^* = 1,05$ [80]. Todas as simulações foram iniciadas a partir de distribuições aleatórias dos centros de massa e orientações moleculares. A cada passo de tempo, as equações de movimento para as moléculas líquido-cristalinas foram resolvidas numericamente utilizando o algoritmo *leap-frog* e a temperatura do sistema foi mantida constante reescalando as velocidades lineares e angulares das partículas. Foi utilizado um passo de tempo de 0,001 em unidades adimensionais de dinâmica molecular, que corresponde a $2,4 \times 10^{-14} s$.

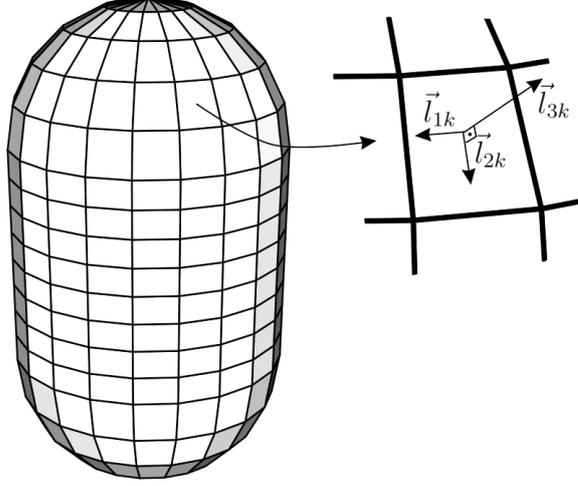
A caixa de simulação é dividida em células a fim de permitir o cálculo de algumas quantidades físicas de interesse. Para a k -ésima célula, é introduzido um sistema de coordenadas local, como visto na figura 4.2. Nesse sistema de coordenadas, o parâmetro de ordem tensorial $\hat{Q}^{(k)}$ é definido como [63]

$$\hat{Q}_{\alpha\beta}^{(k)} = \left(\frac{1}{N_k} \right) \sum_i \left[e_{i\alpha} e_{i\beta} - \frac{1}{2} (\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 3}) \right] \quad (4.10)$$

A soma em 4.10 se estende para todas as N_k moléculas da k -ésima célula e $e_{i\alpha}$ é a α -ésima componente do vetor unitário \vec{e}_i no sistema de coordenadas local da célula. O maior autovalor de $\hat{Q}^{(k)}$, λ_1 , é definido como o parâmetro de ordem orientacional da k -ésima célula.

De acordo com a descrição mesoscópica de cascas nemáticas, que é o foco deste traba-

Figura 4.2: Sistema de coordenadas local da k -ésima célula de um esferocilindro, com vetores unitários ortogonais \vec{l}_{1k} , \vec{l}_{2k} , tangenciais ao meridiano médio e paralelo ao longo da célula, respectivamente, e \vec{l}_{3k} alinhado normal à superfície da célula.



Fonte: Autora, 2017.

lho, em um estado de equilíbrio, células bem ordenadas orientacionalmente devem ter um parâmetro de ordem λ_1 próximo ao seu máximo valor possível, $\lambda_{max} = \frac{1}{2}$. No entanto, se, em algumas células, este parâmetro de ordem demonstra mínimos bem pronunciados, tais mínimos podem indicar defeitos no campo diretor. Para verificar tais possíveis defeitos, as cargas topológicas em cada uma dessas células devem ser estimadas. A carga topológica m_k^* da k -ésima célula pode ser aproximada como [68]

$$m_k^* \approx \frac{1}{4\pi} \sum_i \frac{Q_{11}^{(i)} Q_{12}^{(i+1)} - Q_{11}^{(i+1)} Q_{12}^{(i)}}{(Q_{11}^{(i)})^2 + (Q_{12}^{(i)})^2} \quad (4.11)$$

onde a soma é realizada no sentido anti-horário nas células circundando a k -ésima célula.

4.2 Cascas Esferocilíndricas

Vamos agora descrever os resultados obtidos para simulações de cascas nemáticas esferocilíndricas. Nestas cascas, a crosta de simulação contendo 5265 moléculas tem um comprimento interno $L = 36\sigma$ e um raio interno $R = 10\sigma$, com espessura 2σ . Ambas as camadas adjacentes com moléculas virtuais (5332 na casca interna e 10972 na casca externa) possuem espessura 3σ , que corresponde ao comprimento de interação de *cut-off*. As orientações das moléculas virtuais proporcionam um ancoramento planar degenerado efetivo. O ancoramento planar é obtido ao escolher as seguintes constantes de interação

entre as moléculas:

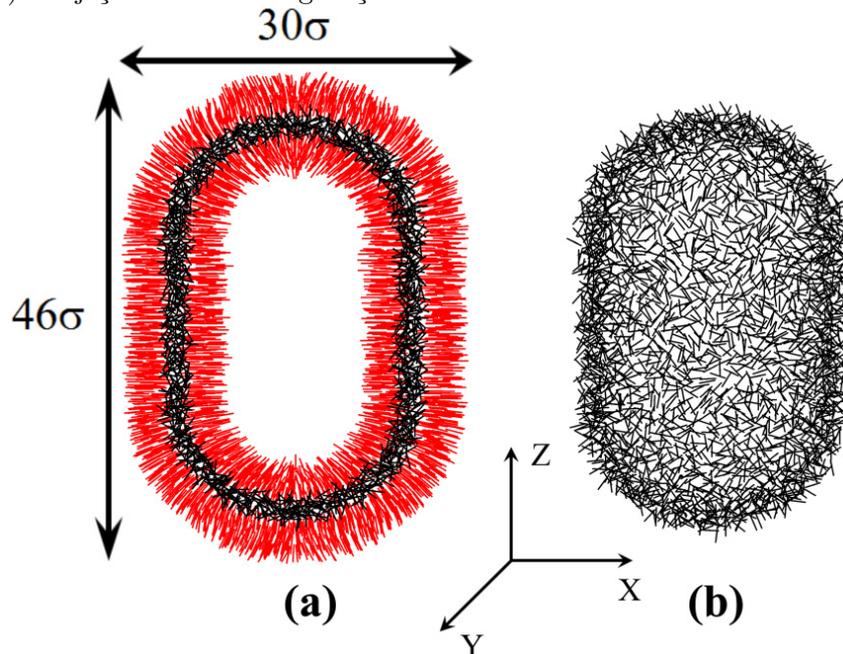
$$\epsilon_{aniso}(1, 1) = \epsilon_{iso} \quad (4.12)$$

$$\epsilon_{aniso}(1, 2) = -20\epsilon_{iso} \quad (4.13)$$

$$\epsilon_{aniso}(1, 3) = -20\epsilon_{iso} \quad (4.14)$$

onde moléculas do tipo 1 são moléculas líquido-cristalinas, do tipo 2 são moléculas virtuais da casca externa e do tipo 3 são moléculas virtuais da casca interna. Uma representação esquemática da seção longitudinal da casca nemática está mostrada na figura 4.3a. As moléculas líquido-cristalinas estão inicialmente com posições e orientações aleatórias, como na figura 4.3b. A partir desta configuração, a simulação foi realizada por 50000 passos de tempo, até que a configuração de equilíbrio fosse atingida.

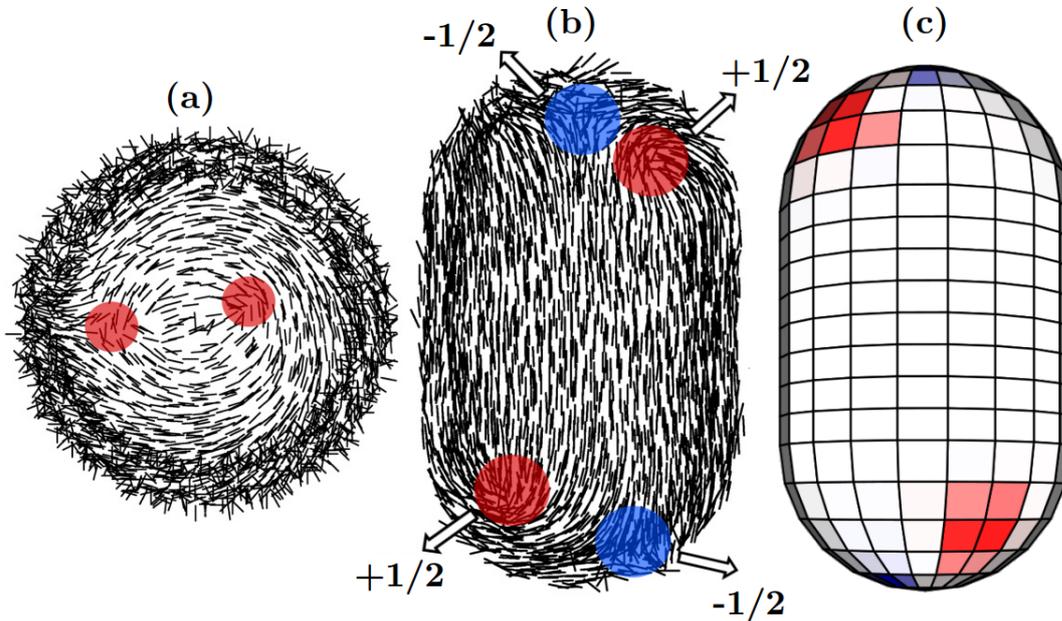
Figura 4.3: (a) Seção longitudinal de uma casca esferocilíndrica de moléculas de cristal líquido nemático (hastes pretas), confinadas por camadas interna e externa de moléculas virtuais (hastes vermelhas). (b) Projeção XZ da configuração inicial da casca nemática.



Fonte: Autora, 2016 [43, 81].

A figura 4.4a ilustra o alinhamento molecular no equilíbrio para a casca nemática esferocilíndrica vista do polo norte. É possível ver uma estrutura de vórtice com dois domínios de defeito marcados por círculos vermelhos. Este resultado indica que a orientação molecular nos polos do esferocilindro se aproxima da configuração puramente *bend* do diretor, com uma carga topológica total $m = +1$. Para a orientação molecular nos polos, a equação

Figura 4.4: Configuração no estado de equilíbrio para o (a) polo norte, XY+, da casca esferocilíndrica, (b) projeção YZ- na ausência de campo elétrico vista de dentro da casca e (c) mapeamento da carga topológica da casca vista de fora.



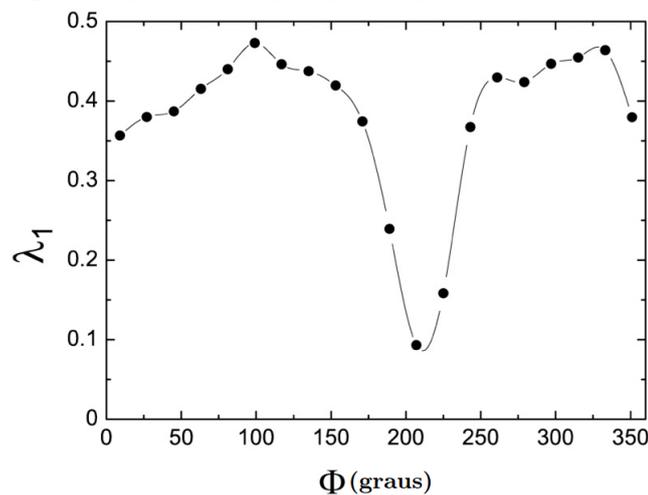
Fonte: Autora, 2016 [43, 81].

4.11 não pode ser utilizada para estimar a carga topológica, visto que os domínios polares são muito próximos uns dos outros, havendo uma interseção de células circundantes. No entanto, utilizando a equação 4.11 podemos determinar a carga topológica total destes dois domínios, realizando a soma nesta equação sobre todas as células que circundam a região polar norte (com $z_i = 17\sigma$). Como resultado, obtemos a carga topológica muito próxima de $+1$. Assim, pode-se concluir que cada um dos domínios de defeitos ilustrados na figura 4.4a possui uma carga topológica igual a $+\frac{1}{2}$. Na região polar sul, também se encontra presente uma estrutura de vórtice com dois domínios de defeitos com carga topológica total muito próxima de $+1$. Desta forma, os defeitos topológicos existentes nos polos do esferocilindro satisfazem ao teorema de Poincaré-Hopf, que determina que a carga topológica de um campo vetorial confinado em uma superfície esferocilíndrica deve ser $m_{total} = +2$. Entretanto, nossas simulações mostram que esta forma geométrica de casca nemática exhibe uma fenomenologia mais complexa do que a esperada. Mais especificamente, a projeção YZ do esferocilindro mostra que o alinhamento molecular forma dois pares adicionais de defeitos com cargas opostas, localizados próximos às bordas das calotas esféricas, como visto na figura 4.4b. O fato dos defeitos possuírem cargas opostas conserva a carga topológica total do esferocilindro, mas aumenta a valência topológica da

casca, que se torna octavalente.

Diferentemente do que ocorre com os defeitos situados nas regiões polares, os pares adicionais de defeitos localizados próximos às bordas das calotas esféricas estão dispostos suficientemente longe uns dos outros, de forma que suas cargas topológicas podem ser estimadas através da equação 4.11. Esta estimativa resulta em defeitos com cargas $m^* = \pm 0,44$ localizados próximos a região polar sul e defeitos carga $m^* = -0,5$ e $m^* = +0,36$ para os defeitos localizados próximos a região polar norte. Levando em consideração que a equação 4.11 é uma aproximação, os valores obtidos sugerem que os defeitos encontrados na região cilíndrica correspondem a dois pares de defeitos $\pm \frac{1}{2}$. Assim, tal casca esferocilíndrica pode ser considerada como um sistema octavalente. Além disso, os resultados obtidos mostram que todos os defeitos estão localizados nas calotas esféricas, onde a curvatura é constante e positiva, enquanto que na parte cilíndrica, onde a curvatura é nula, não há a presença de defeitos. Assim, nesse tipo de casca os defeitos tendem a migrar para regiões com maior curvatura. A figura 4.4c mostra o mapeamento da carga topológica da casca esferocilíndrica, indicando a posição dos defeitos topológicos.

Figura 4.5: Dependência do parâmetro de ordem λ_1 com o ângulo azimutal Φ para a região XY^+ . Os mínimos de λ_1 correspondem as posições angulares dos defeitos da figura 4.4a.



Fonte: Autora, 2016 [43, 81].

Embora não seja possível determinar a carga topológica dos defeitos situados na região polar, a orientação molecular pode ser analisada em termos da dependência espacial do parâmetro de ordem λ_1 . Seccionando a região polar em intervalos angulares de 18° , foi calculado o parâmetro de ordem tensorial e, por consequência, o parâmetro de ordem escalar em cada uma das fatias. Como é possível notar na figura 4.5, a dependência de

λ_1 com o ângulo azimutal Φ mostra a existência de dois mínimos na região polar norte ($z = 19\sigma$), refletindo a existência de dois defeitos topológicos nas regiões polares. Além disso, vemos que os defeitos parecem se estender sobre grande parte das calotas polares, em concordância com os resultados apresentados na figura 4.4a.

4.2.1 Variação da Razão de Aspecto

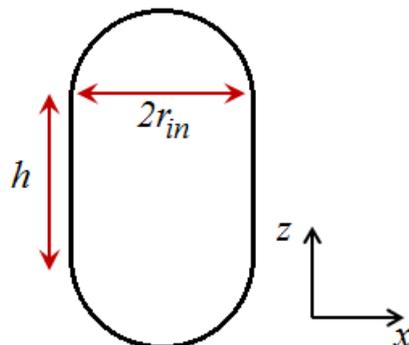
O surgimento de pares defeitos topológicos com sinais opostos nas regiões onde há a mudança de curvatura se assemelha ao que foi observado nas cascas nemáticas em formado de toróide [68]. Contudo, não é possível determinar se o surgimento destes defeitos topológicos está ligado à própria geometria esferocilíndrica ou se pela ocorrência de uma mudança de curvatura da superfície. É importante ressaltar que o surgimento destes pares defeitos não foi observado em objetos de curvatura constante [61] ou curvatura variável [63]. Por outro lado, a formação de vórtices na região polar foi observada em simulações de cascas nemáticas esféricas, onde a orientação molecular numa pequena faixa na região foi fixada ao longo dos meridianos [82].

Com objetivo de esclarecer o mecanismo responsável pelo aparecimento dos defeitos topológicos nas cascas esferocilíndricas, vamos investigar cascas com diferentes razões de aspecto. A razão de aspecto da casca é definida como:

$$a_r = 1 + \left(\frac{h}{r_{in}} \right) , \quad (4.15)$$

onde h é a altura da região cilíndrica e r_{in} é o raio interno da calota esférica. A figura 4.6 mostra uma representação esquemática da razão de aspecto de uma casca esferocilíndrica.

Figura 4.6: Esquema representativo do esferocilindro com altura da parte cilíndrica h e raio interno r_{in} .



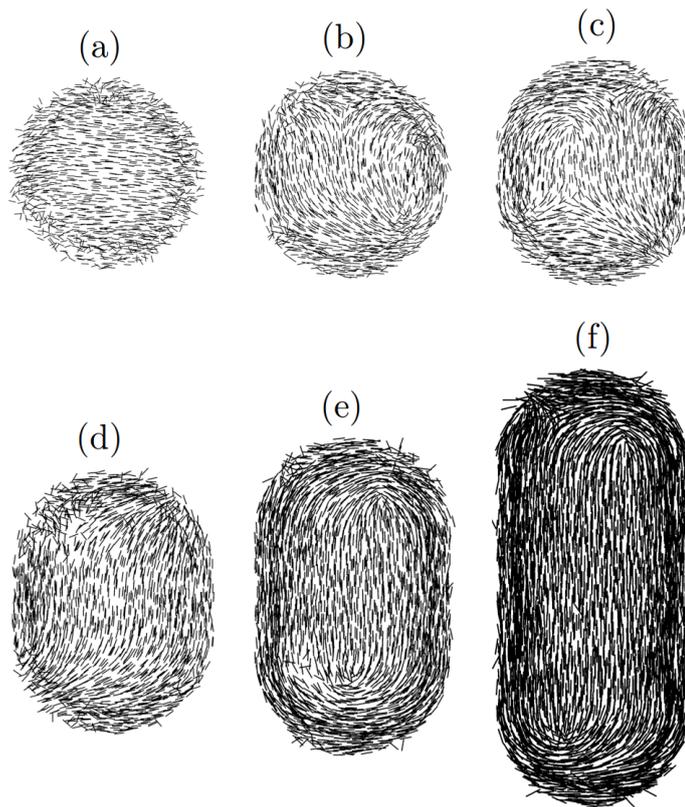
Fonte: Autora, 2017.

O número de moléculas necessário para preencher uma casca esferocilíndrica depende de sua geometria. Nas nossas simulações, o número de moléculas presentes em uma casca de raio interno r_{in} e com altura da região cilíndrica h foi estabelecido como

$$N = N_0 + \Delta N \left(\frac{h}{r_{in}} \right) \quad (4.16)$$

onde $N_0 = 3048$, o número de moléculas para a casca esférica, e $\Delta N = 2785$. A escolha destes valores para N_0 e ΔN foi realizada de forma a otimizar o tempo necessário para que a configuração de equilíbrio fosse atingida, sem que houvesse o comprometimento da visualização da distribuição molecular final na casca.

Figura 4.7: Variação da razão de aspecto da casca esferocilíndrica (a) $h/r_{in} = 0$, (b) $h/r_{in} = 0,2$ (c) $h/r_{in} = 0,4$, (d) $h/r_{in} = 0,8$, (e) $h/r_{in} = 1,6$ e (f) $h/r_{in} = 3,2$. Note que uma pequena anisotropia na casca é suficiente para induzir a formação de defeitos topológicos fora dos polos.



Fonte: Autora, 2017.

Na figura 4.7, são apresentadas as configurações de equilíbrio para as projeções moleculares no plano XZ, com $y < 0$. Aqui, foram consideradas cascas com diferentes razões de aspecto, obtidas a partir da variação da razão h/r_{in} . Para $h/r_{in} = 0$, observa-se uma casca esférica sem a presença de defeitos na região do equador, como mostra a figura

4.7a. Neste caso, há a formação de um defeito topológico de carga $m = +1$ em cada polo, numa configuração de puro *bend*. Para casca contendo uma pequena região cilíndrica com razão $h/r_{in} = 0,2$, vemos que há o surgimento de pares de defeitos topológicos com carga $m = \pm\frac{1}{2}$, situados na região onde há mudança de curvatura, como mostra a 4.7b. À medida que a razão h/r_{in} aumenta, os defeitos tornam-se mais evidentes nas regiões onde a curvatura varia de positiva para um valor nulo, como mostram as figuras 4.7c-e. Mais especificamente, as moléculas tendem a exibir um alinhamento meridional longe das calotas esféricas, com os pares de defeitos localizados nas proximidades das calotas esféricas. Estes resultados indicam que o surgimento de pares defeitos se dá pela variação na curvatura da casca nemática.

4.2.2 Influência de Campo Elétrico

A partir de agora vamos investigar como a presença de um campo elétrico externo afeta a configuração dos defeitos topológicos numa casca esferocilíndrica. A presença de um campo elétrico externo introduz uma nova contribuição para o potencial do sistema, que pode ser representada como

$$\Delta V(\vec{E}, \vec{e}_i) = \frac{1}{2}\alpha_{\perp}\vec{E}^2 - \frac{1}{2}\Delta\alpha(\vec{E} \cdot \vec{e}_i)^2 \quad , \quad (4.17)$$

onde $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ é a anisotropia na polarizabilidade molecular, com α_{\parallel} e α_{\perp} representando as polarizabilidades paralela e perpendicular ao eixo maior da molécula. Assim, o potencial total que age na i -ésima molécula é dado por $V_{total} = V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j) + \Delta V(\vec{E}, \vec{e}_i)$.

Assim como o potencial, o torque experimentado pela i -ésima molécula também apresenta uma contribuição adicional por conta da aplicação do campo elétrico externo, dada por

$$\vec{\tau}_E = \Delta\alpha(\vec{e}_i \cdot \vec{E})(\vec{e}_i \times \vec{E}) \quad (4.18)$$

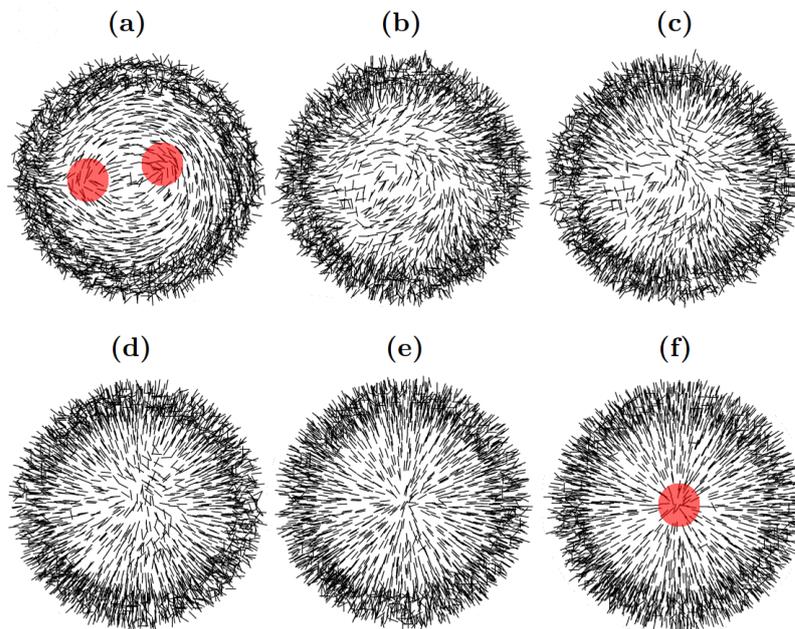
Como podemos notar, o torque molecular induzido pelo campo elétrico externo apresenta a mesma forma funcional que o torque que age sobre o vetor diretor da teoria hidrodinâmica. Assim, podemos esperar que uma fenomenologia similar para a orientação molecular deve ocorrer em relação à competição entre efeitos de superfície e de campo externo. É importante notar ainda que a forma anisotrópica das cascas esferocilíndricas abre a possibilidade de explorar os efeitos do campo externo aplicado em duas direções:

(i) Longitudinal - o campo \vec{E} está alinhado ao longo do eixo maior do esferocilindro; e
(ii) Transversal - com o campo \vec{E} perpendicular ao eixo maior do esferocilindro [43, 81].
Mais especificamente, vamos estudar os efeitos do campo externo sobre a configuração final de equilíbrio mostrada na figura 4.4, considerando as situações em que campo varia gradativamente em pequenos intervalos ou varia de forma abrupta.

Campo Longitudinal

Inicialmente, vamos considerar o caso do campo elétrico externo aplicado ao longo do eixo maior da casca esferocilíndrica. A figura 4.8 mostra a vista superior da casca esferocilíndrica (plano XY, com $z > 0$), quando o campo elétrico externo é aumentado gradativamente. Mais uma vez, a crosta de simulação é composta por 5265 moléculas tem um comprimento interno $L = 36\sigma$ e um raio interno $R = 10\sigma$, com espessura 2σ .

Figura 4.8: Variação da projeção XY+ da casca nemática esferocilíndrica à medida que o campo elétrico longitudinal é variado: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10$. Os círculos vermelhos indicam a região onde há um defeito de carga positiva.



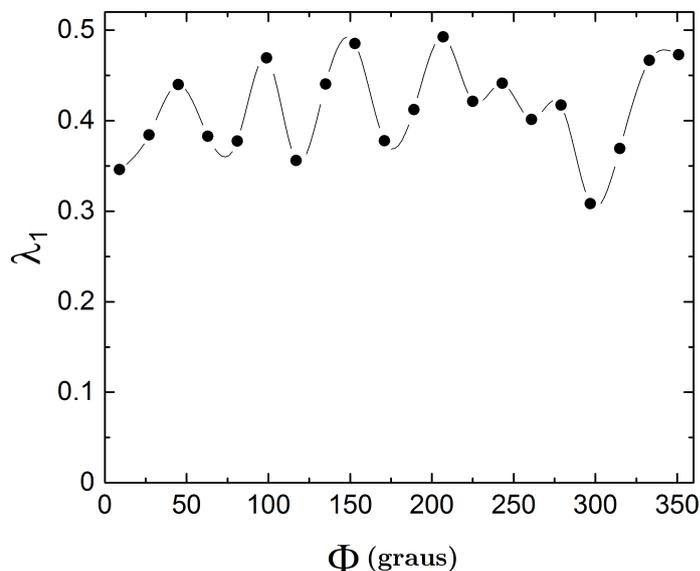
Fonte: Autora, 2017.

As contribuições de campo externo foram medidas em unidades de $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}}$. Na figura 4.8a, vemos a configuração de vórtice molecular a campo nulo, correspondente a existência de dois defeitos com carga $m = +\frac{1}{2}$ nas calotas esféricas. Para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1$, é possível notar que o vórtice na orientação molecular é perturbado, de maneira que as flutuações

na orientação molecular tornam-se mais evidentes, como mostra a figura 4.8b. Este comportamento persiste quando o campo é aumentado para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$, como exibido na figura 4.8c. Aqui é importante ressaltar que a condição inicial usada para a simulação do novo valor campo corresponde à configuração final de equilíbrio para o campo anterior. Mais uma vez vemos que o campo externo aumenta as flutuações na orientação molecular na região da calota esférica, sendo difícil identificar o vórtice molecular. Para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} > 2$, a estrutura de vórtice desaparece completamente, com a orientação molecular tendendo a uma configuração puramente *splay*, como mostram as figuras 4.8d-f. Neste caso, os dois defeitos com carga $m = +\frac{1}{2}$ da calota esférica são substituídos por um único defeito topológico de carga $m = +1$ situado no polo. Assim podemos concluir que $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$ é o campo que delimita quando as configurações do tipo *bend* e do tipo *splay* podem ser observadas.

Com objetivo de caracterizar o grau de ordenamento na calota esférica quando o campo elétrico é aplicado, a figura 4.9 mostra a dependência do parâmetro de ordem com o ângulo azimutal da casca esferocilíndrica. Aqui consideramos o caso em que $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10$, onde a orientação molecular se aproxima de uma configuração puramente *splay*. Como podemos notar, o valor do parâmetro de ordem flutua em torno do valor $\lambda = 0,4$ à medida que o ângulo azimutal é percorrido. Este resultado comprova que a carga topológica $+1$ está bem distribuída em todas as fatias da calota esférica, como pode ser observado na figura 4.8f.

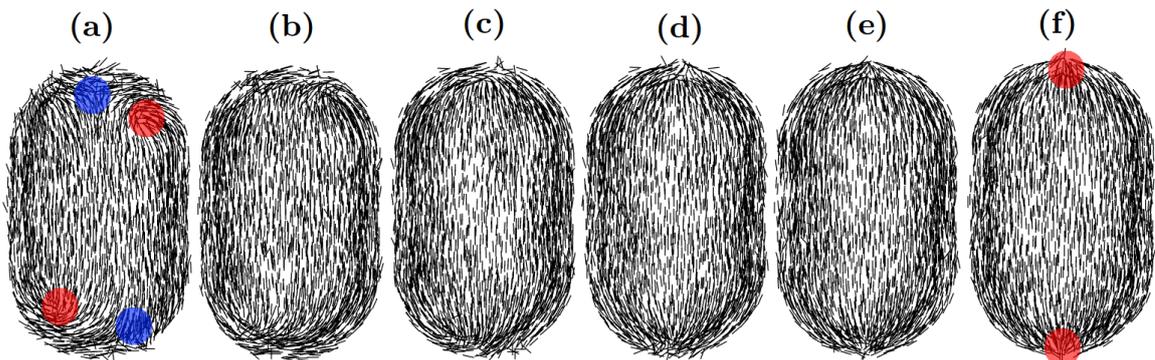
Figura 4.9: Dependência do parâmetro de ordem λ_1 com o ângulo azimutal Φ para a região $XY+$ na presença de campo forte correspondendo a configuração da figura 4.8f.



Fonte: Autora, 2017.

Agora vamos analisar os efeitos do campo elétrico na região cilíndrica da casca. Na figura 4.10, são apresentadas as projeções das moléculas no plano YZ, com $x < 0$, correspondentes aos campos elétricos investigados na figura 4.8. Como é possível notar, a aplicação de um campo elétrico tende a suprimir a formação dos pares de defeitos $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ situados nas regiões onde há mudança na curvatura da casca. Isto porque o campo quebra a degenerescência do alinhamento planar induzido pelas moléculas virtuais que delimitam a casca nemática. De fato, o campo elétrico longitudinal induz um alinhamento molecular meridional para a casca esferocilíndrica, de forma que moléculas dispostas na parte lateral da casca orientam-se ao longo dos meridianos, independente da orientação molecular nas calotas esféricas.

Figura 4.10: Projeção YZ- conforme o campo elétrico é aumentado gradativamente a partir da configuração de equilíbrio na ausência de campo. (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10$. Os círculos vermelhos indicam a região onde há um defeito de carga positiva, enquanto os círculos azuis indicam a região onde há um defeito de carga negativa.



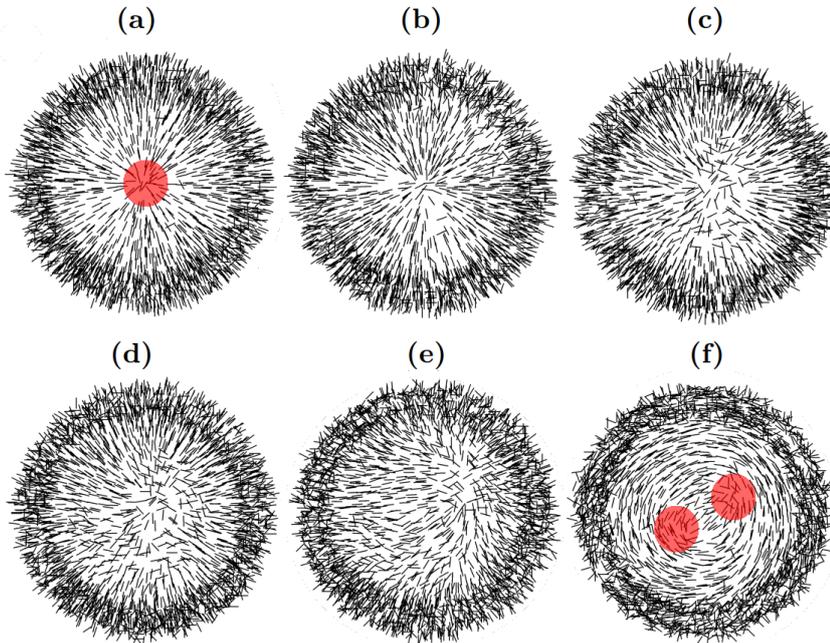
Fonte: Autora, 2017.

Com os resultados obtidos, vemos que é possível alterar a valência das cascas esferocilíndricas com a aplicação de um campo elétrico longitudinal. Para um campo elétrico externo relativamente fraco ($\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} < 2$), a casca inicialmente octavalente se transforma então em uma casca tetravalente, caracterizada pela ausência de defeitos na parte central cilíndrica e pela permanência dos pares de defeitos de carga $m = +\frac{1}{2}$ em cada um dos polos, representado pelo vórtice da figura 4.8a. Para um campo elétrico forte ($\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} > 2$), a casca octavalente se transforma em bivalente, possuindo um único defeito $m = +1$ em cada região polar.

A existência de um limiar de campo para que haja uma mudança na ordem orientacional das calotas esféricas pode ser compreendida em termos da competição entre os efeitos de campo elétrico e de superfície. Isto porque a curvatura na região polar da casca

restringe naturalmente o número de configurações possíveis para o alinhamento molecular, de forma a satisfazer o alinhamento planar induzido pelas moléculas virtuais que delimitam a casca nemática. Assim, diferentes configurações para o alinhamento molecular nas calotas esféricas devem corresponder a estados com energias distintas. É esta diferença de energia entre os estados com diferentes orientações que é responsável pela anisotropia nas constantes elásticas de compostos nemáticos, por exemplo. Por outro lado, a região cilíndrica da casca favorece o alinhamento molecular ao longo dos meridianos. Por esta razão, a energia média necessária para que o campo elétrico longitudinal modifique a orientação molecular do diretor é maior nas regiões polares do que na região cilíndrica. Isso pode ser visto pela diferença no valor do campo elétrico externo necessário para mudar a orientação das moléculas em cada uma das regiões, como visto na figura 4.8.

Figura 4.11: Projeção XY+ conforme o campo elétrico decresce a partir da configuração de equilíbrio na presença de campo forte. (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$.



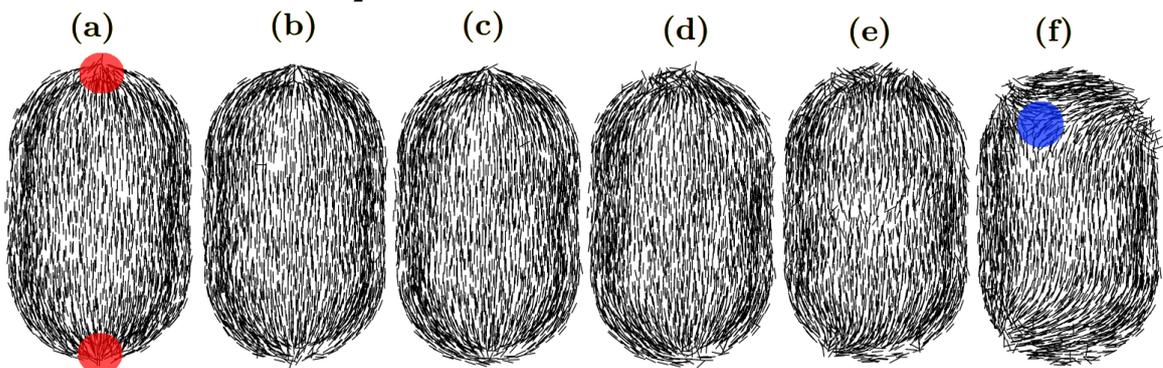
Fonte: Autora, 2017.

Após a análise de como a configuração de equilíbrio para o alinhamento molecular é alterada quando o campo elétrico longitudinal é aumentado gradativamente, vamos investigar se a redução gradativa do campo modifica a distribuição de defeitos topológicos observada nas simulações realizadas a partir de uma configuração inicial em que a orientação molecular é aleatória. Na figura 4.11, são apresentadas as projeções moleculares

no plano $XY+$ ($z > 0$), com as configurações de equilíbrio obtidas a partir da redução gradual do campo elétrico longitudinal. Como podemos notar nas figura 4.11a-c, a orientação molecular do tipo *splay* prevalece enquanto a amplitude do campo longitudinal satisfaça a condição $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} > 2$. Abaixo deste valor de campo, é possível notar o início da formação do vórtice, que se torna bem estabelecido apenas a campo nulo, como mostrado nas figuras 4.11d-f. Desta forma, podemos concluir que a formação de um par de defeitos de carga $m = +\frac{1}{2}$ nas calotas esféricas corresponde a um estado de equilíbrio estável. Mais especificamente, os defeitos topológicos localizados nos polos são estáveis, que tendem a se fundir sob a ação de um campo externo longitudinal, mas que resurgem quando este campo é removido.

Um cenário similar é observado para orientação molecular na região cilíndrica da casca quando o campo elétrico é gradualmente removido, como mostra a figura 4.12. Aqui vemos que a orientação ao longo dos meridianos persiste para todos os valores de campo aplicado, sem a observação defeitos nas regiões onde a curvatura da casca muda de positiva para nula. É apenas em campo nulo que torna-se possível identificar a formação de defeitos na região que delimita a calota esférica e a parte cilíndrica da casca. No entanto, a quantidade de defeitos e suas posições não são necessariamente conservadas. O alinhamento molecular no equilíbrio após a retirada do campo pode exibir apenas um par de defeitos $\pm\frac{1}{2}$ dispostos na região superior da parte cilíndrica, enquanto o par na região inferior não reaparece. Isso sugere que os pares de defeitos $\pm\frac{1}{2}$ não são estáveis, mas sim metaestáveis.

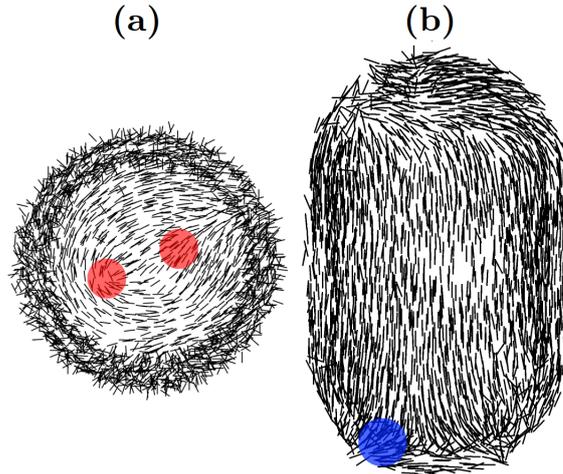
Figura 4.12: Projeção YZ- da configuração molecular conforme o campo longitudinal elétrico decresce gradativamente a partir da configuração de equilíbrio na presença de campo forte: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$. Neste caso, é possível notar apenas um defeito de carga $m = -\frac{1}{2}$ nesta face do esferocilindro, de forma que o defeito de carga $m = +\frac{1}{2}$ encontra-se escondido na face oposta.



Fonte: Autora, 2017.

A figura 4.13 mostra que o comportamento dos defeitos topológicos na presença de um campo elétrico longitudinal não depende da forma com que o campo aplicado. Em particular, são mostradas as configurações de equilíbrio para a orientação molecular final do ciclo: $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0 \rightarrow \frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10 \rightarrow \frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$. Como podemos notar, as configurações de equilíbrio são similares aquelas obtidas quando a amplitude do campo elétrico é variado abruptamente, de forma que os defeitos topológicos são de fato estáveis nas calotas esféricas e metaestáveis na região cilíndrica. Além disso, este resultado mostra que a configuração obtida é independente da forma com que o campo é variado.

Figura 4.13: Projeções XY+ e YZ- para orientação molecular na casca nemática esferocilíndrica, após um ciclo de variação abrupta do campo elétrico longitudinal aplicado: $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0 \rightarrow \frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10 \rightarrow \frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$. Note que as configurações obtidas são idênticas àquelas observadas com a variação gradual do campo.



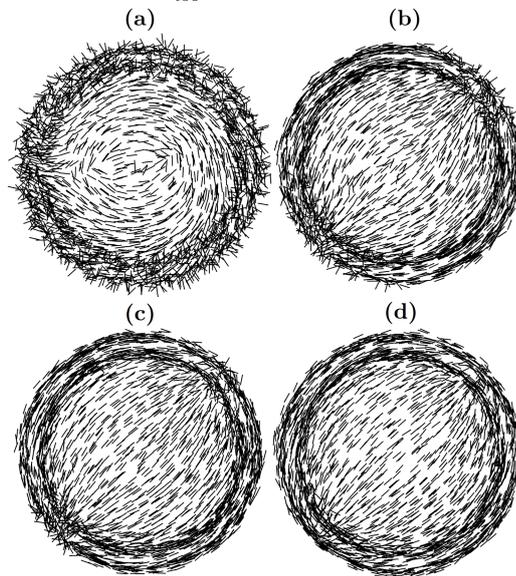
Fonte: Autora, 2017.

Campo Transversal

A partir de agora, vamos analisar o caso de um campo elétrico aplicado na direção transversal à casca esferocilíndrica. Na figura 4.14, é mostrada a projeção da orientação molecular no plano XY, com $z > 0$, para diferentes amplitudes do campo aplicado. A direção do campo aplicado faz um ângulo de 45° com o eixo x . Como podemos ver, quando a amplitude do campo é $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} < 2$, vemos que o vórtice na ordem orientacional é distorcido, de forma que a distância entre os defeitos aumenta. Para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2$, podemos notar que o campo transversal aplicado suprime os defeitos topológicos na calota esférica, com as moléculas líquido-cristalinas se orientando ao longo da direção definida pelo campo. Desta maneira, vemos que o campo elétrico tende a deslocar os defeitos topológicos das

calotas esféricas em direção à parte cilíndrica.

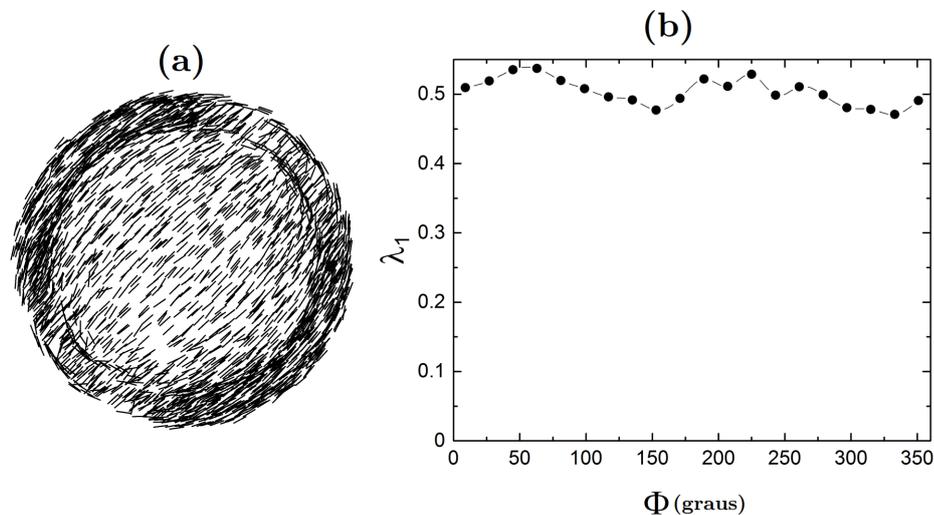
Figura 4.14: (a) Projeção XY+ da orientação molecular na presença de um campo elétrico transversal à casca esferocilíndrica: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$ e (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4$. O campo aplicado faz um ângulo de 45° com eixo x . Note que o vórtice na ordem orientacional da calota esférica é suprimido quando $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2$.



Fonte: Autora, 2017.

Com objetivo de caracterizar a ausência de defeitos topológicos sobre as calotas esféricas, a figura 4.15 apresenta a projeção da ordem orientacional no plano XY para $z > 0$ e a dependência azimutal do parâmetro de ordem λ_1 , com $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$.

Figura 4.15: (a) Projeção XY+ da orientação molecular na presença de um campo elétrico transversal, de amplitude $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \approx 8$. (b) Dependência do parâmetro de ordem λ_1 com o ângulo azimutal Φ para a região XY+.

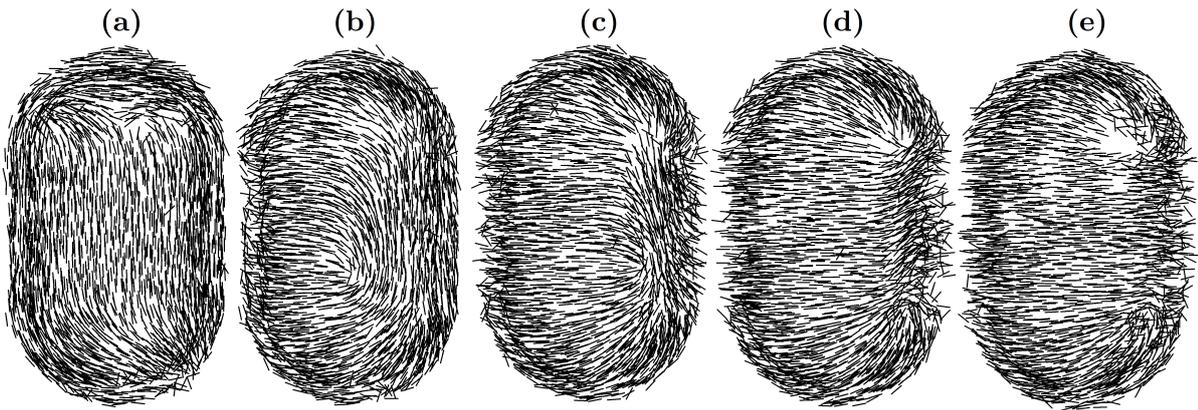


Fonte: Autora, 2017.

Para este valor de campo, a orientação molecular na calota esférica não apresenta a formação de defeitos, como mostra a figura 4.15a. Isto é corroborado pela dependência azimutal do parâmetro de ordem, que flutua em torno do valor máximo esperado $\lambda_{max} = 0.5$. O fato do parâmetro de ordem apresentar valores maiores que λ_{max} está associado a um baixo número de partículas existente em uma dada fatia da calota, de intervalo $\delta\Phi = 18^\circ$.

Agora vamos investigar como o campo elétrico transversal afeta a ordem orientacional na casca esferocilíndrica. Na figura 4.16, são apresentadas as projeções no plano XZ, com $y > 0$, para a ordem orientacional molecular na casca nemática esferocilíndrica, considerando diferentes amplitudes para o campo elétrico transversal. Para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} < 2$, vemos que o campo deforma a ordem orientacional na região cilíndrica da casca, de tal forma que modifica a posição dos pares de defeitos metaestáveis observados para um campo nulo. Quando $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2$, os defeitos metaestáveis são aniquilados de forma a satisfazer as condições de ancoramento superficial e da reorientação induzida pelo campo externo. Por outro lado, os defeitos estáveis, que originalmente se localizavam na calota esférica da casca, migram para as posições onde não é possível satisfazer simultaneamente o ancoramento planar induzido pela casca e o alinhamento imposto pelo campo transversal.

Figura 4.16: Projeção XZ+ conforme o campo elétrico cresce continuamente a partir da configuração de equilíbrio na ausência de campo. (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4$ e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$.

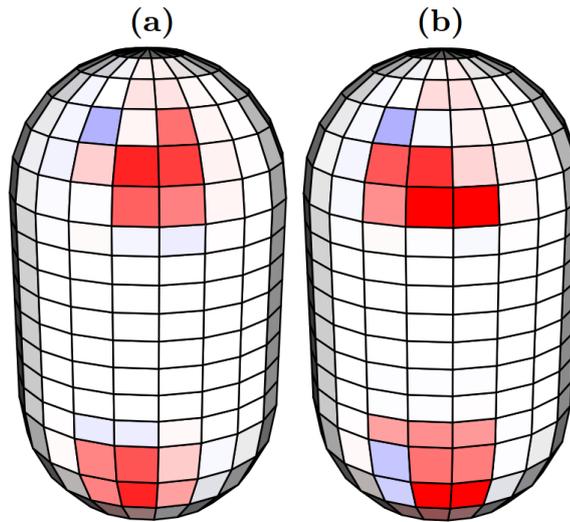


Fonte: Autora, 2017.

A migração dos defeitos estáveis induzida pelo campo transversal pode ser verificada a partir do mapeamento da carga topológica, mostrada na figura 4.17. Aqui, a amplitude do campo transversal foi dada por $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$, com a direção fazendo um ângulo de 45° com o eixo x . Em particular, é possível notar a existência de quatro defeitos de carga topológica

$m = +\frac{1}{2}$, situados na região onde há a mudança de curvatura da casca esferocilíndrica. Assim, verifica-se que a valência da casca é modificada de octavalente para tetravalente na presença de um campo elétrico transversal. Após a retirada do campo transversal, os defeitos estáveis de carga $m = +\frac{1}{2}$ retornam para o topo das calotas esféricas, enquanto os pares de defeitos $m = \pm\frac{1}{2}$ reaparecem em posições diferentes.

Figura 4.17: Mapeamento da carga topológica da casca vista de (a) $\Phi = 50^\circ$ e (b) $\Phi = 230^\circ$ mostrando quatro defeitos $+\frac{1}{2}$ para campo elétrico externo transversal forte ($\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \approx 8$).



Fonte: Autora, 2017.

4.2.3 Efeito do Ancoramento

Uma configuração de defeitos simples e interessante é obtida quando condições de contorno normais são impostas na casca nemática. As orientações das moléculas virtuais proporcionam um ancoramento homeotrópico ao escolher as seguintes constantes de interação entre as moléculas:

$$\epsilon_{aniso}(1,1) = \epsilon_{iso} \quad (4.19)$$

$$\epsilon_{aniso}(1,2) = +20\epsilon_{iso} \quad (4.20)$$

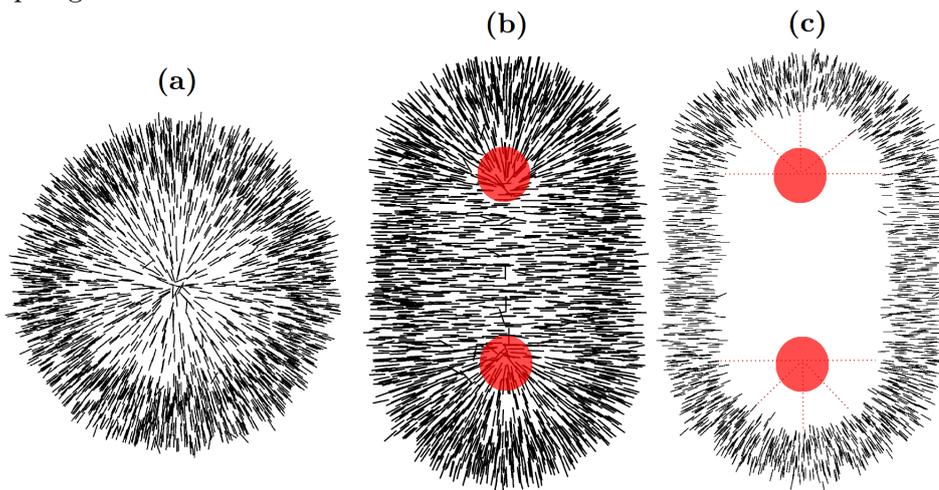
$$\epsilon_{aniso}(1,3) = +20\epsilon_{iso} \quad (4.21)$$

onde moléculas do tipo 1 são moléculas líquido-cristalinas, do tipo 2 são moléculas virtuais da casca externa e do tipo 3 são moléculas virtuais da casca interna.

Na figura 4.18, são mostradas as projeções das orientações moleculares nos planos

XY+ ($z > 0$) e YZ- ($x < 0$), assim como um corte longitudinal de uma casca esferocilíndrica com alinhamento homeotrópico. Mais uma vez, a crosta de simulação composta por 5265 moléculas tem um comprimento interno $L = 36\sigma$ e um raio interno $R = 10\sigma$, com espessura 2σ . Como podemos observar, as projeções das orientações moleculares indicam a existência de defeitos topológicos positivos, em uma configuração de puramente *splay*, como mostram as figuras 4.18a e 4.18b. Contudo, a seção longitudinal da casca mostra que os defeitos são virtuais, localizados nas posições correspondentes ao que seriam os centros das esferas formadas pelas calotas polares. Por conta da orientação homeotrópica imposta na parte cilíndrica da casca, esses dois defeitos virtuais estão conectados por uma linha virtual, que pode ser visualizada na projeção no plano YZ-, mostrada na figura 4.18b.

Figura 4.18: (a) Projeção XY+, região polar norte, (b) projeção YZ- e (c) seção longitudinal da casca nemática esferocilíndrica com alinhamento homeotrópico mostrando dois defeitos virtuais de carga topológica +1.



Fonte: Autora, 2017.

É importante ter em mente que os efeitos de um campo elétrico externo sobre uma casca com espessura 2σ são desprezíveis quando o ancoramento superficial induzido pelas moléculas virtuais é homeotrópico forte. De fato, os efeitos de campo externo serão apreciáveis apenas quando a espessura da casca for muito maior que σ .

4.3 Cascas em Forma de Haltere

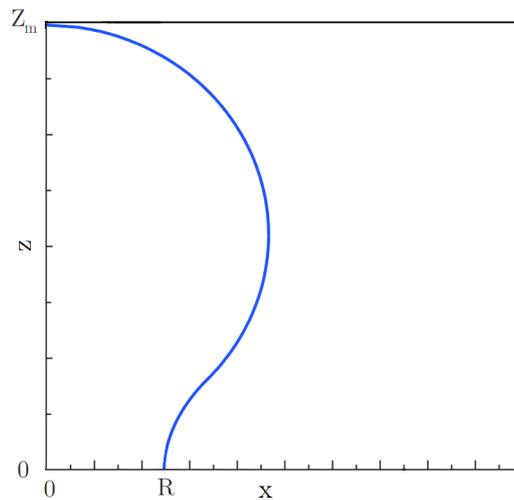
Como vimos na seção anterior, a mudança de curvatura na casca esferocilíndrica induz a formação de defeitos topológicos metaestáveis. Outros tipos de cascas anisotrópicas interessantes são aquelas contendo regiões com curvaturas positivas e negativas, apresentando

assim a forma de haltere (*dumbbell*). Este tipo de casca é obtida a partir de uma rotação de 2π em torno do eixo z da curva descrita por

$$\begin{aligned} x &= \cosh\left(\frac{z}{R}\right), & z < R\eta \\ x^2 &= R^2 \cosh^4\left(\frac{z}{R}\right) - (Z_m - \cosh^2 \eta - z)^2, & R\eta \leq z \leq Z_m \\ Z_m &= R\eta + e^\eta \cosh \eta \end{aligned} \quad (4.22)$$

onde R e η são parâmetros ajustáveis. A figura 4.19 mostra uma curva típica usada na construção de um haltere para $z > 0$, obtida a partir das equações 4.22. Os parâmetros que definem o raio mínimo R e a altura máxima Z_m estão representados na figura. Podemos ver que a curva possui intervalos com curvaturas negativas, para $z < R\eta$, e positivas, para $R\eta \leq z \leq Z_m$. Assim, a superfície obtida pela rotação de 2π desta curva em torno do eixo z também apresenta regiões com curvaturas negativas e positivas. O haltere é então obtido a partir da reflexão do sólido de revolução no plano XY .

Figura 4.19: Curva típica descrita pelas equações 4.22. Sua revolução em torno do eixo z gera uma superfície em forma de haltere com curvaturas negativas e positivas.



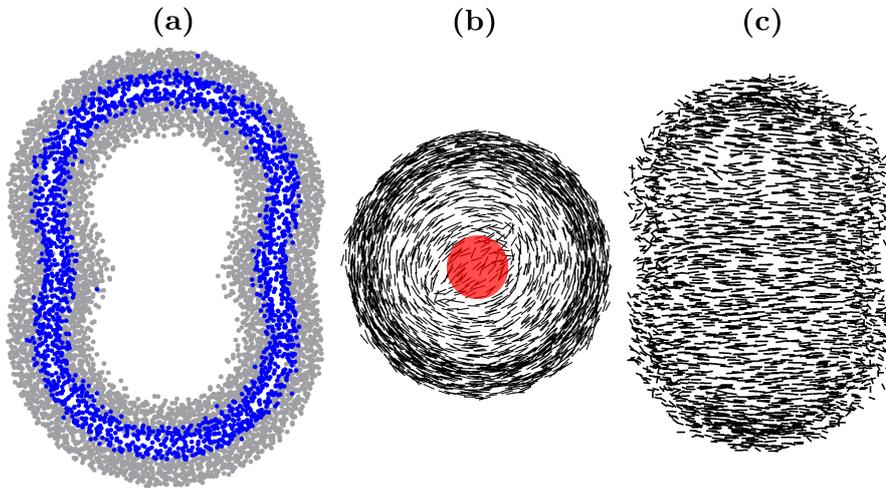
Fonte: Autora, 2017.

4.3.1 Configuração de Equilíbrio

Assim como no caso da casca esféricilíndrica, a casca em forma de haltere foi modelada a partir de uma distribuição aleatória de moléculas alongadas, representadas por spins não polares, que estão livre para transladar e rotacionar no espaço entre duas camadas em forma de haltere formadas por moléculas virtuais fixas. Mais uma vez, foi considerado um

conjunto de parâmetros de interação de forma que o ancoramento superficial fosse planar degenerado efetivo. A temperatura do sistema foi mantida em $T^* = k_B T / \epsilon_{iso} = 0,9$, bem abaixo da temperatura de transição nemática-isotrópica. Para a construção da casca esferocilíndrica, foram usados os parâmetros $R = 10\sigma$ e $\eta = 1,19945$ para gerar a parte interna da casca, com altura máxima $Z_m = 18\sigma$. A espessura da casca foi mantida em 2σ . A representação da casca é mostrada na figura 4.20.

Figura 4.20: (a) Representação da casca nemática em forma de haltere confinada entre duas camadas de moléculas virtuais. Os pontos azuis representam as moléculas líquido-cristalinas, enquanto os pontos em cinza correspondem às moléculas virtuais. (b) Configuração molecular para o estado de equilíbrio da casca em formato de haltere, na região polar norte. O defeito com carga topológica $+1$ (círculo vermelho) aparece próximo ao polo. (c) Projeção no plano YZ+ das configurações moleculares no equilíbrio para a casca nemática em formato de haltere.



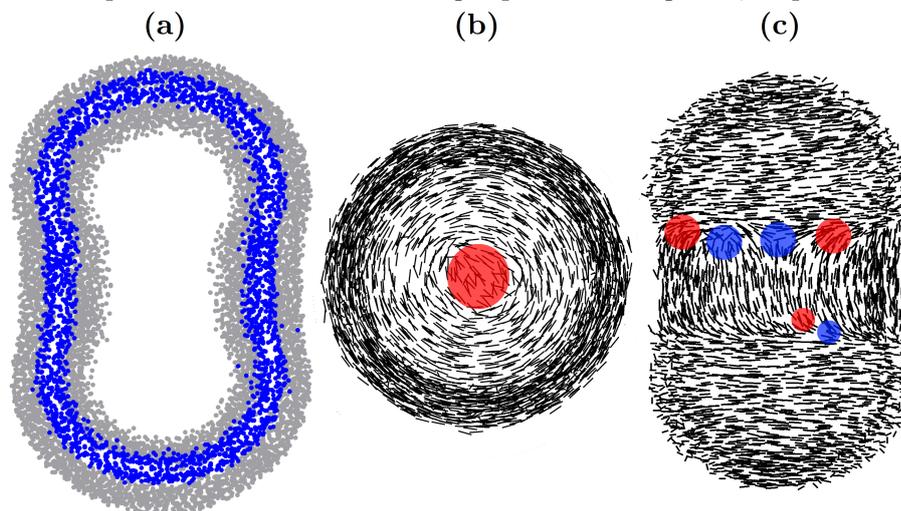
Fonte: Autora, 2017.

Na figura 4.20b, é mostrada a projeção no plano XY+ ($z > 0$) para a configuração de equilíbrio da orientação molecular na casca em formato de haltere. Como é possível observar, a orientação molecular apresenta uma configuração de puro *bend*, caracterizando assim um defeito topológico de carga $m = +1$ situado no polo do haltere. Esta configuração para a orientação molecular no polo do haltere é idêntica àquela observada em cascas elípticas fortemente prolatas, mostradas na seção 2.5.2. Já na parte lateral da casca, a orientação molecular é na direção dos paralelos, conforme mostra a figura 4.20c. Neste caso, não há a formação de defeitos metaestáveis ao longo da casca. Vale ressaltar que a orientação molecular ao longo dos paralelos é típica de cascas elipsóides fortemente oblatas. Desta forma, cascas nemáticas em formato de haltere são bivalentes, exibindo uma orientação molecular típica de cascas elipsóides prolatas na região dos polos e uma orientação molecular típica de cascas elipsóides oblatas na região lateral. Este comportamento dúbio pode

estar associado com o fato das superfícies que delimitam a casca apresentarem regiões com curvaturas Gaussianas de sinais opostos. Contudo, não há uma abordagem analítica rigorosa que confirme um campo vetorial confinado em uma superfície com mudança de sinal na sua curvatura tenda apresentar dois vórtices na região dos polos, com orientação ao longo dos paralelos.

A mudança na curvatura de positiva para nula nas cascas esferocilíndricas induz a formação de pares de defeitos topológicos metaestáveis com sinais opostos. Os resultados mostrados até aqui mostram que uma mudança no sinal da curvatura não possui o mesmo impacto para produzir centros de valência metaestáveis. Por outro lado, é importante determinar se uma mudança na curvatura de negativa para nula é também capaz de gerar defeitos metaestáveis. Com esse objetivo, realizamos simulações em cascas nemáticas em formato de haltere contendo uma região cilíndrica central, conforme mostrado na figura 4.21a. A altura da parte cilíndrica foi definida como sendo $h = 8\sigma$.

Figura 4.21: (a) Representação da casca nemática em forma de haltere contendo uma região cilíndrica central. Os pontos azuis representam as moléculas líquido-cristalinas, enquanto os pontos em cinza correspondem às moléculas virtuais. (b) Configuração molecular para o estado de equilíbrio da casca em formato de haltere, na região polar norte. O defeito com carga topológica $+1$ (círculo vermelho) aparece próximo ao polo. (c) Projeção no plano $YZ+$ das configurações moleculares no equilíbrio para a casca nemática em formato de haltere. Note o surgimento de múltiplos pares de defeitos onde a curvatura da casca muda de negativa para nula. Os círculos vermelhos e azuis representam defeitos com cargas positiva e negativa, respectivamente.



Fonte: Autora, 2017.

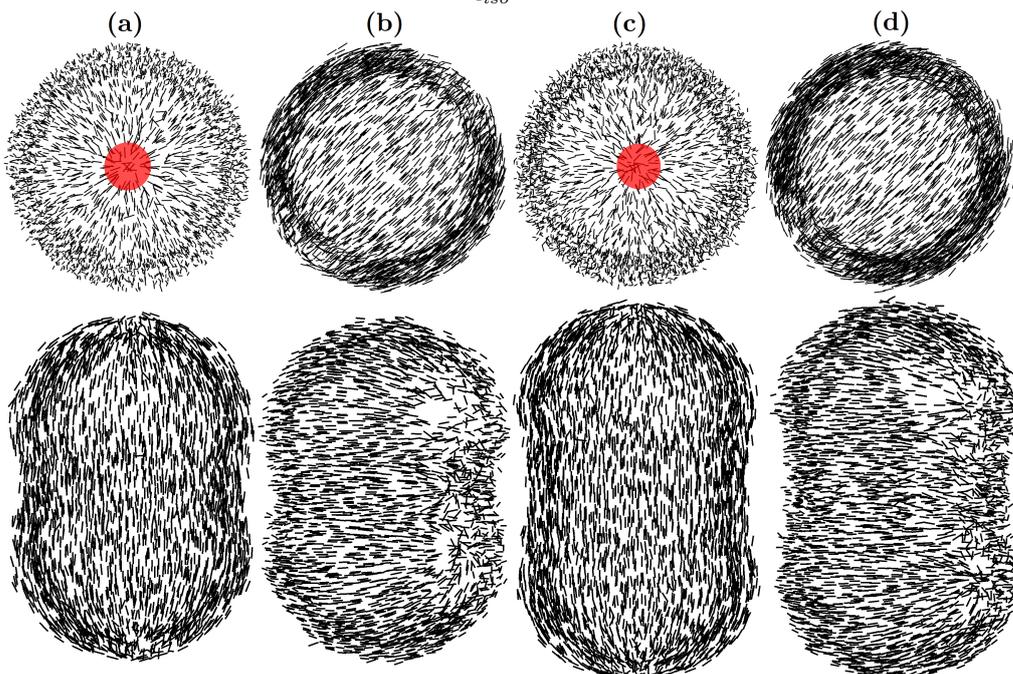
As configurações de equilíbrio para a orientação molecular projetadas nos planos $XY+$ ($z > 0$) e $YZ+$ ($x > 0$) são mostradas nas figuras 4.21b e 4.21c, respectivamente. Na região polar, observamos mais uma vez a configuração molecular em formato de vórtice, caracterizando um defeito topológico de carga $m = +1$. Contudo, um cenário completamente

distinto é observado na parte lateral da casca, onde é possível identificar a formação de múltiplos pares de defeitos metaestáveis na região em que curvatura muda de negativa para nula, como mostra a figura 4.21c. Mais especificamente, a região com curvatura nula apresenta um ordem orientacional ao longo dos meridianos, enquanto as regiões com curvatura negativa apresentam um ordem orientacional ao longo dos paralelos. Este resultado indica que a formação dos defeitos topológicos metaestáveis está ligada a existência de regiões com e sem curvatura nas casca, e não a mudança de sinal na curvatura.

4.3.2 Influência de Campo Elétrico

A influência de um campo elétrico externo forte na estrutura de defeitos das cascas em formato de haltere também foi investigada. Neste caso, foram consideradas cascas com as mesmas geometrias da seção anterior, com $R = 10\sigma$ e $\eta = 1,19945$. No caso da casca com a parte cilíndrica central, a altura da região central foi definida como sendo $h = 8\sigma$. Mais uma vez, a configuração de equilíbrio para campo nulo foi utilizada como configuração inicial para as simulações na presença de campo externo.

Figura 4.22: Projeções das configurações moleculares nos planos $XY+$ e $YZ+$ de uma casca nemática em formato de haltere na presença de uma campo elétrico (a) longitudinal e (b) transversal. Projeções das configurações moleculares nos planos $XY+$ e $YZ+$ de uma casca nemática em formato de haltere contendo uma parte cilíndrica central. Diferentes orientações do campo elétrico foram consideradas: (c) campo longitudinal e (d) campo transversal. Em todos os casos, a amplitude do campo elétrico aplicado foi $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10$.



Fonte: Autora, 2017.

Na figura 4.22, são apresentadas as configurações moleculares de equilíbrio para as cascas com e sem a região cilíndrica central, para os campos elétrico longitudinal e transversal. Em todos os casos, a amplitude do campo elétrico foi fixada em $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 10$. Em ambas as cascas, o comportamento é idêntico ao observado para cascas esferocilíndricas. Quando o campo elétrico é longitudinal, há mudança na configuração orientacional do tipo *bend* para uma configuração tipo *splay* nos polos, com um alinhamento meridional na parte lateral das cascas. Já para o campo elétrico transversal, há migração dos defeitos situados nos polos para a parte lateral das cascas, onde as condições impostas à ordem orientacional pelas superfícies e pelo campo externo não podem ser satisfeitas simultaneamente. No caso da casca contendo uma parte cilíndrica central, o campo elétrico aplicado tende a aniquilar os defeitos metaestáveis.

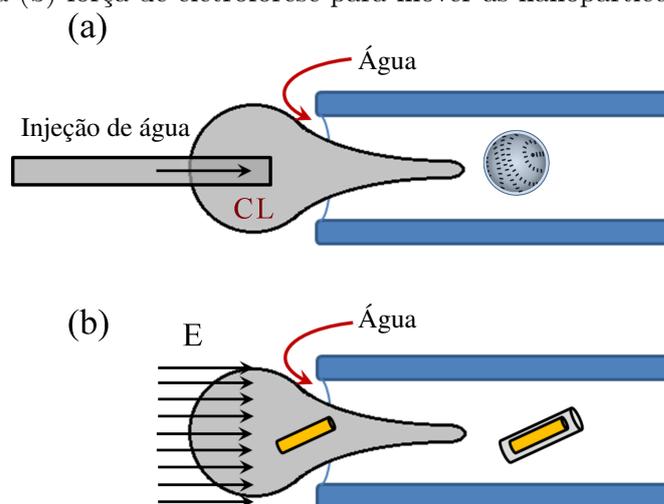
4.4 Considerações sobre a Utilização de Cascas Nemáticas

Como discutimos ao longo deste trabalho, as cascas líquido-cristalinas têm sido amplamente investigadas, com ênfase em amostras nemáticas confinadas na geometria esférica. A principal razão está associada ao fato de existir uma estratégia eficiente para produzir cascas nemáticas esféricas a partir de dupla emulsão usando um dispositivo microcapilar [57]. Em particular, este procedimento permite controlar as condições de contorno a partir da variação adequada da concentração de surfactante durante a produção da emulsão. Como consequência, a preparação experimental de cascas nemáticas esféricas possibilitou a geração de uma nova classe de sistemas auto-organizados, semelhante ao observado em partículas coloidais dispersas em amostras nemáticas [83]. No entanto, a natureza dipolar ou quadrupolar de defeitos topológicos na superfície de partículas coloidais é fixo, o que restringe a aplicação de sistemas coloidais para obter estruturas específicas para uma determinada aplicação. Este não é o caso das cascas nemáticas, uma vez que o número e a posição dos centros de valência podem ser razoavelmente controlados usando um campo elétrico externo [61]. Recentemente, uma nova estratégia foi criada para promover a montagem assistida de colóides nemáticos, que explora potenciais de armadilhagem proporcionados por pirâmides quadradas com dimensões comparáveis às dimensões coloidais [84]. Esta nova estratégia pode auxiliar na superação dos efeitos asso-

ciados às flutuações térmicas e movimentos aleatórios das partículas no fluido, permitindo a produção de arquiteturas coloidais complexas. Este pode ser um passo fundamental para a fabricação de estruturas cristalinas baseadas em cascas nemáticas esféricas.

Embora um cenário promissor seja observado para cascas nemáticas esféricas e suas aplicações, os esforços para a realização experimental de cascas com estruturas complexas ainda parecem ser muito limitados. Em particular, duas estruturas de cascas parecem ser viáveis, utilizando procedimentos bem estabelecidos usados na investigação de outros problemas envolvendo amostras líquido-cristalinas. O primeiro caso é a produção de cascas elipsoidais a partir de duplas emulsões baseadas em soluções de surfactantes ternárias ou quaternárias. De fato, soluções aquosas de compostos anfífilicos contendo um álcool de cadeia longa podem dar origem a micelas elipsoidais prolatas e oblatas que podem ser exploradas para produzir cascas elipsoidais [85]. Um exemplo proeminente de mistura ternária com tais características é constituída por laurato de potássio, decanol e água, que exibe três fases nemáticas distintas devido à formação de micelas com formas distintas [85]. Além disso, elipsóides alongados com extremidades pontiagudas têm sido observados em sistemas contendo sais orgânicos não anfífilicos [86]. Como resultado, a tarefa principal para a formação de casca elipsoidal a partir de misturas ternárias e quaternárias consiste em determinar se a produção de dupla emulsão é viável.

Figura 4.23: Representação esquemática de um dispositivo microcapilar que substitui a (a) injeção de fluido pela (b) força de eletroforese para mover as nanopartículas de ouro [87].



Fonte: Autora, 2016 [43].

O segundo caso corresponde à formação de casca esferocilíndrica utilizando nanopartículas que apresentam uma forma de bastão como a parede interna de cascas nemáticas

ou esméticas. Trabalhos recentes têm demonstrado a estabilidade de nanobastões de ouro em cristais líquidos nemáticos e esméticos [78, 88]. De fato, as condições de ancoramento planar ou homeotrópico podem ser induzidas na superfície dos nanobastões, dependendo das dimensões, da razão de aspecto e da funcionalização superficial das nanopartículas. A produção de cascas esferocilíndricas pode ser realizada usando um dispositivo microcapilar similar para duplas emulsões, substituindo o fluxo de injeção pela força de eletroforese como o mecanismo de propulsão dos nanobastões através de canais microfluídicos [87]. Neste caso, a força de eletroforese é usada para arrastar os nanobastões de dentro de uma gota nemática para a solução aquosa de um surfactante, como esquematicamente representado na figura 4.23. Neste caso, a produção de casca nemática esferocilíndrica a partir de nanopartículas de ouro pode abrir a possibilidade de uma casca líquido-cristalina com propriedades ópticas ajustáveis, devido à alta sensibilidade da ressonância plasmônica à amplitude de um campo elétrico externo [89]. Como consequência, tal casca nemática híbrida pode ser uma alternativa promissora para gerar sistemas auto-organizáveis com propriedades ópticas não lineares ajustáveis.

Os resultados obtidos neste capítulo mostram que cascas nemáticas nanoscópicas com formatos anisotrópicos apresentam uma rica fenomenologia associada à variação de curvatura, efeitos de superfície e efeitos de campo elétrico externo. No próximo capítulo, apresentaremos as conclusões finais do trabalho e as perspectivas para continuidade dos estudos sobre a formação de defeitos topológicos em amostras nemáticas confinadas neste tipo de geometria.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação de mestrado nos propomos a investigar a formação de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos confinados em cascas nanoscópicas através de simulações computacionais pelo método de Dinâmica Molecular. A motivação desse estudo se dá pela possibilidade de utilizar partículas coloidais cobertas por uma camada nemática com os defeitos topológicos agindo como centros para funcionalização química.

Diante desta perspectiva, é interessante investigar como a valência topológica dessas cascas pode ser ajustada ao variar diversas condições, sendo elas a geometria das partículas coloidais, o ancoramento imposto às superfícies e a aplicação de campos elétricos externos.

Inicialmente, estudamos a estrutura de defeitos em cascas esferocilíndricas nemáticas. Sob condições de ancoramento planar degenerado, foram identificados pares de carga topológica $+\frac{1}{2}$ nos polos das calotas esféricas. Além disso, identificamos a ocorrência de pares de defeitos metaestáveis de carga topológica $\pm\frac{1}{2}$ nas calotas esféricas das cascas esferocilíndricas, de forma que obtemos uma estrutura esferocilíndrica octavalente. Foi observado que o surgimento dos defeitos metaestáveis está ligado tanto à anisotropia da casca, como à presença de regiões com e sem curvatura.

Ainda para a casca esferocilíndrica com ancoramento planar degenerado, observamos que um campo elétrico longitudinal forte é capaz de remover os pares de carga topológica $\pm\frac{1}{2}$ e dar origem a uma fusão dos defeitos $+\frac{1}{2}$ em um único defeito $+1$. Nesse cenário, passamos a ter então uma estrutura esferocilíndrica bivalente com defeitos topológicos concentrados nos extremos da casca. Para um campo elétrico longitudinal fraco, obtivemos uma configuração intermediária entre àquelas na ausência e na presença de campo elétrico forte. Uma estrutura esferocilíndrica tetravalente surge com o desaparecimento apenas dos pares de defeitos $\pm\frac{1}{2}$. Os defeitos de carga $+\frac{1}{2}$ localizados nas regiões dos polos não são

suficientemente perturbados, sofrendo apenas uma leve atração entre si. Além disso, foi observado que um campo elétrico transversal é capaz de remover os defeitos polares de carga $+\frac{1}{2}$ e os pares de defeitos $\pm\frac{1}{2}$. No lugar destes, quatro defeitos de carga topológica $+\frac{1}{2}$ aparecem na região cilíndrica central da casca.

Em seguida, estudamos a estrutura de defeitos em cascas esferocilíndricas nemáticas sob condições de ancoramento homeotrópico. Para essa configuração, não foi observado nenhum defeito topológico entre as superfícies interna e externa da casca nemática. Todavia, as projeções das moléculas nemáticas em direção às bases das calotas esféricas indicam a existência de dois defeitos virtuais de carga topológica $+1$. Entre os defeitos virtuais, foi possível observar ainda uma linha de defeito ligando os dois domínios citados.

Estudamos ainda a estrutura de defeitos em cascas nemáticas em forma de haltere. Observamos que a existência de regiões com curvatura negativa proporciona estruturas de defeitos similares a cascas elipsóides mutualmente exclusivas, possuindo um alinhamento similar àquele observado para elipsóides oblatos e domínios de defeitos nas regiões polares similares àqueles observados para elipsóides prolatos. Em particular, cascas nemáticas em forma de haltere exibem um caráter bivalente, com existência de um defeito de carga $m = +1$ em cada um dos polos. Ou seja, este tipo de casca não apresenta a ocorrência de defeitos topológicos metaestáveis neste tipo de estrutura geométrica.

Foi investigado ainda como a inserção de uma parte cilíndrica na casca em formato de haltere afeta a distribuição de defeitos topológicos. Foi observado que a inserção da parte cilíndrica central induz o surgimento de múltiplos pares de defeitos metaestáveis nesta região. Mais especificamente, o alinhamento molecular para estas cascas demonstra duas regiões distintas: região central com alinhamento meridional e regiões esféricas com alinhamento ao longo dos paralelos. Dessa forma, é possível concluir que as regiões onde há mudança de curvatura nula para negativa ou positiva tendem a formar os defeitos topológicos metaestáveis. No que diz respeito aos efeitos de um campo elétrico, os resultados obtidos foram idênticos aos observados para uma casca esferocilíndrica.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a possibilidade de manipular os centros de valência de uma casca nemática, variando a geometria e/ou aplicando um campo elétrico externo. Este pode ser um passo importante para a produção de estruturas cristalinas tendo nanopartículas como bloco de construção de redes com propriedades específicas. Embora o trabalho tenha investigado vários aspectos relevantes sobre a formação de defeitos

em cascas nemáticas, há outros pontos que precisam ser melhor compreendidos, tais como o efeito da variação da espessura da casca na formação dos defeitos topológicos. Neste cenário, será possível investigar cascas com condições de contorno mistas e homeotrópicas com maiores detalhes.

REFERÊNCIAS

- [1] Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888).
- [2] Reinitzer, F. *Liquid Crystals* **5**, 7 (1989).
- [3] Lehmann, O. *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).
- [4] Vorländer, D. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **40**, 1970 (1907).
- [5] Vorländer, D. *Z. Phys. Chem.* **105**, 211 (1923).
- [6] Friedel, G. *Ann. Physique* **18**, 273 (1922).
- [7] Fredericks, V., Zolina, V. *Transactions of the Faraday Society* **29**, 919 (1933).
- [8] Oseen, C. W. *Fortschr. d. Chemie, Eucken, A., Ed* **20** (1929).
- [9] Zocher, H. *Transactions of the Faraday Society* **29**, 945 (1933).
- [10] Frank, F. C. *Discussions of the Faraday Society* **25**, 19 (1958).
- [11] Tsvetkov, V. N. *Acta Physicochim* **16**, 132-147 (1942).
- [12] Maier, W., Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 13**, 564 (1958).
- [13] Maier, W., Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 14**, 882 (1959).
- [14] Maier, W., Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 15**, 287 (1960).
- [15] Lehmann, O. *Flüssige Kristalle*, Leipzig (1904).
- [16] Dreyer, J. F. *3rd Int. Liquid Crystal Conf.* Berlin, Germany (1970).
- [17] Sheng, P. *Physical Review Letters* **37**, 1059 (1976).
- [18] Sheng, P. *Physical Review A* **26**, 1610 (1982).
- [19] Pieranski, P., Jerome, B. *Physical Review A* **40**, 317 (1989).

-
- [20] Jerome, B., Pieranski, P. *Europhysics Letters* **13**, 55 (1990).
- [21] Jerome, B., Bechhoefer, J., Bosseboeuf, A. et al. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **192**, 69 (1990).
- [22] Jerome, B. *Reports on Progress in Physics* **54**, 391 (1991).
- [23] Jerome, B., Shen, Y. R. *Physical Review E* **48**, 4556 (1993).
- [24] Nunes, A., da Gama, M. T. Agosto (2011).
- [25] Khoo, I. C. *Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, New Jersey (2007).
- [26] Schadt, M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **165**, 405 (1988).
- [27] Acharya, B. R., Baldwin, K. W., MacHarrie, R. A., Rogers, J. A. *Applied Physics Letters* **81**, 5243 (2003).
- [28] Castellano, J. A., Pasierb, E. F. *1969 International Electron Devices Meeting* **15**, 94 (1969).
- [29] Schmidtke, J., Stille, W., Finkelmann, H. *Physical Review Letters* **90**, 083902 (2003).
- [30] Ha, N. Y., Ohtsuka, Y., Jeonh, S. M., Nishimura, S., Suzaki, G., Takanishi, Y., Ishikawa, K., Takezoe, H. *Nature Mater* **7**, 43 (2008).
- [31] Andrienko, D. *Introduction to liquid crystals*. International Max Planck Research School, Bad Marienberg (2006).
- [32] de Oliveira, R., Lourenço, B. H. G., Jr., J. S., Andery, N. P., Jr., L. S. *Termômetro de Cristal Líquido Colestérico* Salvador, Brasil (2008).
- [33] Chuang, I., Durrer, R., Turok, N., Yurke, B. Cosmology in the laboratory: defect dynamics in liquid crystals. *Science* **251**, 1336-1342 (1991).
- [34] Khoo, I. C., Werner, D. H., Liang, X., Diaz, A., Weiner, B. *Optics Letters* **31** 2592-2594 (2006).

- [35] Gardner, D. F., Evans, J. S., Smalyukh, I. I. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **545** 3-21 (2011).
- [36] de Gennes, P. G., Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, 2^a edição (1993).
- [37] Takatoh, K., Hasegawa, M., Kodan, M., Itoh, N., Hasegawa, R., Sakamoto, M. *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Device*. Taylor Francis, New York, 1^a edição (2005).
- [38] Janning, J. L. *Applied Physics Letters* **21** (4), 173 (1972).
- [39] Singh, S. *Physics Reports* **324**, 107-269 (2000).
- [40] Fréedericks, V., Repiewa, A. *Z. Phys.* **42**, 532 (1927).
- [41] Kleman, M., Lavrentovich, O. *Soft matter physics: an introduction*. New York, Springer-Verlag (2003).
- [42] Blinov, L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. New York, Springer (2011).
- [43] Mirantsev, L. V., de Oliveira, E. J. L., de Oliveira, I. N., Lyra, M. L. *Liquid Crystal Reviews* **4** 35 (2016).
- [44] Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag (2003).
- [45] Kleman, M., Lavrentovich, O. *Topological point defects in nematic liquid crystals*. Philosophical Magazine, Taylor & Francis **86** (25-26), 4117-4137 (2006).
- [46] Mermin, N. D. *Physica B+C* **90** 1 (1977).
- [47] Volovik, G. E., Lavrentovich, O. D. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **85** 1997 (1983) [*Sov. Phys. - JETP* **58** 1159 (1983)].
- [48] Miyano, K. *Physical Review Letters* **43** 51 (1979).
- [49] Golemme, A., Zumer, S., Allender, D. W., Doane, J. W. *Physical Review Letters* **61** 1937 (1988).

- [50] Golemme, A., Zumer, S., Doane, J. W., Neubert, M. E. *Physical Review A* **37** 559 (1988).
- [51] Bellini, T., Clark, N. A., Schaefer, D. W. *Physical Review Letters* **74** 2740 (1995).
- [52] Crawford, G. P., Ondris-Crawford, R. J., Doane, J. W., Zumer, S. *Physical Review E* **53** 3647 (1996).
- [53] Cramer, Ch., Cramer, Th., Kremer, F., Stannarius, E. *The Journal of Chemical Physics* **106** 3730 (1997).
- [54] Fernández-Nieves, A., Vitelli, V., Utada, A. S., Link, D. R., Márquez, M., Nelson, D. R., Weitz, D. A. *Physical Review Letters* **99** 157801 (2007).
- [55] Drzaic, P. S. *Liquid crystal dispersions*. Singapore: World Scientific (1995).
- [56] Ondris-Crawford, R., Boyko, E. P., Wagner, B. G., Erdmann, J. H., Zumer, S., Doane, J. W. *Journal of Applied Physics* **69** 6380 (1991).
- [57] Lopez-Leon, T., Nieves, A. F. *Colloid and Polymer Science* **289** 345 (2011).
- [58] Nelson, D. *Nano Letters* **2** 1125 (2002).
- [59] fernandezlab.gatech.edu Disponível em: <http://fernandezlab.gatech.edu/research/Teresa/Teresavid.gif>. Acessado em 02 de março de 2017.
- [60] Vitelli, V., Nelson, D. *Physical Review E* **74** 021711 (2006).
- [61] Skacej, G., Zannoni, C. *Physical Review Letters* **100** 197802 (2008).
- [62] Bates, M. A., Skacej, G., Zannoni, C. *Soft Matter* **6** 655 (2010).
- [63] Kralj, S., Rosso, R., Virga, E. G. *Soft Matter* **7** 670 (2011).
- [64] Poincare, H. *J Math Pure Appl.* **2** 151 (1886).
- [65] Stoker, J. J. *Differential geometry*. Wiley Classics, New York (1989).
- [66] Hopf, H. *Differential geometry in the large*. Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [67] Vitelli, V., Turner, A. M. *Physical Review Letters* **93** 215301 (2004).

- [68] Jesenek, D., Kralj, S., Rosso, R., Virga, E. *Soft Matter* **11** 2434 (2015).
- [69] Allen, M. P. *Molecular Physics* **96** 1391-1397 (1999).
- [70] Andrienko, D., Germano, G., Allen, M. P. *Physical Review E* **62** 6688-6693 (2000).
- [71] Andrienko, D., Allen, M. P. *Physical Review E* **61** 504-510 (2000).
- [72] Hudson, S. D., Larson, R. G. *Physical Review Letters* **70** 2916-2919 (1993).
- [73] Alder, B. J., Wainwright, T. E. *Journal of Chemical Physics* **27** 1208 (1957).
- [74] Alder, B. J., Wainwright, T. E. *Journal of Chemical Physics* **31** 459 (1959).
- [75] Rahman, A. *Physical Review* **136**, A405 (1964).
- [76] Allen, M. P., Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, New York, 1ª edição (1989).
- [77] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. *Journal of Chemical Physics* **21**, 1087 (1953).
- [78] de Melo, P. B., Nunes, A. M., Omena, L., do Nascimento, S. M. S., da Silva, M. G. A., Meneghetti, M. R., de Oliveira, I. N. *Physical Review E* **92**, 042504 (2015).
- [79] da Silva, M. G. A., Meneghetti, M. R., Nowicki, A. D., Roucoux, A. *RSC Advances* **4**, 25875 (2014).
- [80] Pereira, M. S. S., Canabarro, A. A., de Oliveira, I. N., Lyra, M. L., Mirantsev, L. V. *The European Physical Journal E* **31**, 81 (2010).
- [81] de Oliveira, E. J. L., de Oliveira, I. N., Lyra, M. L., Mirantsev, L. V. *Physical Review E* **93** 012703 (2016).
- [82] Mirantsev, L. V., Sonnet, A. M., Virga, E. G. *Physical Review E* **86**, 020703(R) (2012).
- [83] Musevic, I., Skarabot, M., Tkalec, U., Ravnik, M., Zumer, S. *Science* **313**, 954 (2008).
- [84] Silvestre, N. M., Liu, Q., Senyuk, B., Smalyukh, I. I., Tasinkevych, M. *Physical Review Letters* **112**, 225501 (2014).

- [85] Figueiredo Neto, A. M., Salinas, S. *The physics of lyotropic liquid crystals*. Oxford University Press, New York (2005).
- [86] Varghese, N., Shetye, G. S., Bandyopadhyay, D., Gobalasingham, N., Seo, J. A., Wang, J.-H., Theiler, B., Luk, Y.-Y. *Langmuir* **28**, 10797 (2012).
- [87] Liu, H., Bau, H. H., Hu, H. H., *Langmuir* **20**, 2628 (2004).
- [88] Senyuk, B., Glugla, D., Smalyukh, I. I. *Physical Review E* **88**, 062507 (2013).
- [89] Müller, J., Sönnichsen, C., von Poschinger, H., von Plessen, G., Klar, T. A., Feldmann, J. *Applied Physics Letters* **81**, 171 (2002).

Valência Topológica Ajustável em Cascas

Nemáticas em Partículas Coloidais

Esferocilíndricas

Tunable topological valence in nematic shells on spherocylindrical colloidal particles

E. J. L. de Oliveira,¹ I. N. de Oliveira,¹ M. L. Lyra,¹ and L. V. Mirantsev^{1,2}

¹*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió-Alagoas, Brazil*

²*Institute for Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

(Received 5 October 2015; published 11 January 2016)

We perform molecular dynamics simulations of the orientational ordering on nematic shells delimited by spherocylindrical nanoscopic colloidal particles. We show that under conditions of degenerate planar anchoring, the equilibrium director field structure in these shells exhibits pairs of $+1/2$ topological defects at the poles of spherical cups in the absence of an external electric field. In addition, a certain number of pairs of $\pm 1/2$ defects occurs on the spherical cups far from the poles, thus resulting in a total of eight valence spots. A strong field applied along the main spherocylindrical axis removes the $\pm 1/2$ defect pairs while it coalesces the polar ones into a single $+1$ topological defect. A strong transverse field destroys all defects on the spherical cups but generates four $+1/2$ defects in the cylindrical part. Therefore, an external field can be used to control the number of valence centers in spherocylindrical nematic shells, thus unveiling their capability of acting as multivalent building blocks for nanophotonic devices.

DOI: [10.1103/PhysRevE.93.012703](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.012703)

I. INTRODUCTION

The emergence of topological defects in liquid crystals confined in curved geometries has attracted a remarkable interest over the past decade, due to the possibility of exploring them as an efficient mechanism to obtain self-organized colloidal structures [1–11]. Nematic liquid crystal (NLC) shells may constitute a feasible alternative to the designing of building blocks for possible micro- and nanoscopic devices on the basis of new metamaterials [1], where atoms are replaced by colloids [2–4]. In these building blocks, local frustrations in the orientation order behave as attractor sites for polymeric ligands [5,6], enabling that an effective interaction may take place among colloids surrounded by thin nematic shells. Such an effective interaction is determined by the number of topological defects, which depends on the shape and anchoring conditions imposed by colloidal particles [12–14]. The number of topological defects defines the valency of colloids enclosed by the shells [13,15,16], that can be suitably changed from the adjustment of geometric and anchoring conditions in order to obtain self-organized colloidal architectures required by photonic applications [13,17]. Nematic shells on spherical colloids with degenerate planar anchoring conditions tend to exhibit four $+1/2$ defects located at the vertices of a regular tetrahedron [7–10], giving rise to tetravalent spherical colloids. However, a bivalent behavior may emerge in elongated enough ellipsoidal colloidal particles under the same anchoring conditions, with the nematic ordering presenting only two $+1$ topological defects located at the poles of the colloid [18]. Further, it has been also shown that the valence of spherical colloids can be modified by sufficiently strong external fields [15,19], reflecting the interplay between geometric constraints and the field-induced nematic reorientation.

Although nematic shells presenting a spherical geometry with degenerated planar boundary conditions have been widely investigated, only a few works have been devoted to the analysis of the effect of local frustration of the orientation order in more complex configurations [19–22]. Recently, the effects associated with heterogeneous boundary conditions have been theoretically studied in spherical nematic shells

[20]. It was considered a configuration where NLC molecules are under a degenerate planar anchoring condition except those in a very narrow belt along the equator line that are oriented along the local meridian. Molecular dynamics (MD) simulations revealed that spherical colloids presenting such boundary anchoring conditions may exhibit distinct even valencies, depending on the number of metastable defect pairs. However, the experimental realization of spherical particles exhibiting a nondegenerated anchoring condition only along one particular equatorial line seems to be quite challenging. A similar breaking of symmetry may be achieved by considering a nematic shell involving spherocylindrical colloids with common degenerate planar anchoring conditions. Recent works have studied nematic ordering around gold spherocylindrical nanorods presenting a planar surface anchoring [23,24], where liquid crystal molecules naturally orient along the meridians in the central cylindrical part.

Envisaging the development of new photonic devices based on soft materials, a detailed description of the defect distribution in nematic spherocylindrical shells constitutes a fundamental step towards the design of new colloidal systems with tunable valence centers. In this work, we present MD simulation results of the director field and defect structures in nematic shells on spherocylindrical nanoscopic colloidal particles under conditions of degenerate planar anchoring. These simulations unveil that a pair $+1/2$ topological defects occurs at each pole of spherical cups, while a certain number of pairs of $+1/2$ and $-1/2$ defects also appears close to the edge of the spherical cups. Further, we show that such multivalent behavior can be suitably adjusted by applying a strong external field, depending on the relative direction of the external field and the long axis of the spherocylinder. We provide a detailed description of the main mechanisms behind the emergence of a multivalent behavior in such systems, analyzing their potential as building blocks for tunable self-assembly structures.

II. MODEL AND DETAILS OF MD SIMULATIONS

In our MD simulations, the NLC shells are spherocylindrical crusts of LC molecules free to translate and rotate

in the space confined between two spherocylindrical solid layers consisting of fixed ghost molecules, which provide an effective degenerate planar anchoring. The interaction between LC molecules is described by the model pair potential $V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$ composed of two parts, namely, the isotropic Lennard-Jones potential $V_{\text{iso}}(r_{ij})$ and an anisotropic Maier-Saupe-like one $V_{\text{aniso}}(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$ [20,25]. These potentials are given, respectively, by

$$V_{\text{iso}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{\text{iso}}[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6], \quad (1)$$

and

$$V_{\text{aniso}}(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j) = -\varepsilon_{\text{aniso}}\left[\frac{3}{2}(\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)^2 - \frac{1}{2}\right](\sigma/r_{ij})^6, \quad (2)$$

where r_{ij} is the distance between the centers of mass of the interacting molecules, \vec{e}_i is the unit molecular spin which defines the orientation of the i th NLC molecule, σ is the characteristic range of the interaction (of the order of the molecular size), and ε_{iso} and $\varepsilon_{\text{aniso}}$ are the isotropic and anisotropic interaction constants, respectively. For $\varepsilon_{\text{aniso}} > 0$, the potential V_{aniso} favors the alignment of molecular spins along the same direction, whereas for $\varepsilon_{\text{aniso}} < 0$, V_{aniso} favors the alignment of molecular spins at right angles to each other. For the interactions between NLC molecules, we set $\varepsilon_{\text{aniso}} = \varepsilon_{\text{iso}} > 0$, whereas for the interactions between NLC molecules and the ghost ones, which are also described by the potentials (1) and (2), we set $\varepsilon_{\text{aniso}} = -20\varepsilon_{\text{iso}} < 0$ (with the same value of ε_{iso}). This choice of the interaction constants corresponds to the boundary conditions of the strong degenerate planar anchoring. If the NLC shell under consideration is placed into a uniform electric field \vec{E} , we must add the term

$$\Delta V(\vec{E}, \vec{e}_i) = -\frac{1}{2}\alpha_{\perp}\vec{E}^2 - \frac{1}{2}\Delta\alpha(\vec{E} \cdot \vec{e}_i)^2 \quad (3)$$

to the potential $V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$. The i th molecule will experience an additional torque

$$\vec{\tau}_i^{(E)} = \Delta\alpha(\vec{e}_i \cdot \vec{E})(\vec{e}_i \times \vec{E}). \quad (4)$$

Here, $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ is the molecular polarizability anisotropy, where α_{\parallel} and α_{\perp} are the molecular polarizabilities parallel and perpendicular to the long molecular axis, respectively.

For the NLC shells considered in our MD simulations, the simulation crust containing 5 265 molecules has an inner length $L = 36\sigma$ and an inner radius $R = 10\sigma$, with a thickness 2σ . Adjacent layers with fixed ghost molecules (5 332 inside and 10 972 outside) both have thickness 3σ which is equal to the interaction cutoff length [26] used in our simulations. A schematic representation of the longitudinal section of the nematic shell is presented in Fig. 1(a). The centers of mass of the ghost molecules were fixed in random positions with their spins normally aligned to the bounding surface. This makes NLC molecules prefer to lie with their spins on the local tangent plane. The equilibrium ordering in the nematic shell is mainly determined by the nature of surface anchoring in the inner and outer bounding surfaces, as well as by the shell geometry. The eventual mobility of ghost particles has no significant impact on the equilibrium distribution of the nematic ordering. Disregarding the ghost particles' mobility, the computational time is substantially reduced without compromising the major characteristics of the

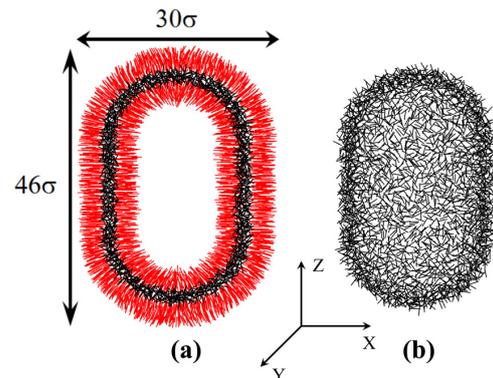


FIG. 1. (a) A longitudinal section of the spherocylindrical shell of NLC molecules [black (dark) rods], bounded by inner and outer layers of ghost molecules [red (light) rods]. The simulation crust presents an inner length $L = 36\sigma$ and an inner radius $R = 10\sigma$, with a thickness 2σ . Bounding layers of fixed ghost molecules each have thickness 3σ . (b) The XZ projection of the initial configuration of the NLC shell under consideration.

equilibrium configuration of the nematic shell. Simulations were performed at constant shell volume. We used as the reduced temperature $T^* = k_B T / \varepsilon_{\text{iso}} = 0.9$ [20]. Here, T is the absolute temperature of the system. This value of T^* is well below the dimensionless nematic-to-isotropic transition temperature in bulk, $T_{NI}^* = 1.05$ [25]. All simulations were started both from random distributions of the molecular centers of mass and spins, as shown in Fig. 1(b). At each time step, the equations of motion of classical particle dynamics for NLC molecules were solved numerically by the leap-frog integrator [26], and the temperature of the system was kept constant by appropriately rescaling both translational and rotational velocities of the particles.

In order to describe the orientational order in the NLC shell, its surface was separated into sufficiently small axially symmetric cells. We used a cylindrical coordinate system, and these cells were defined by certain intervals of coordinate z along the long spherocylinder axis and azimuthal angle Φ . The orientational order parameter λ_k and the average director orientation were calculated for each cell on all steps of the simulation process. For the k th cell, we introduced a local coordinate frame with orthogonal unit vectors \vec{l}_{1k} , \vec{l}_{2k} , tangential to the middle meridian and parallel crossing the cell, respectively, and \vec{l}_{3k} aligned along the normal to the cell surface. Then, in this local coordinate frame we calculated and diagonalized the traceless tensor order parameter $\hat{Q}^{(k)}$ defined as [18]

$$\hat{Q}_{\alpha\beta}^{(k)} = \left(\frac{1}{N_k}\right) \sum_i \left[e_{i\alpha} e_{i\beta} - \frac{1}{2}(\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 3}) \right], \quad (5)$$

where the sum is extended over all N_k molecules within the k th cell, $e_{i\alpha}$ is the α th component of the unit vector \vec{e}_i in the local coordinate frame for this cell. The largest eigenvalue λ_1 of $\hat{Q}^{(k)}$ was identified as the orientational order parameter for the k th cell. One can notice that under the condition of the degenerate planar anchoring used in our simulations, $Q_{33}^{(k)} = 0$ and, therefore, λ_1 may assume a maximum value of $1/2$. These eigenvalues

were also used in calculations of the polar angle θ_k and the azimuthal angle ϕ_k which define the orientation of the nematic director \vec{n}_k with respect to the local normal and meridian for each cell. Once the equilibrium state of the system was achieved, the simulations were run for 50 000 time steps (one time step is equal to 0.001 in dimensionless MD units that is equivalent to $\sim 2.4 \times 10^{-14}$ s) to obtain λ_1 , θ_k , and ϕ_k averaged over this period. Thus, we were able to determine the time averaged orientational order parameter λ_1 and the time averaged orientational angles θ_k and ϕ_k for each cell of our NLC shell. Such NLC shells can be considered as very thin, and, hence, do not present disclination lines connecting the two shell surfaces. According to the mesoscopic description of the nematic shells [18], in an equilibrium state, well orientationally ordered cells of the shell should have the order parameter λ_1 close to its maximum possible value 0.5. However, if in some cells, this order parameter demonstrates well pronounced minima, such minima signal defects in the director field structure. To verify such possible defective cells, we must estimate the topological charges corresponding to these cells. The topological charge m_k^* of the k th cell can be approximately estimated as [22,27]

$$m_k^* \approx (1/4\pi) \sum_i \frac{\mathcal{Q}_{11}^{(i)} \mathcal{Q}_{12}^{(i+1)} - \mathcal{Q}_{11}^{(i+1)} \mathcal{Q}_{12}^{(i)}}{[\mathcal{Q}_{11}^{(i)}]^2 + [\mathcal{Q}_{12}^{(i)}]^2}, \quad (6)$$

where the sum is performed counterclockwise over the cells surrounding the k th one.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2(a) illustrates the corresponding equilibrium molecular alignment for our spherocylindrical NLC shell seen from above the north pole. One can see a vortex structure with two defective domains marked by red (light) circular spots. Further, the YZ projection of an equilibrium MD configuration shows that molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell exhibits two pairs of extra defects located close to the edge of the spherical cups, as presented in Fig. 2(b). The presence of such defective domains can be analyzed in terms of the spatial dependence of the orientational order parameter λ_1 . For the north polar region ($z = 19\sigma$), the defective domains reflect the dependence of λ_1 on the azimuthal angle Φ , as shown in Fig. 2(c). This dependence demonstrates two minima, and their positions coincide with those of the defective domains in Fig. 2(a). Unfortunately, Eq. (6) is not applicable to an individual polar defective domain, and we can not estimate its topological charge by means of this equation. The point is that the polar defective domains are very close to each other, and there is an intersection of corresponding surrounding cells. However, using Eq. (6) we can determine the total topological charge of these two domains performing the sum in this equation over all cells surrounding the north polar region (with $z_i = 17\sigma$). As a result we obtain the topological charge very close to +1. Hence, one can conclude that each of the defective domains shown in Fig. 2(a) has a topological charge equal to +1/2. The similar picture, namely, the vortex structure with two defective domains is also present in the south pole of the spherocylindrical shell, and the total topological charge of these domains is also very close to +1. Concerning the two pairs of extra defects located close to the edge of the spherical

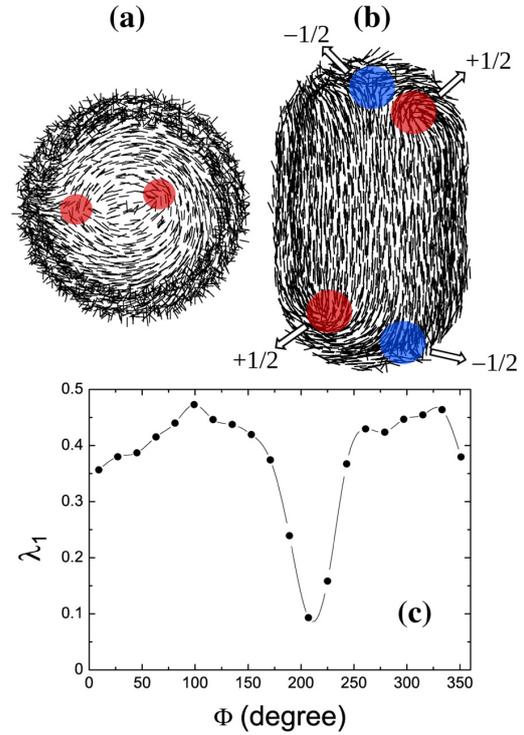


FIG. 2. (a) The equilibrium molecular alignment seen from above the north pole for the spherocylindrical NLC shell in the absence of an external field. Two defective domains with topological charge +1/2 appearing near the pole are marked by red (light) circular spots. (b) The YZ projection of an equilibrium molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell in the absence of an external field. The +1/2 and -1/2 defects appearing in the spherical cups but far from the poles are marked by red and blue circular spots, respectively. (c) The dependence of the orientational order parameter λ_1 on the azimuthal angle Φ for the north polar region of the spherocylindrical NLC shell. The positions of minima of λ_1 correspond to the angular positions of the defects shown in Fig. 1(a).

cups, these defects are disposed sufficiently far from each other so that their topological charges can be estimated separately by means of Eq. (6). These estimates give $m^* = \pm 0.44$ for the defects located on the south cup of the spherocylindrical NLC shell, and $m^* = -0.5$ and $+0.36$ for the analogous defects located on the north cup. Taking into account that Eq. (6) is only an approximate version of relations rigorously obtained in the framework of the continuous Landau-de Gennes approach [22,27], these values suggest that really they correspond to two pairs of $\pm 1/2$ topological defects. Thus, such a spherocylindrical NLC shell can be considered as having eight possible hot spots or, equivalently, as an octavalent system.

We have also investigated the influence of an external uniform electric field on the defect structure on the spherocylindrical NLC shell. Here, we describe the regime of strong fields. We considered two cases, namely, when the external field \vec{E} is aligned parallel to the long spherocylinder axis, and when \vec{E} is perpendicular to this axis. In the first case, when the

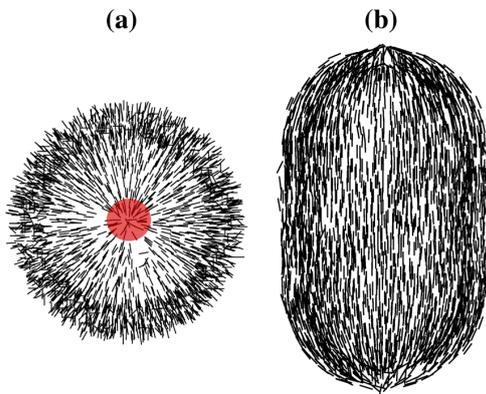


FIG. 3. (a) The top view of the north pole and (b) the YZ projection of the spherocylindrical NLC shell under a very strong electric field $[(\Delta\alpha E^2)/\varepsilon_{\text{iso}} \approx 10]$ aligned parallel to the long spherocylinder axis. The single defective domain with topological charge $+1$ is marked by the red (light) circular spot.

ratio $(\Delta\alpha E^2)/\varepsilon_{\text{iso}} \approx 2$, we have meridional molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell with the molecules disposed on the lateral part of the shell being oriented along meridians. For such a ratio, we estimate $E \approx 4.5 \times 10^4$ V/cm by using typical parameters of nematic liquid crystals, with $T_{NI} = 313$ K and $\Delta\alpha = 4 \times 10^{-23}$ cm³ [28]. Also, the pairs of $\pm 1/2$ topological defects disappear. Simultaneously, though the polar $+1/2$ defects become closer to each other, they still can be considered as separate defects. Thus, our initially octavalent system transforms to the tetravalent one.

Finally, when the external field is very strong $[(\Delta\alpha E^2)/\varepsilon_{\text{iso}} \approx 10]$, the polar $+1/2$ defects merge with each other and form the single $+1$ defect shown in Fig. 3(a). So, under the action of such a very strong electric field, the initially octavalent NLC shell transforms into a bivalent one. After switching off the field, the $+1$ single defects in the polar regions of the spherocylindrical NLC shell splits up again into pairs of $+1/2$ defects disposed at the poles before the switching on the field, although their new positions may be slightly different from the previous ones. It means that the defects disposed at the poles of the spherocylindrical NLC shell are stable: they can merge under the action of an external field but they relax to the previous state upon switching off the field. As for the pairs of $\pm 1/2$ defects, they also can appear again after switching off the external field. However, our simulations show that both their positions and their number may not be necessarily conserved. For example, the equilibrium molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell after switching off the external field may exhibit only one $\pm 1/2$ defect pair disposed on the north spherical cup whereas the analogous pair does not appear on its south spherical cup. This result suggests that the $\pm 1/2$ defect pairs are not stable but rather metastable states. A similar result has been reported in nematic liquid crystals confined in a spherical shell presenting a nondegenerated anchoring condition only along one particular equatorial line [20], where defect stability against the randomization of the molecular orientation in their closest vicinities allowed the authors to classify them as “deeply” metastable states. It should be noted that the appearance of $\pm 1/2$ defect pairs

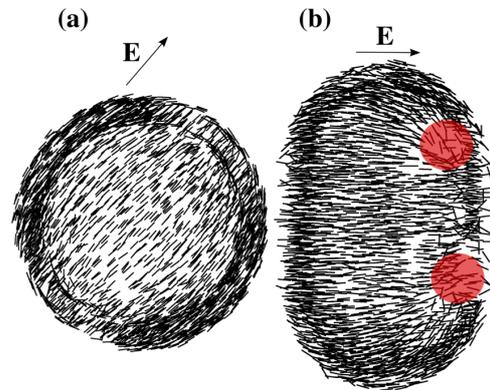


FIG. 4. (a) The top view of the north pole and (b) the YZ projection of the spherocylindrical NLC shell under a very strong electric field $[(\Delta\alpha E^2)/\varepsilon_{\text{iso}} \approx 10]$ aligned perpendicular to the long spherocylinder axis, being diagonal to the XY plane (arrows). One can note a pair of $+1/2$ defects. A second pair is hidden on the opposite side.

is not necessary once the presence of only stable defects is sufficient to satisfy the topological Poincaré constraint. As a consequence, configurations without metastable defects may be feasible. However, we never observed such purely stable defect configurations in our MD simulations. Previous works have related the appearance of unbinding pairs of defects to the coupling between local curvature and orientation order, with the confinement curvature acting as an external potential for defects [29–31]. In particular, the emergence of metastable pairs of topological defects has been attributed to a nonuniform shell curvature [31]. In the spherocylindrical shell, we have the coexistence of regions presenting strictly positive (spherical cups) and null (along the main direction of the central cylindrical part) Gaussian curvatures which may give rise to unbinding $\pm 1/2$ pairs of defects. Due to the high energy cost to overcome the two neighboring domain boundaries through the pair annihilation [31], configurations presenting such unbinding $\pm 1/2$ pairs of defects may be considered as deeply metastable.

In the second case, when the same very strong external electric field \vec{E} is perpendicular to the long spherocylinder axis, both the pairs of $\pm 1/2$ defects and the pairs of $+1/2$ polar defects on the spherical cups disappear, as shown in Fig. 4(a). Instead of them, four $+1/2$ defects emerge on the cylindrical part of the spherocylindrical NLC shell, as exhibited in Fig. 4(b). Thus, the octavalent state transforms into a tetravalent one. After switching off the field, the stable polar pairs of $+1/2$ defects reappear. The pairs $\pm 1/2$ defects can also appear, but, as in the first case, their positions and their number may not be necessarily conserved. Finally, it should be stressed that qualitatively similar results were obtained for the spherocylindrical NLC shell with the same spherical cups but with a shorter cylindrical part of length 2σ .

IV. CONCLUSION

In conclusion, we investigated the equilibrium defect structures on nanoscopic spherocylindrical NLC shells. Under conditions of a degenerate planar anchoring, these structures

exhibit pairs of $+1/2$ topological defects at the poles of the spherical cups. Further, a certain number of pairs of $\pm 1/2$ defects can also occur on the spherical cups of spherocylindrical shells. It has been revealed that an external longitudinal field can remove the pairs of $\pm 1/2$ defects and give rise to a merging of the $+1/2$ polar defects to a single $+1$ one. An external transversal field can remove the polar defects and the pairs of $\pm 1/2$ defects. Instead of them, four $+1/2$ defects appear on the cylindrical part of the shell. A systematic study of the defect tunability by varying parametrically the electric field would be in order to identify the characteristic fields at which these distinct structures of topological defects become stable, as well as to bring further understanding to the nature of the metastable dipole defects. However, such study will require a substantially larger computational work, particularly due to the slow relaxation in the vicinity of the characteristic fields. We hope the present results will stimulate additional efforts along

this direction. Considering that the status of the experiments is nowadays in a position to probe the effects of the colloids valence on the formation of self-organized structures [4,10,32], the proposal of new procedures to generate and manipulate valence centers are of fundamental importance. Within the above scenario, the present paper shows that spherocylindrical nematic shells can be considered as potential multivalent building blocks for nanophotonic devices with a tunable number of valence centers.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), and FAPEAL (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Alagoas).

-
- [1] D. R. Nelson, *Nano Lett.* **2**, 1125 (2002).
 - [2] G. A. De Vries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch, and F. Stellacci, *Science* **315**, 358 (2007).
 - [3] S. C. Glotzer and M. J. Solomon, *Nat. Mater.* **6**, 557 (2007).
 - [4] B. Senyuk, Q. Liu, S. He, R. D. Kamien, R. B. Kusner, T. C. Lubensky, and I. I. Smalyukh, *Nature (London)* **493**, 200 (2013).
 - [5] E. C. Nelson and P. V. Braun, *Science* **318**, 924 (2007).
 - [6] Zhang, A. S. Keys, T. Chen, and S. C. Glotzer, *Langmuir* **21**, 11547 (2005).
 - [7] M. A. Bates, *J. Chem. Phys.* **128**, 104707 (2008).
 - [8] H. Shin, M. J. Bowick, and X. Xing, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037802 (2008).
 - [9] T. Lopez-Leon, A. Fernandez-Nieves, M. Nobili, and C. Blanc, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 247802 (2011).
 - [10] T. Lopez-Leon, V. Koning, K. B. S. Devaiah, V. Vitelli, and A. Fernandez-Nieves, *Nat. Phys.* **7**, 391 (2011).
 - [11] A. L. Rodarte, B. H. Cao, H. Panesar, R. J. Pandolfi, M. Quint, L. Edwards, S. Ghosh, J. E. Hein, and L. S. Hirst, *Soft Matter* **11**, 1701 (2015).
 - [12] V. Vitelli and D. R. Nelson, *Phys. Rev. E* **74**, 021711 (2006).
 - [13] J. P. F. Largewall and G. Scalia, *Curr. Appl. Phys.* **12**, 1387 (2012).
 - [14] T. Lopez-Leon and A. Fernandez-Nieves, *Colloid Polym. Sci.* **289**, 345 (2011).
 - [15] G. Skačej and C. Zannoni, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 197802 (2008).
 - [16] H.-L. Liang, J. H. Noh, R. Zentel, P. Rudquist, and J. P. F. Largewall, *Philos. Trans. R. Soc., A* **371**, 20120258 (2013).
 - [17] S. S. Lee, B. Kim, S. K. Kim, J. C. Won, and Y. H. Kim, *Adv. Mater.* **27**, 627 (2015).
 - [18] S. Kralj, R. Rosso, and E. G. Virga, *Soft Matter* **7**, 670 (2011).
 - [19] M. A. Bates, G. Skačej, and C. Zannoni, *Soft Matter* **6**, 655 (2010).
 - [20] L. V. Mirantsev, A. M. Sonnet, and E. G. Virga, *Phys. Rev. E* **86**, 020703(R) (2012).
 - [21] G. Napoli and L. Vergori, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 207803 (2012).
 - [22] D. Jesenek, S. Kralj, R. Rosso, and E. G. Virga, *Soft Matter* **11**, 2434 (2015).
 - [23] B. Senyuk, D. Glugla, and I. I. Smalyukh, *Phys. Rev. E* **88**, 062507 (2013).
 - [24] Q. Liu, Y. Yuan, and I. I. Smalyukh, *Nano Lett.* **14**, 4071 (2014).
 - [25] M. S. S. Pereira, A. A. Canabarro, I. N. de Oliveira, M. L. Lyra, and L. V. Mirantsev, *Eur. Phys. J. E* **31**, 81 (2010).
 - [26] M. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
 - [27] R. Rosso, E. G. Virga, and S. Kralj, *Continuum Mech. Thermodyn.* **24**, 643 (2012).
 - [28] S. J. Clark, G. J. Ackland, and J. Crain, *Europhys. Lett.* **44**, 578 (1998).
 - [29] M. Bowick, D. R. Nelson, and A. Travesset, *Phys. Rev. E* **69**, 041102 (2004).
 - [30] V. Vitelli and A. M. Turner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 215301 (2004).
 - [31] R. L. B. Selinger, A. Konya, A. Travesset, and J. V. Selinger, *J. Phys. Chem. B* **115**, 13989 (2011).
 - [32] N. M. Silvestre, Q. Liu, B. Senyuk, I. I. Smalyukh, and M. Tasinkevych, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 225501 (2014).

Anexos **B**

Estruturas de Defeitos em Cascas de Cristal
Líquido Nemático de Diferentes Formas

Defect structures in nematic liquid crystal shells of different shapes

L. V. Mirantsev^a, E. J. L. de Oliveira^b, I. N. de Oliveira^b and M. L. Lyra^b

^aInstitute for Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia; ^bInstituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brazil

ABSTRACT

The present review is devoted to recent studies of structures with topological defects on nematic liquid crystal (NLC) shells of different shapes and to the possibility of using external electric fields to manipulate these structures. It is shown that principal curvatures of bounding surfaces have a strong effect on the number and arrangement of these defects on NLC shells. It is also shown that external electric fields can be used to control the number of valence centers occurring on these shells, thus unveiling their capability of acting as multivalent building blocks for nanophotonic devices.

ARTICLE HISTORY

Received 29 February 2016
Accepted 22 April 2016

KEYWORDS

Liquid crystals; defects; confinement

1. Introduction

Liquid crystals (LCs) confined to microscopic and nanoscopic sized regions have recently been under very intensive experimental and theoretical investigations. Ultra-thin interfacial LC layers, free-standing smectic films, microscopic and nanoscopic LC droplets, and shells belong to such liquid-crystalline structures. These systems are of fundamental interest because their properties are strongly different from those of analogous macroscopic bulk phases. Further, the technological interest in such systems has been driven by the possibility of using them in applications such as particle-based bioassay,[1] catalysis,[2] as well as in the manufacture of photonic bandgap materials.[3]

Nematic liquid crystal (NLC) shells are thin films of NLC bounded between two curved and closed surfaces. The thickness of these films can reach the nanoscopic scale.[4] One of the simplest experimental protocols devised to generate such NLC shells is based on double water-NLC emulsions that can be produced using a microfluidic glass capillary device.[5,6] In these emulsions, inner aqueous droplets are encapsulated inside outer NLC droplets which are in turn dispersed in a continuous aqueous phase. Another way to create NLC shells is to deposit NLC on the boundary of colloidal particles.[7] While NLC shells created in the first way have, as a rule, a spherical shape, the shells created by the deposition of NLC on colloidal particles can assume the shape of the host colloid which frequently is nonspherical.

It is well known that NLCs are typically formed by elongated rod-like molecules which demonstrate orientational order along a certain direction, \vec{n} , called the director.[8] Since the nematic order in NLC shells is confined between curved surfaces, the director field becomes necessarily disrupted, and topological defects must occur in such shells.[9,10] More specifically, topological defects in nematic samples can be considered as local frustrations in the orientational order. These systems are not only very suitable to study a rich variety of topological problems but they also provide a promising route for generating colloids with tunable valence centers. In a seminal paper, Nelson [11] suggested a fascinating possibility to design building blocks for possible micro and nanoscopic devices on the basis of new metamaterials where atoms are replaced by colloids with NLC shells. In these building blocks, topological defects behave as attractive sites for polymeric ligands [12,13] enabling that effective interactions may occur among colloids surrounded by NLC shells. Such effective interactions are determined by the number of topological defects and their arrangement that in turn depend on the shape and anchoring conditions imposed by the colloidal particles.[4,14,15]

Since the topological defects in NLC shells behave as attractive centers of polymeric ligands and these ligands can be considered as possible linkers connecting neighboring colloidal particles,[11] the number of such defects defines the valence of colloids enclosed by NLC shells.[15–17] Changing geometric and anchoring properties of colloidal particles, one can suitably

CONTACT M. L. Lyra  marcelo@fis.ufal.br

© 2016 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

change their valence in order to obtain self-organized colloidal architectures required by, for example, photonic applications.[15,18] Further, it has been also shown that the valence of NLC shells can be modified by sufficiently strong external electric fields,[16,19] reflecting the interplay between geometric constrains and the field-induced reorientation of NLC molecules. Thus, varying shapes and anchoring properties of colloidal particles and using external electric fields, one can control the number of valence centers and their arrangement in NLC shells that in turn allows to use such colloidal shells as tunable multivalent building blocks for micro and nanophotonic devices.

The present review is devoted to NLC shells of different shapes in the context of the influence of their curvatures and external electric fields on the conformation of their topological defect structures. We will first consider spherical NLC shells of different thicknesses because such shells are characterized by a constant positive curvature. We will then consider ellipsoidal NLC shells because these shells are characterized by a variable but still positive curvature. After that, we will review some recent studies on NLC shells on spherocylindrical and toroidal colloidal particles, as well as discuss a preliminary study on dumbbell-shaped shells because such shells have regions of zero and even negative curvatures. Finally, we conclude with an overview on the present state of this research field and point some open questions which can drive future theoretical and experimental investigations.

2. Defects on the orientational order

Before starting the description of the phenomenology of NLCs confined in micron-sized cavities, let us introduce some important features related to deformations in the orientational order. In an ideal nematic sample, the

average molecular alignment is represented by a unit vector, \vec{n} , which defines the symmetry axis of the uniaxial nematic phase. However, large-scale distortions in the average molecular alignment take place in real nematic samples, which can be described by a continuous director field, $\vec{n} \equiv \vec{n}(\vec{r})$, with the equilibrium configuration satisfying the bulk condition of a null elastic torque.[8,20] In confined nematic samples, strong anchoring conditions impose the easy direction for the director at the surface wall. In this case, the equilibrium configuration of the director field through the nematic sample shall be dependent on the nature and geometry of the boundary conditions. As a consequence, a continuous distortion of the director field may not be consistent with the confinement geometry, giving rise to a singularity or a discontinuity in the orientational order. In order to illustrate such scenario, consider a nematic sample confined inside a sphere that provides a homeotropic anchoring condition at its surface, as shown in Figure 1. In this case, two equilibrium configurations may be achieved: (i) a radial configuration of the director, presenting a point-like singularity in the sphere center; (ii) an axial configuration of the director, presenting a linear discontinuity in the equator. In both cases, one can notice that the geometric constrain induces the emergence of defects in the nematic order.

The emergence of discontinuities in the nematic order is also observed when the easy direction is not defined at the surface walls, corresponding to a degenerate planar anchoring condition. In this case, singular points in the director field are observed at the surface wall, consisting in line defects along which the rotational symmetry of the nematic order is broken. Such line defects in the orientation order are termed as disclinations [20] and they are responsible by the typical textures with white and black brushes of nematic samples viewed under polarized light microscopy. Usually, disclinations can be classified

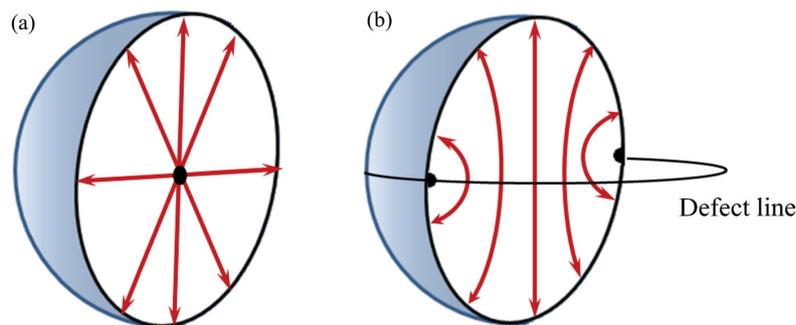


Figure 1. Schematic representation of the director field inside a sphere with a homeotropic surface anchoring: (a) radial configuration presenting a point-like singularity in the center of the sphere; (b) axial configuration exhibiting a linear discontinuity in the sphere's equatorial line.

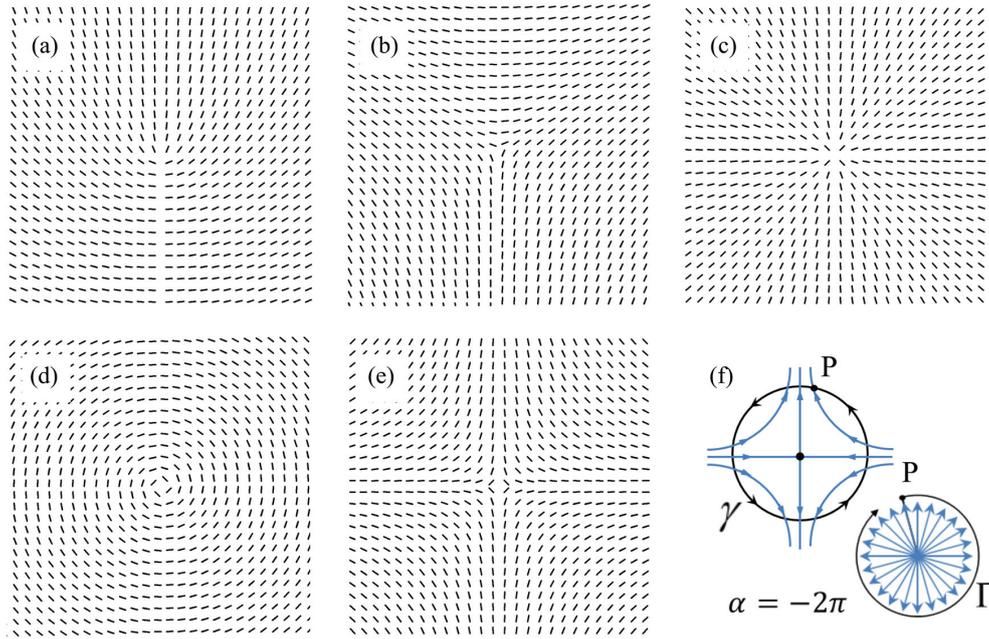


Figure 2. Director configurations for wedge disclinations with different strengths. Planar configurations were computed for $n_x = \cos(m\theta + c)$ and $n_y = \sin(m\theta + c)$, with $\theta = \tan^{-1}(y/x)$. We considered different values for the defect strength, m , and phase constant c : (a) $m = \frac{1}{2}$ and $c = \pi/4$, (b) $m = -\frac{1}{2}$ and $c = \pi/4$, (c) $m = 1$ and $c = 0$, (d) $m = 1$ and $c = \pi/2$, and (e) $m = -1$ and $c = 0$. (f) Representation of the closed loop γ and hodograph Γ for a wedge disclination with $m = -1$ and $c = 0$.

by using a symmetry operation that follows the general principles of the Volterra process.[10] In what follows, we consider only wedge disclinations, where the rotation axis of the symmetry operation is along the disclination line.

Wedge disclinations are commonly associated with an integer or half-integer number m , which defines the strength of the defect. In particular, the strength of a wedge dislocation is identified as the topological charge of a defect in the nematic order. In Figure 2, we present the most common types of wedge disclinations observed in uniaxial nematic samples. For a disclination in the director field, m is determined by using a closed loop γ that surrounds the defect line, as shown in Figure 2(f). The strength is given by $m = \alpha/2\pi$, where α corresponds to the angle by which the director rotates after a complete rotation around the closed loop γ . Defining an initial point on this contour as the arbitrary origin P , one can construct a circular arc of angle α from the parallel-transport of each director \vec{n} that is met traversing γ to an origin point O , as shown in Figure 2(f). Such a construction is the hodograph Γ of the director. By comparing the rotation sense of the closed loop and the hodograph, one can determine the sign of the angle α .

3. Spherical NLC shells

NLC shells are sufficiently thin NLC layers bounded between two spherical closed surfaces. Such shells can be formed, for instance, when a drop of water is inside a drop of LC. In this case, the boundary conditions for \vec{n} can be independently established in both spherical surfaces and one can obtain a variety of possible defect configurations by changing these conditions.[21,22] The simplest of all these configurations arises when normal boundary conditions are imposed at both bounding spherical surfaces. Figure 3(a) demonstrates the corresponding schematic director field and the texture observed by means of a cross-polarized microscopy.[4,23,24]

By using appropriate surfactants, the nematic director can be made tangential at the inner surface and homeotropic at the outer surface to make a hybrid shell. The corresponding schematic director field and the cross-polarized image are shown in Figure 3(b).[4] In this case, two boojum topological defects appear. One of them is a half hyperbolic hedgehog, while the other is a half radial hedgehog. When the boundary conditions are planar at both spherical surfaces, the defect structure and the defect configuration depend on the ratio between inner radius of the drop, a , and the outer radius of the drop, R . [14,25] For $a/R < 0.5$, the drop is characterized by the

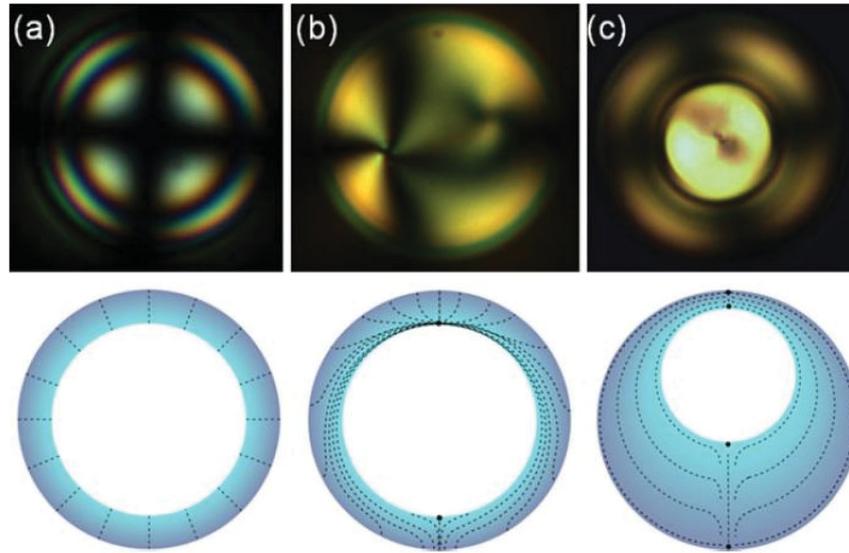


Figure 3. Examples of nematic shells with different boundary conditions. (a) The molecular anchoring is normal at both the inner and outer confining surfaces. (b) The shell with hybrid boundary conditions. The molecular anchoring is tangential at the inner sphere and normal at the outer sphere. There are two half hedgehogs: a radial one and a hyperbolic one. (c) For planar boundary conditions and thick shells, a bipolar shell structure with two pairs of $s = +1$ defects is located along the diameter of the larger sphere. The radius, R , and average thickness of the shell, $h = R - a$, in the images are: (a) $R = 47 \mu\text{m}$ and $R - a = 1 \mu\text{m}$, (b) $R = 33 \mu\text{m}$ and $h = 4 \mu\text{m}$, (c) $R = 50 \mu\text{m}$ and $h = 25 \mu\text{m}$. Reprinted from [4], Copyright 2011, with permission from Springer.

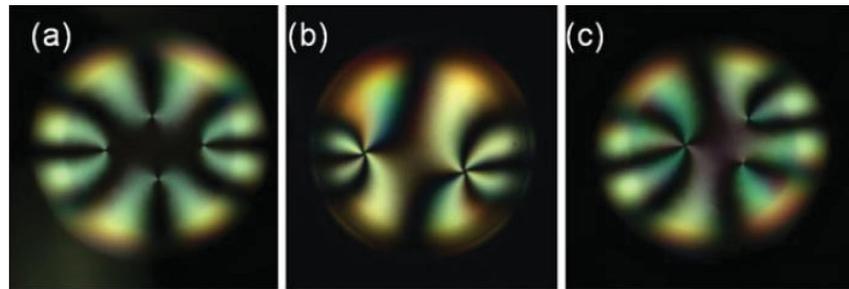


Figure 4. Examples of nematic shells with planar boundary conditions and small thickness, taken between crossed-polarizers. (a) The shell with four $s = +\frac{1}{2}$ disclination lines spanning the thickness of the shell. (b) The shell with two pairs of $s = +1$ boojums. (c) The shell with one pair of $s = +1$ boojums and two $s = +\frac{1}{2}$ disclination lines. The radius and average thickness of the shells are $R = 80 \mu\text{m}$ and $h = 2 \mu\text{m}$, respectively. Reprinted from [4], Copyright 2011, with permission from Springer.

presence of two pairs of boojums, one pair on each spherical surface, aligned along a diameter of the larger drop. In this case, the inner drop is not in the center of the larger drop. Instead, the nematic elasticity drives the inner drop toward one of the two peripheral boojums, resulting in an inhomogeneous shell thickness.[23,25,26] As a result, a bipolar shell structure with two pairs of $s = +1$ defects located along the diameter of the larger drop develops. The corresponding director field and the cross-polarized image are shown in Figure 3(c).[4]

For NLC shells with comparable R and a , new defect structures occur.[25] These structures differ in the type and number of defects that are present. They either

contain: (1) four $s = +\frac{1}{2}$ disclination lines spanning the thickness of the shell; (2) two pairs of $s = +1$ boojums located at the top of the shell, one pair on each sphere; (3) a pair of $s = +1$ boojums and two $s = +\frac{1}{2}$ disclination lines. The corresponding cross-polarized images are shown in Figure 4(a)–(c), respectively. The four $s = +\frac{1}{2}$ defects observed in some of these NLC shells (Figure 4(a)) are really predicted to be arranged in the vertices of a tetrahedron inscribed in the ball and whose texture approximately tracks the seam of a baseball (Figure 5).[11,14,27] It has been shown that this configuration minimizes the elastic free energy for shell thicknesses $h < h^* = e^{[4.1 - (2E_c/K\pi h)]} \sqrt{Ra}$, where R is the



Figure 5. Two-dimensional texture characterized by four short disclination lines at the vertices of a tetrahedron inscribed in the sphere. The surface texture shown (inscribed on the surface of a baseball) is invariant throughout the thickness of the shell.

shell radius. E_c is the energy associated to the defect core, a is the cutoff of the order of the molecular length, $K = (K_{11} + K_{33})/2$, K_{11} , and K_{33} are the splay and bend elastic constants. By contrast, for $h > h^*$, the bipolar shell with two pairs of boojums is predicted to have a free energy that is lower than the free energy of the tetrahedral structure.

The above analysis had been carried out primarily in the framework of the continuous Frank theory of NLCs,[8] considering the limit in which the elastic anisotropy satisfies the inequality $|(K_{33} - K_{11})/(K_{33} + K_{11})| \ll 1$. The effect of differing K_{33} and K_{11} moduli on the ground state of the topological defect structure in spherical NLC shells was investigated in [28] by means of Monte Carlo simulations of fluids composed of hard rod-like molecules confined to the tangent plane of the shell. It has been shown that adiabatically shrinking the shell increases the packing density of the hard rods and leads to a jammed state with the nematic order presenting four $+\frac{1}{2}$ disclinations. In this state, these defects lie approximately on a great circle of the shell. This can be explained by the high corresponding bending elastic constant K_{33} compared to the splay elastic constant K_{11} . It has been also shown that, in the limit case $K_{33}/K_{11} \rightarrow \infty$, the NLC shells under investigation exhibit a one dimensional continuum of degenerate ground states in which four $+\frac{1}{2}$ defects form a rectangle with an arbitrary aspect ratio. These calculations were based on shells with a homogeneous thickness, where the inner sphere is at the center of the outer one. However, experiments are usually performed with shells

with an inhomogeneous thickness where the inner drop is displaced along the gravitational direction as a result of buoyancy forces. These differences explain the lack of full agreement between theory and experiment. The effect of thickness inhomogeneity can be easily exemplified for shells with four $s = +\frac{1}{2}$ disclination lines. In the case of shells of homogeneous thickness, the repulsion between lines explains their tetrahedral arrangement, as it maximizes the mutual separation between defects. A distinct scenario is observed in shells with an inhomogeneous thickness, with disclination lines being all located in the thinnest part of the shell. In particular, the equilibrium distance between disclination lines results from the interplay of the repulsion between defects and the minimization of the core energy associated to the lines, which favors having them in the thinnest part of the shell.[16,29] For the other two types of shells, the defects are also located near the thinnest part of the shell. As in the four defect case, the thickness inhomogeneity in these cases is externally imposed through buoyancy forces and the NLC readapts in the shell in order to minimize elastic distortions. Whether the shell will still be inhomogeneous in the absence of buoyancy forces remains an open question. However, based on the result for bipolar shells with a small inner drop, it is possible to anticipate that the nematic elasticity itself might drive the inner drop out of the center of the larger one. Experiments with density matched shells and with smaller values of R and a may probe this expectation.

Nevertheless, a general topological constraint is imposed on all defect structures in spherical NLC shells and NLC shells topologically similar to spherical under tangential boundary conditions. By the theorem of Poincaré,[30–32] the sum of the topological charges of all defects on the closed surface S must equal to the Euler–Poincaré characteristic of the bounding surfaces. This characteristic is an integer determined by the surface topology. It can be written as $\chi(S) = 2[1 - g(S)]$, where $g(S)$ is the genus of S corresponding to the number of ‘handles’ discernible in S . For a sphere and all surfaces obtained by smoothly deforming it, $g(S) = 0$ and $\chi(S) = 2$.

Recently, a remarkable interest has been devoted to the study of transitions between distinct conformations of the nematic order on various types of shells.[16,19, 29] A prominent example is the transition from the bipolar shell presented in Figure 4(b) to a hybrid shell exhibited in Figure 3(b), by changing the boundary conditions for \vec{n} in the outer sphere from tangential to homeotropic, while keeping a constant tangential anchoring in the inner sphere.[29] The transition involves the disappearance of the two outermost boojums and the formation of a disclination ring that shrinks in time and eventually

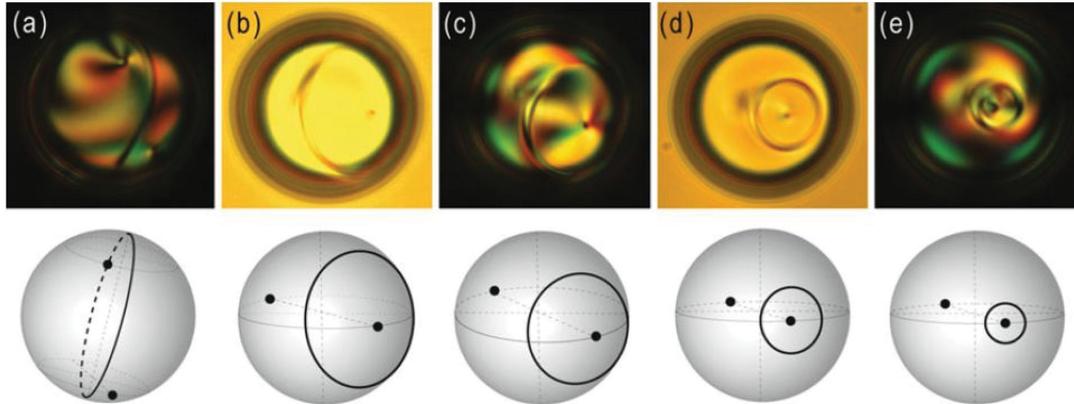


Figure 6. Topological transformation undergone by a bipolar shell when the boundary conditions are changed at the outer surface from planar to homeotropic anchoring. The process involves the disappearance of two boojums and the formation of an equatorial disclination ring at the outer surface. The disclination ring shrinks around one of the inner surface boojums and eventually disappears. In the final state, the shell only possesses two defects at opposite poles of the inner sphere. The shrinkage of the declination ring is shown by the images and schematics (a–e). The lapse times since the generation of the ring are (a) 0, (b) 12, (c) 20, (d) 25, and (e) 30 min. The radius and average thickness of the shell are $R = 23 \mu\text{m}$ and $h = 2 \mu\text{m}$, respectively. Reprinted from [29], Copyright 2009, with permission from The American Physical Society.

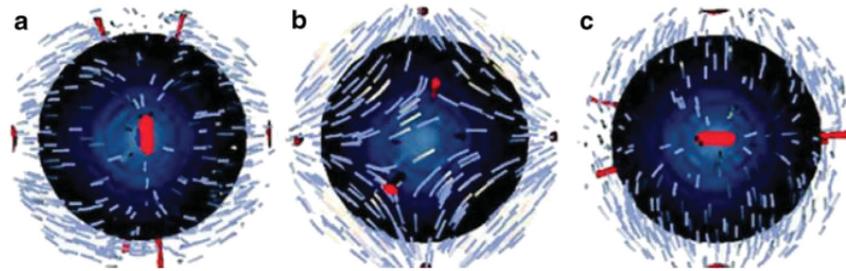


Figure 7. Complex defect structure minimizing the energy of a nematic shell in the presence of an inhomogeneous electric field. The shell is characterized by four $s = +\frac{1}{2}$ disclinations lines and four pairs of $s = +1$ boojums, two on each spherical surface. The schematics show different orientations of the shell. Adapted from [16] with the authors permission. Original figure copyrighted by the American Physical Society.

disappears, as shown in the images and corresponding schematics in Figure 6(a)–(e).

The application of electric fields also affects the nature of the nematic ordering, giving rise to new types of topological defect structures in spherical shells, with a large number of defects with both positive and negative topological charge. The effect of homogeneous and inhomogeneous electric fields on the orientational order of a nematic shell has been studied by using Monte Carlo (MC) [16] simulations based on the Lebwohl–Lasher (LL) lattice model. [33] It has been shown that sufficiently strong homogeneous fields can induce a structural transition from the tetrahedral configuration with four $s = +\frac{1}{2}$ disclination lines to the bipolar structure with two pairs of $s = +1$ point defects. More complex transitions occur in the presence of heterogeneous electric fields. For example, the tetrahedral structure was found to evolve

into a new structure for high-enough fields, where the $s = +1$ defects of the bipolar shell coexist with two equatorial defect rings lying one on the inner surface and the other one on the outer surface. More complex structures can emerge in the presence of other electric field arrangements. For instance, the four $s = +\frac{1}{2}$ shell can evolve into a shell having four $s = \frac{1}{2}$ disclination lines, accompanied by four pairs of $s = +1$ point defects, as shown in Figure 7(a)–(c) from different views. Thus, it has been shown that the defect number, their strength and position on a spherical shell can be manipulated by external homogeneous or inhomogeneous electric fields.

Topological defects associated with textures in spherical NLC shells have been considered as potential candidates to be exploited as multivalent colloids, due to their possible tunability and manipulation. These defects can be considered as attractive centers for polymeric

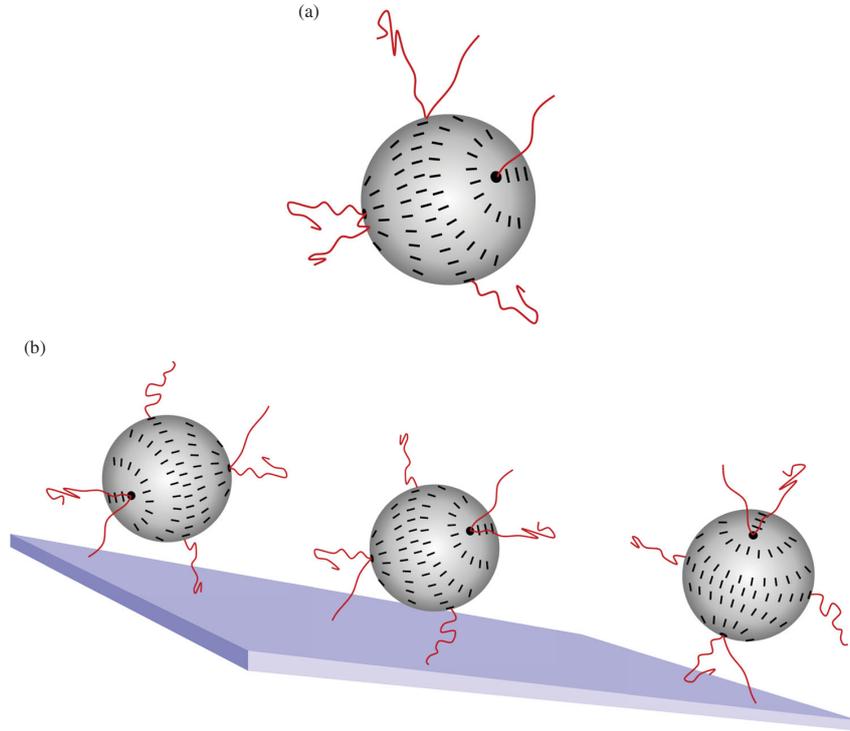


Figure 8. (a) Polymeric linkers emerging from the tetrahedron of disclinations in the spherical NLC shell and (b) tetravalent colloids tethered to a planar substrate.

ligands acting as possible linkers connecting a given colloidal particle with other colloids or various surfaces. Figure 8(a) demonstrates schematically these polymer linkers emerging from the tetrahedron of four disclinations in the spherical NLC shell, and Figure 8(b) shows such tetravalent spherical colloids tethered to a planar substrate. This configuration could be used for colloid mediated catalysis.[2] The remaining cross-links in the plane of the surface with a three-fold valence can act as a colloidal analogue of sp^2 hybridization.

4. Ellipsoidal NLC shells

As it was emphasized in the previous section, the number and position of topological defects in spherical NLC shells depend on anchoring conditions at the bounding surfaces, as well as on the ratio between the bend, K_{33} , and splay, K_{11} , elastic constants. In addition, the defect number and positions can be changed by applying an external electric field. Another possibility to change these characteristics of topological defects is to vary the colloidal particle shape. It is interesting to stress that a huge variety of colloidal particles is currently experimentally available and there are well established synthesis techniques that allow to a fine tuning of their shape.[34–37] A

systematic MC study of ellipsoidal NLC shells, both uniaxial and biaxial, was performed in [19]. Unlike spherical shells, which are characterized by the constant mean, H , and Gaussian, K , curvatures,[38] both of these curvatures are different at different points of ellipsoidal shells. They have been shown to have a significant influence on the spacial distribution of defects. Nevertheless, since ellipsoidal NLC shells are topologically similar to spherical ones, the total topological charge of all defects must remain equal to $S = 2$. As in [16], the above mentioned MC simulation was performed on the LL lattice model for NLCs.[33] In such model, the NLC system is represented as a set of simple headless rotors spatially fixed at sites of a cubic lattice. These rotors interact with their neighbors via the potential

$$V_i = - \sum_j \epsilon_{ij} P_2(\vec{u}_i, \vec{u}_j), \quad (1)$$

where \vec{u}_i represents the orientation of rotor i , $\epsilon_{ij} = \epsilon (> 0)$ for nearest neighbors and zero otherwise, and $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$. This choice of potential favors the parallel alignment of neighboring rotors and thus can lead to an orientationally ordered NLC phase at sufficiently low temperatures. In simulations performed in [19], the NLC shell is defined as a set of lattice points located in the

region between two concentric ellipsoidal surfaces. The inner ellipsoidal surface has semi-axes a_I, b_I, c_I , and the outer surface has semi-axes $a_I + t, b_I + t, c_I + t$, where t is the thickness of the NLC shell. As in MC simulations of spherical NLC shells,[16] the planar degenerate anchoring at two bounding surfaces was imposed by using additional inner and outer layers of ghost sites with a suitable coupling. These extra sites were orientationally fixed during the simulations and interacted with their NLC neighbors, which could freely rotate around their positions with the energy parameter $\epsilon_{ij} = -\epsilon (< 0)$. This choice of the energy parameter favors a perpendicular alignment between rotors representing NLC molecules and neighboring ghost sites. Unlike spherical NLC shells, the ghost sites are not aligned in a radial direction for ellipsoidal NLC ones. They are rather oriented along the normal to surface elements on the ellipsoid of the specified dimensions passing through the ghost sites.

All simulations in [19] were performed at the reduced temperature $T^* = k_B T / \epsilon = 1.0$, where T is the absolute temperature of the system, and k_B is the Boltzmann constant. This temperature is significantly lower than the isotropic to nematic transition temperature $T^* = 1.232$ for the bulk system.[39] In MC simulations, trial moves were performed by rotating a single randomly chosen rotor from the subset of N rotors representing the NLC shell. Each trial was accepted or rejected using the Metropolis algorithm.[40] The simulation was started from an isotropic state in which orientations of the rotors were chosen to be random. The simulations were run for at least 250,000 MC cycles to equilibrate, where each cycle represents N attempted trials, followed by further 20,000 cycles to determine the director field and defects location. In the equilibrium configuration, the motion of the defects becomes very slow, being mainly driven by thermal fluctuations. To determine the defect locations, the algorithm proposed in [41] was used. The local ordering matrix $U_i = \langle \vec{u}_i \otimes \vec{u}_i \rangle$ was determined for each lattice site, where the average was taken over both MC cycles and the (up to six) neighboring non-ghost lattice sites. This matrix was diagonalized to yield three eigenvalues $\lambda_1^i > \lambda_2^i > \lambda_3^i$ and the corresponding three eigenvectors. The eigenvector corresponding to the maximum eigenvalue λ_1^i was identified as the local director \vec{n}_i .

The nature of the local orientational order can be investigated by determining the Westin metrics: $c_l^i = \lambda_1^i - \lambda_2^i$, $c_p^i = 2(\lambda_2^i - \lambda_3^i)$, and $c_s^i = 3\lambda_3^i$.[42] Large values of c_l^i (≈ 1) can be identified as well orientationally ordered regions of the NLC shell. Small values of c_l^i (< 0.12) signal regions of the NLC shell where an uniaxial orientational order is absent. In particular, this procedure was used to determine the location of the defect

lines as the contours of the grid of data for c_l^i crossing the threshold (< 0.12). The director field was determined as the stream lines which sweep along the local director field.[38] In [19], the results of MC simulations were visualized by determination of a number of random seed points on the ellipsoidal surface where the semi-axes were taken to be $a_I + 0.5t, b_I + 0.5t, c_I + 0.5t$. The defect strength was determined by monitoring the director rotation along a closed loop encompassing the defect on this intermediate surface.

The first NLC shells considered in [19] were uniaxial prolate colloid particles with semi-axes 30, 30, 50 (in units of the cubic lattice constant) coated with a NLC shell. Shells with distinct thicknesses, namely 5, 10, and 20 lattice constants, were considered. For each of these thicknesses, it was observed a director configuration with four disclination lines with strength $s = \frac{1}{2}$ which penetrate the shell from the inner to the outer surfaces. In contrast to spherical particles with NLC shells with a finite thickness,[16] these four disclination lines are not located at the vertices of the tetrahedron.

As shown in Figure 9, which demonstrates the snapshots of two director configurations typical for the 30, 30, 50 prolate particle covered with a uniform NLC shell of thickness 20, these defects tend to position toward the ends of prolate ellipsoids. It has been also shown that the distance along the length of the prolate particle where the disclination lines touch the inner surface is not significantly influenced by the thickness of the shell. The same is not true for the outer surface since the overall dimensions of the outer surface depend on the thickness of the shell. Given the uniaxial shape of the ellipsoidal particle, one could not expect any particular orientation to be favored by the disclination lines in the xy plane perpendicular to the long principle axis of the particle. This was indeed found to be the case for all simulations of the above mentioned particle with distinct shell thicknesses. However, for an individual particle, one could expect the four defect lines to interact. Recall that for spherical particles within the single elastic constant approach, the defect lines repel each other to form a tetrahedron. Due to the anisotropy in the shape of the ellipsoid, the pair of defects at the same end is expected to interact in a different way to the pair of defects located at the opposite end of the particle.

The analysis performed in [19] clearly indicates that defects at the same end of the prolate ellipsoidal particle tend to arrange on opposite sides of the particle. At the same time, the analysis performed for the relative orientation of the defect pairs at the opposite end of the prolate ellipsoid demonstrates a very weak tendency for these pairs to align perpendicular to each other.

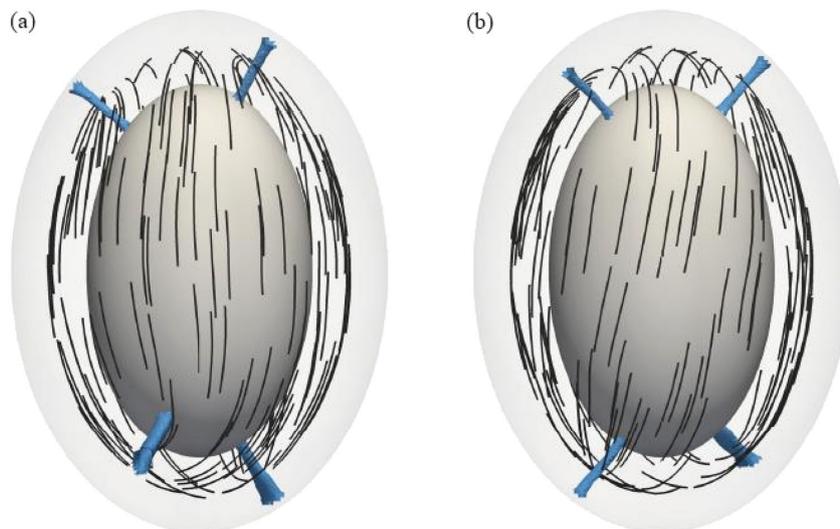


Figure 9. Snapshots of two different typical director configurations appearing in the simulations of the 30, 30, 50 prolate ellipsoidal particle, covered with a uniform nematic shell of thickness 20. The blue regions indicate the disclination lines. The black stream lines are determined from the director field. Seed points for the stream lines were taken on the surface of an ellipsoid with dimensions intermediate between those of the inner and outer surfaces. The central particle is shaded solid; the outer shell is shown as transparent. (a) The pairs of defects align such that $\varphi \approx 90^\circ$ and the director field is essentially parallel to the z -axis around the particle waist; (b) the defect pairs align such that $\varphi \approx 0^\circ$ and the director field at the waist is twisted. Reprinted from [19], Copyright 2010, with permission from The Royal Society of Chemistry.

Nevertheless, there is a non-zero probability to obtain any angle φ between 0° and 90° , where the angle φ is defined as the smallest angle between the vector joining one pair of defects at the one end, projected onto xy plane, and the same vector for the other pair. It means that the potential energy necessary to twist one pair of defects with respect to the other is very small. As shown in Figure 9(a), the angle $\varphi = 90^\circ$ corresponds to vertical stream lines for the director field around the waist of the colloidal particle. As the angle φ is different from 90° (see Figure 9(b)), there is a corresponding twist away from the z -axis in the director field at the particle waist. For the case $\varphi = 90^\circ$, the director field between pairs of defects at the one end is such that if one travels from one defect to the other along the shortest path, one always travels perpendicular to the director. This is similar to the ‘bend’ texture on the spherical NLC shell described in [11,16]. If the director field is followed, one still ends up at the other defect at the same end of the particle, but the path is much longer, passing over the other end of the particle and crossing the line joining the other pair of defects. This path is contained in the plane defined by two defect lines. Different situation occurs when the defect pairs are parallel $\varphi \approx 0^\circ$ (see Figure 9(b)). Following the director field from one defect, one still can reach the other defect at the same end. However, to do so, the director field necessarily has to tilt away from the plane containing the defect lines. This tilt

always occurs for the director when $\varphi \approx 0^\circ$. Alternative configurations with no tilt were never observed.

As described above, defect lines in prolate ellipsoidal NLC shells tend to occur near the ends of the particle, that is, in regions with the largest mean curvature of the shells. Thus, one can expect for oblate ellipsoidal colloidal particles that the defects should tend to locate around the waist of the particle rather than in the comparatively flatter regions. This expectation has been really confirmed by MC simulations of the NLC shell on the oblate ellipsoidal colloidal particle with semi-axes 50, 50, 30 lattice spacing with a shell thickness equals to 20. Typical snapshots of such shell from two different viewpoints are shown in Figure 10. One can see that the defect lines are indeed located near the edges of the oblate particle, but they are not exactly located around the waist, that is, they are not in the xy plane. On average, four defects form two pairs. Each of them is located on the face of the particle. These defects tend to repel each other such that the angle $\theta \approx 180^\circ$. If we project the points where the two defect lines touch the inner surface of the shell onto the xy plane, θ is then defined as the angle made by these two points with the origin. In addition, two pairs arrange mutually perpendicular to each other ($\varphi \approx 90^\circ$) in all cases. Thus, although the defect lines approach the edges of the particle, mutual repulsions between all four defects force them partially onto the faces. They do not end up with

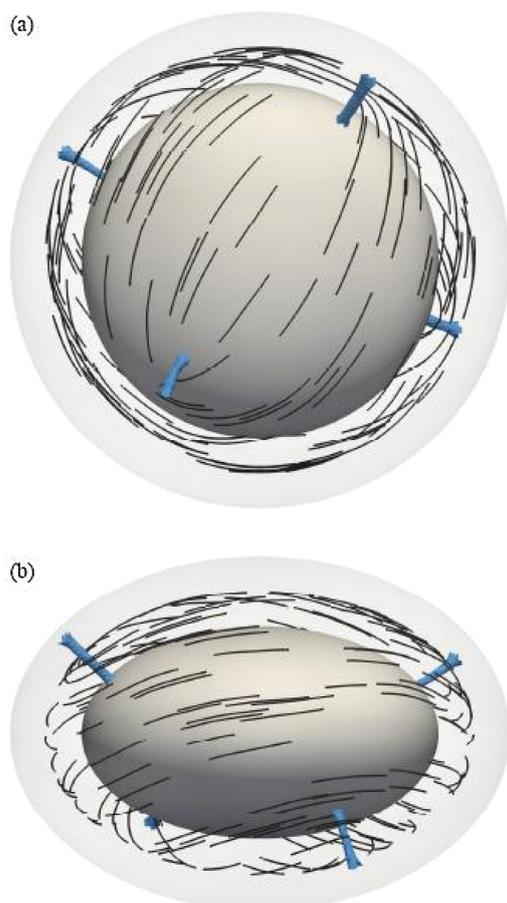


Figure 10. Snapshots of a typical configuration from the simulations of the 50, 50, 30 oblate particle with a nematic shell with a uniform thickness, viewed along the (a) z -axis and (b) x -axis. Reprinted from [19], Copyright 2010, with permission from The Royal Society of Chemistry.

all four defects arranged in a single plane. The repulsion between the defect lines for the oblate particle appears to be substantially different from the results for the prolate particle. In the prolate particle, the ends are somewhat separated and the interaction between defect pairs is relatively weak. Although the perpendicular arrangement is energetically favored, all φ angles can be adopted. For the oblate particle, two pairs are comparatively close to each other, and they should interact strongly, repelling each other to form an X configuration. The director field in the NLC shell on the oblate particle is such that traveling from one defect to the other on the same face, we follow the director field if we take the shortest path. In contrast, taking the long path around the other side of the particle, we should travel perpendicular to the director field. This is opposite to the behavior observed for the prolate

particle, but similar to the ‘splay’ director configuration described in [12] for the spherical NLC shell.

In addition to uniaxial prolate and oblate ellipsoidal particles, NLC shells on the biaxial ellipsoidal particles have been also investigated in [19]. One of these particles has semi-axes 10, 30, 50, and other one is less extreme with semi-axes 30, 40, 50. As for other ellipsoidal particles, one can still observe four $s = \frac{1}{2}$ defect lines in such NLC shells. For the NLC shell on the extreme biaxial particle, these lines align on a common ellipse in the xz plane that is a mirror plane for the director field. In contrast, there is no mirror plane for the less extreme biaxial particle. Indeed, the disclination lines and the director field that are formed when the particle is covered with a thin NLC shell always lead to a chiral geometry. The two enantiomorphs for a single particle are clearly equally likely, but the barrier between the two forms appears to be larger in comparison to that for the prolate particle. For such biaxial particle, the object as a whole is always observed to be chiral. Once formed, the chirality of the object appears to be relatively stable such that it is not able to flip between the two allowed states.

It has been demonstrated can see that the defects are more likely to be located toward the ends of the particles when the NLC shell is thinner at the ends. The defects tend to be found further away from the ends (although still near the ends) as the NLC shell is thinner around the waist of the particle. A similar observation was made for the oblate particles, shown in Figure 11. The defects are more likely to be located on the face when the thickness of the shell covering the face is thinner than that around the waist. If the thickness is reduced around the waist, the defects tend to shift toward the waist. Note that different director configurations are observed for the two types of the shells. When defects are forced onto the faces, then the path joining a defect pair on the face tends to be parallel to the director field. In contrast, when the defects are forced toward the edges the director field changes. If we traverse the great circle about the waist of the particle, then the director field is parallel to the path as we travel between the first pair of defects. Otherwise, the director field becomes perpendicular to the path as we approach to the next defect. Thus, the disclination lines tend to shift toward the thinner region of the anisotropic NLC shells. By doing so, the energy of the defect line is minimized due to the effective interaction between defects. This agrees with both experimental [25,43] and simulation results [16] for spherical shells in which the two spheres are not concentric.

Another description of defect structures in ellipsoidal NLC shells was performed in [44] in the framework of the Landau–de Gennes model. As previously stated, the bounding surfaces of NLC shells are characterized by

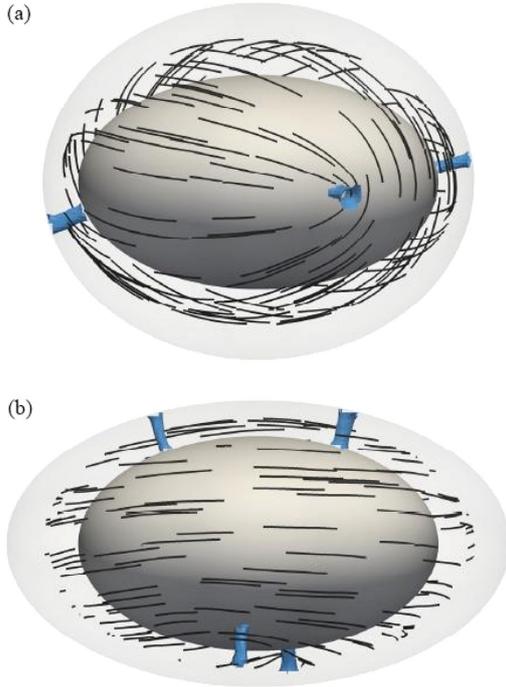


Figure 11. Director configurations for two nematic shells with non-uniform thicknesses on the surface of a 50, 50, 30 oblate particle. The shell is thinner at (a) the waist (outer shell dimensions 60, 60, 50) and (b) the faces (outer shell dimensions 70, 70, 40.) Both particles are viewed perpendicular to the z -axis. Reprinted from [19], Copyright 2010, with permission from The Royal Society of Chemistry.

the mean and Gaussian curvatures.[38] The influence of these curvatures on defect structures in NLC shells has been well established.[19] However, there is no clue to which measure of curvature is indeed more involved in the defect migration. Special attention to this question was given in [44]. In this paper, the Landau-de Gennes model was applied to study the equilibrium textures in uniaxial ellipsoidal shells treated as surfaces enforcing degenerate tangential anchoring on NLC molecules. In order to describe the NLC ordering on a smooth closed surface S , the surface order tensor \mathbf{Q} was introduced. This tensor represents the second-moments of the statistical distribution of molecular unit vector \vec{l} on the surface S . The NLC molecules are assumed to be bound to lie on the local tangent plane, that is, $\vec{l} \cdot \vec{\nu} \equiv 0$, where $\vec{\nu}$ is the outer unitary normal vector to S . The tensor \mathbf{Q} is defined as

$$\mathbf{Q} = \left\langle \vec{l} \otimes \vec{l} - \frac{1}{2} \mathbf{P} \right\rangle, \quad (2)$$

where brackets $\langle \dots \rangle$ denote ensemble average, and

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} - \vec{\nu} \otimes \vec{\nu}, \quad (3)$$

is the orthogonal projector over the local tangent to S . It is easily seen from (2) and (3) that \mathbf{Q} is the symmetric traceless second-rank tensor such that $\mathbf{Q}\vec{\nu} = 0$. By introducing a local orthogonal basis (\vec{e}_1, \vec{e}_2) on S such that $\vec{e}_1 \times \vec{e}_2 = \vec{\nu}$, the tensor \mathbf{Q} can be represented as

$$\mathbf{Q} = q_0(\vec{e}_1 \otimes \vec{e}_1 - \vec{e}_2 \otimes \vec{e}_2) + q_m(\vec{e}_1 \otimes \vec{e}_2 + \vec{e}_2 \otimes \vec{e}_1). \quad (4)$$

Alternatively, \mathbf{Q} can be represented in the following diagonal form [45]

$$\mathbf{Q} = \lambda(\vec{n} \otimes \vec{n} - \vec{n}_\perp \otimes \vec{n}_\perp), \quad (5)$$

where λ is the eigenvalue of \mathbf{Q} and (\vec{n}, \vec{n}_\perp) are the eigenvectors corresponding to the eigenvalues $(\lambda, -\lambda)$, where $\lambda = \sqrt{q_0^2 + q_m^2}$, and

$$\vec{n} \cdot \vec{n} = \vec{n}_\perp \cdot \vec{n}_\perp = 1, \vec{n} \cdot \vec{n}_\perp = \vec{n} \cdot \vec{\nu} = \vec{n}_\perp \cdot \vec{\nu} = 0. \quad (6)$$

Moreover, from (2) and (3) we have that

$$\lambda = \vec{n} \cdot \mathbf{Q}\vec{n} = \left\langle (\vec{l} \cdot \vec{n})^2 - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (7)$$

from which one can conclude that $\lambda \in [0, \frac{1}{2}]$. The lower bound of λ corresponds to the isotropic state, where orientational order is lost, and the upper bound of λ corresponds to the full alignment of all NLC molecules in the ensemble along \vec{n} .

The quartic elastic free energy density f_e for NLC shells on the surface S with degenerate tangential anchoring described by the order tensor \mathbf{Q} is given in [44] as

$$f_e = \frac{1}{2}(k_1 + k_3)Q_{ij;k}Q_{ijk} + \frac{1}{2}(k_1 - k_3)Q_{ij;k}Q_{ik;j} - \frac{1}{2}k_{24}K\text{tr}\mathbf{Q}^2, \quad (8)$$

where k_1, k_3, k_{24} are the elastic material constants and $K = \frac{1}{2}[(\text{tr}(\nabla_s \vec{\nu}))^2 - \text{tr}(\nabla_s \vec{\nu})^2]$ is the Gaussian curvature of S , and ∇_s is the surface gradient. Then, by setting $k_1 = k_3 = \frac{1}{2}k$, the expression (8) is reduced to

$$f_e = \frac{1}{2}k|\nabla_s \mathbf{Q}|^2 - \frac{1}{2}k_{24}K\text{tr}\mathbf{Q}^2. \quad (9)$$

Moreover, f_e must be supplemented by the internal Landau-de Gennes potential f_p given by

$$f_p(\mathbf{Q}) = \frac{A}{2}\text{tr}\mathbf{Q}^2 - \frac{C}{t}k_{24}(\text{tr}\mathbf{Q}^2)^2, \quad (10)$$

where $A = A_0(T - T_c)/T_c$, $A_0 > 0$. Here, T_c is the critical value of the absolute temperature T at which the isotropic state is the absolute minimizer of f_p , and C

is the positive material constant. The total free energy functional F is thus defined as

$$F = \int_S (f_p + f_e) da, \quad (11)$$

where a the area measure on S .

If the surface S is obtained by a 2π rotation about the z -axis of the curve described on the (x, z) plane by

$$\vec{r}_0 = \rho(v)\vec{e}_x + z(v)\vec{e}_z, \quad (12)$$

and the position vector \vec{r} of the generic point lying on S is given by

$$\vec{r} = \rho(v) \cos u \vec{e}_x + \rho(v) \sin u \vec{e}_y + z(v)\vec{e}_z, u \in [0, 2\pi], \quad (13)$$

both q_0 and q_m are ultimately functions of (u, v) . A minimization of the functional F leads to the Euler–Lagrange equations

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial f}{\partial q_{0,v}} \right) + \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial f}{\partial q_{0,u}} \right) - \frac{\partial f}{\partial q_0} = 0, \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial f}{\partial q_{m,v}} \right) + \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial f}{\partial q_{m,u}} \right) - \frac{\partial f}{\partial q_m} = 0, \quad (15)$$

where $f = f_e + f_p$.

For NLC shells on uniaxial ellipsoidal colloids, the generating curve in (12) is

$$\vec{r}_0 = b \sin v \vec{e}_x + a \cos v \vec{e}_z, \quad (16)$$

where a and b are the principal semi-axis of the ellipsoidal colloid. Two characteristic lengths could be introduced, namely, the typical dimension $R = \min\{a, b\}$, and the nematic coherence length $\xi_0 = \sqrt{A_0/k}$. Then \vec{r}_0 can be rewritten as

$$\vec{r}_0 = R(\beta \sin v \vec{e}_x + \alpha \cos v \vec{e}_z), \quad (17)$$

where $\alpha = a/R$ and $\beta = b/R$. When $\alpha > 1$, and $\beta = 1$, the ellipsoidal particle is prolate, whereas it is oblate when $\beta > 1$ and $\alpha = 1$. If the reduced temperature $t = (T - T_c)/T_c$ is introduced, one can rewrite $A = A_0 t$.

For numerical solutions of Euler–Lagrange equations (14) and (15), it is useful to use five dimensionless parameters, namely, $\alpha = a/R$, $\beta = b/R$, R/ξ_0 , k_{24}/k , and t . These equations were numerically solved in [44] under degenerate tangential boundary conditions for $t = -0.03$ and different values of the other dimensionless parameters. The equilibrium texture were calculated with the standard over-relaxation method.[46] These textures on prolate ($\alpha > 1$, $\beta = 1$) and oblate ($\beta > 1$, $\alpha = 1$) ellipsoids were analyzed starting from the spherical limiting case ($\alpha = \beta = 1$). Typical equilibrium textures in this limiting case are shown in Figure 12. The two-dimensional

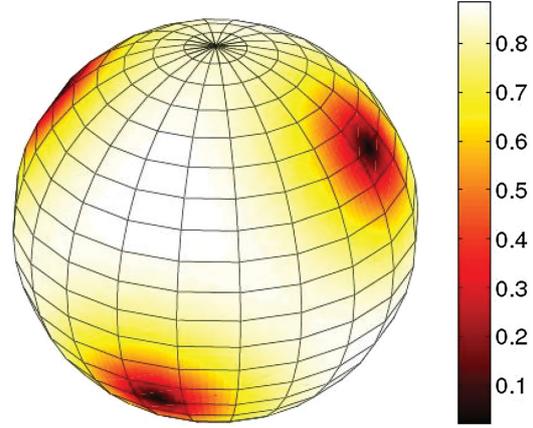


Figure 12. 1 Typical two-dimensional color plot of λ , the positive eigenvalue of Q , on the spherical NLC shell. The color code represents the ratio λ/λ_c , with $\lambda_c = \sqrt{A_0/2C(T_c - T/T_c)}$. Parameters: $\alpha = \beta = 1$, $R/\xi_0 = 20$, $k_{24} = 0$, $t = -0.03$. Reprinted from [44], Copyright 2011, with permission from The Royal Society of Chemistry.

color plot of the parameter λ on the spherical NLC shell is illustrated in Figure 12, with defects occurring where λ vanishes (the darkest regions in Figure 12). The topological charges m of these defects can be computed as [47]

$$m - m_1 = \frac{1}{4\pi} \oint \frac{q_0 q'_m - q_m q'_0}{q_0^2 + q_m^2} ds, \quad (18)$$

where the integration is performed counter-clockwise along a closed loop enclosing the defect. Here, a prime denotes differentiation along the path, and m_1 is the topological charge of the reference field \vec{e}_1 enclosed by the integration loop. It vanishes whenever the integration loop passes through orientationally well-ordered regions of \vec{e}_1 . Using Equation (18), it was found in [44] that the equilibrium texture depicted in Figure 12 hosts four defects, each with the topological charge $+\frac{1}{2}$, so that the constraint on topological charges by Poincaré's theorem is satisfied. At the defect origins the orientational order is melted. For large enough R/ξ_0 (i.e. $R/\xi_0 > 30$), the defect cores exhibit approximate cylindrical symmetry about the defect origin and the core radius is comparable with ξ_0 . The shell texture computed in [44] for the spherical NLC shell through the above mesoscopic approach demonstrates four defects located at the vertices of the regular tetrahedron, and, hence, it is in agreement with the results obtained in references.[11,14, 19]

Cases of $\alpha/\beta \neq 1$ were considered in [44]. For these cases, the NLC shell's curvature is no longer uniform, and, as a consequence, defects migrate over the shell.

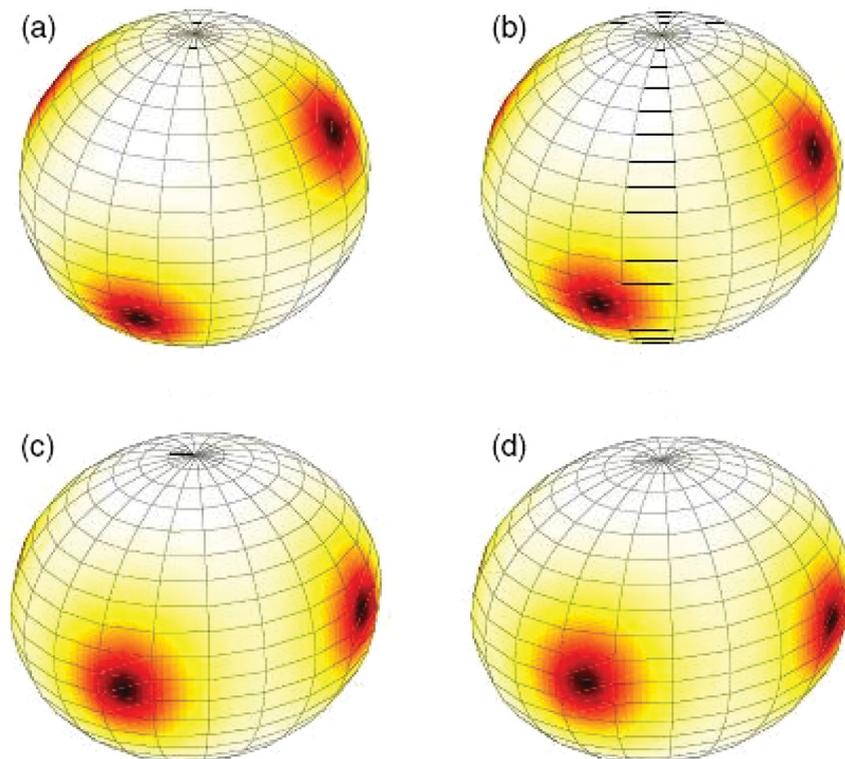


Figure 13. The degree of nematic ordering λ showing defect positions for increasing values of β . Parameters: $\alpha = 1, R/\xi_0 = 20, k_{24} = 0, t = -0.03$; (a) $\beta = 1.05$, (b) $\beta = 1.1$, (c) $\beta = 1.15$, (d) $\beta = 1.2$. The case $\beta = 1$ is shown in Figure 12 (same color code adopted here). Reprinted from [44], Copyright 2011, with permission from The Royal Society of Chemistry.

To demonstrate this, Figure 13 exhibits the defect textures for increasing values of β (the degree of oblateness) and $\alpha = 1$. The defects are progressively pushed toward the equator until they reach it. For the defect textures presented in Figure 13, the coefficient k_{24} is null. Therefore, the main driving force behind such a defect migration is the local elastic distortion. At points on the shell where the nematic distortion is more pronounced, the orientational order is lower in comparison with the condensation value λ_c . Consequently, the melting penalty in such regions is comparatively smaller. Hence, defects are attracted toward regions of the NLC shell exhibiting larger curvatures. These results are qualitatively similar to the ones mentioned above for oblate NLC shells obtained in [19] by means of MC simulations. The dependence of the equilibrium NLC textures upon increasing degree of prolateness of uniaxial ellipsoids (i.e. for $\beta = 1$ and increasing values of $\alpha > 1$) was also investigated in [44]. For $R/\xi_0 \leq 40$, defects progressively approach the poles of the ellipsoid upon increasing α , following trajectories with different constant values of u .

When α ranges in the interval $[1, \alpha_c]$, defects are strongly sensitive to changes in α . When α ranges in

the interval $[\alpha_c, \alpha_m]$, the response of the defects to variations in α becomes less pronounced. Here, α_m represents the merging value of α , above which a pair of $+\frac{1}{2}$ defects merge into a single defect with the topological charge equal to $+1$. The merged defects reside at the poles of the ellipsoid, and these defects remain at the poles upon increasing α above α_m . For $R/\xi_0 > 40$, there are also three qualitatively different regimes upon increasing α . The corresponding textural variations are shown in Figure 14. There are again two special values of α , namely, α_c and α_m , with the same meaning as above. For $\alpha \in [1, \alpha_c]$ and $\alpha > \alpha_m$, the defects behave exactly as for $R/\xi_0 \leq 40$. However, for $\alpha \in [\alpha_c, \alpha_m]$, a qualitatively different behavior occurs. In this case, one of the defects jumps abruptly above the other (see Figure 14(c)). Since ξ_0 measures the defect core size, such discontinuous behavior is observed only when the director core is sufficiently small compared with the colloidal particle's size. In this case, before melting, defects behave like mass points repelling each other, and the jump in their trajectories resembles an elastic instability.

The influence of the coefficient k_{24} on the equilibrium position of defects for $\alpha/\beta \neq 1$ was also explored in

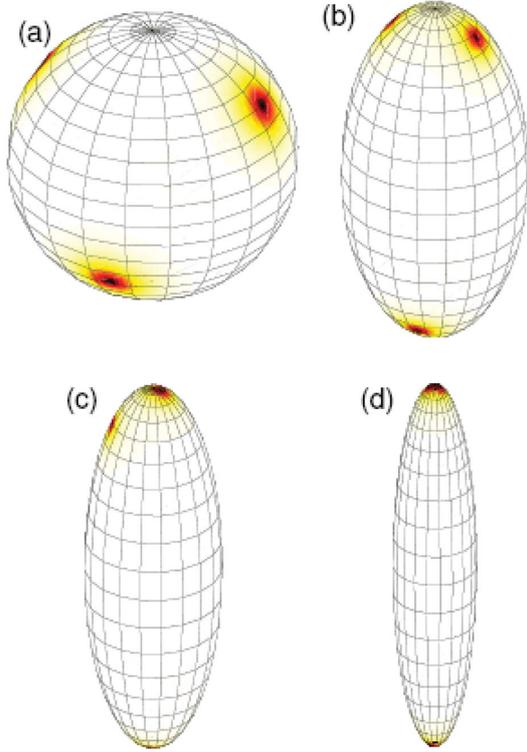


Figure 14. Typical plots of the nematic scalar order parameter λ for $R/\xi_0 > 40$, showing how defects migrate upon increasing α . Parameters: $\beta = 1$, $R/\xi_0 = 50$, $k_{24} = 0$, $t = -0.03$; (a) $\alpha = 1$, (b) $\alpha = 2$, (c) $\alpha = 3$, (d) $\alpha = 5$. Reprinted from [44], Copyright 2011, with permission from The Royal Society of Chemistry.

[44]. From Equations (8), (9), and (15), which determine the free energy density for the NLC shell, one can conclude that this coefficient (i.e. saddle-splay elasticity [44]) renormalizes locally the effective transition temperature between the isotropic and nematic phases. For either $k_{24} > 0$ or $k_{24} < 0$, the effective transition temperature is correspondingly increased or decreased, provided that the Gaussian curvature K is positive. Moreover, for $k_{24} > 0$, the effective transition temperature decreases for decreasing K , whereas, for $k_{24} < 0$, it grows for increasing K . Since defects are attracted toward regions with lower transition temperature, they are attracted toward regions with smaller Gaussian curvature when $k_{24} > 0$, and toward regions with larger Gaussian curvature when $k_{24} < 0$. For $k_{24} < 0$, the attraction exerted on defects by the poles, where the Gaussian curvature is the largest, could easily determine a merging of two $+\frac{1}{2}$ defects at a degree of prolateness lower than the one required when $k_{24} = 0$. Thus, the interplay between curvature and defects is more intricate than one would have expected when the role played by the saddle-splay elasticity is taken into account.

5. Other NLC shells

In previous sections of the present review, we considered spherical and ellipsoidal NLC shells which are characterized by positive mean and Gaussian curvatures. The former shells have constant curvatures, whereas, for the latter ones, these curvatures are smoothly variable. Moreover, it was shown for ellipsoidal NLC shells that variations of the mean and Gaussian curvatures have a significant influence on the location of topological defects. Therefore, it would be interesting to consider NLC shells with regions having zero and positive Gaussian curvatures, respectively. Such NLC shells may occur on spherocylindrical colloidal particles. Really, for such shells, the central cylindrical region has a positive and constant mean curvature and zero Gaussian one. The spherical caps at its ends are characterized by positive and constant mean and Gaussian curvatures. In addition, at the boundaries between cylindrical and spherical regions, the Gaussian curvature undergoes a discontinuity between zero and a constant positive value.

Using molecular dynamics (MD) simulations, such spherocylindrical NLC shells were investigated in [48]. Spherocylindrical NLC shells were modeled as crusts of NLC molecules free to translate and rotate in the space confined between two spherocylindrical solid layers consisting of fixed ghost molecules, which provide an effective degenerate planar anchoring (see Figure 15). NLC molecules are assumed to interact via the model pair potential $V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$ composed of two parts, namely, isotropic Lennard–Jones potential $V_{\text{iso}}(r_{ij})$ and anisotropic Maier–Saupe-like one $V_{\text{aniso}}(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$. [49,50] These potentials are given, respectively, by:

$$V_{\text{iso}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{\text{iso}}[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6], \quad (19)$$

and

$$V_{\text{aniso}}(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j) = -\varepsilon_{\text{aniso}} \left[\frac{3}{2}(\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)^2 - \frac{1}{2} \right] (\sigma/r_{ij})^6, \quad (20)$$

where r_{ij} is the distance between the centers of mass of the interacting molecules, \vec{e}_i is the unit molecular spin which defines the orientation of the i th NLC molecule, σ is the characteristic range of the interaction (of the order of the molecular size), and ε_{iso} and $\varepsilon_{\text{aniso}}$ are the isotropic and anisotropic interaction constants, respectively.

For $\varepsilon_{\text{aniso}} > 0$, the potential V_{aniso} favors the alignment of molecular spins along the same direction, whereas for $\varepsilon_{\text{aniso}} < 0$, V_{aniso} favors the alignment of molecular spins at right angles to each other. For the interactions between NLC molecules, the interaction constants were set $\varepsilon_{\text{aniso}} = \varepsilon_{\text{iso}} > 0$, whereas, for the

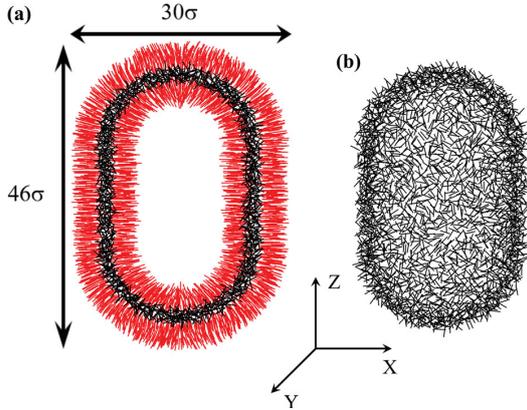


Figure 15. The spherocylindrical NLC shell confined between two solid layers consisting of fixed ghost molecules. Blue points denote NLC molecules, red and cyan points are internal and external ghost molecules, respectively. Reprinted from [48]. Copyrighted by The American Physical Society.

interactions between NLC molecules and the ghost ones, which are also described by the potentials (19) and (20), the corresponding interaction constants were set $\varepsilon_{\text{aniso}} = -20\varepsilon_{\text{iso}} < 0$ (with the same value of ε_{iso}). This choice of the interaction constants corresponds to the boundary conditions of the strong degenerate planar anchoring.

For the NLC shells considered in [48], the simulation crust (with 5,265 molecules) had inner length L and radius R equal to 36σ and 10σ , respectively, and thickness 2σ , while the adjacent layers with fixed ghost molecules (5332 inside and 10,972 outside) had both thickness 3σ which is equal to an interaction cutoff length commonly used in MD simulations.[51] The centers of mass of the ghost molecules were fixed in random positions with their spins normally aligned to the bounding surface. The schematic representation of the longitudinal section of the nematic shell is presented in Figure 15(a). This makes NLC molecules prefer to lie with their spins on the local tangent plane. Simulations were performed at constant shell volume. The reduced temperature of the system was set $T^* = k_B T / \varepsilon_{\text{iso}} = 0.9$ that is well below the nematic-to-isotropic transition temperature in bulk, $T_{NI}^* = 1.05$. [49]

At each time step, the equations of motion of classical particle dynamics for NLC molecules were solved numerically by the leap-frog integrator.[51] The temperature of the system was kept constant by appropriately rescaling both translational and rotational velocities of the particles. In order to describe the orientational order in the NLC shell, its surface was separated into sufficiently small axially symmetric cells. The cylindrical coordinate system was used, and these small cells were defined by

certain intervals of coordinate z along the long spherocylinder axis and azimuthal angle Φ .

The orientational order parameter λ_k and the average director orientation were calculated for each cell on all steps of the simulation process. For the k th cell, it was introduced a local coordinate frame with orthogonal unit vectors $\vec{l}_{1k}, \vec{l}_{2k}$, tangential to the middle meridian and parallel crossing the cell, respectively, and \vec{l}_{3k} aligned along normal to the cell surface. Then, in this local coordinate frame, the traceless tensor order parameter $\hat{Q}^{(k)}$, defined as

$$\hat{Q}_{\alpha\beta}^{(k)} = \left(\frac{1}{N_k} \right) \sum_i \left[e_{i\alpha} e_{i\beta} - \frac{1}{2} (\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 3}) \right], \quad (21)$$

was calculated and diagonalized. In (21) the sum is extended over all N_k molecules within the k th cell, $e_{i\alpha}$ is the α th component of the unit vector \vec{e}_i in the local coordinate frame for this cell. It should be noted that the tensor order parameter (21) is the microscopic discrete analogue of the tensor order parameter (2) used in [44] in the framework of the continuous Landau–de Gennes approach. The largest eigenvalue λ_1 of $\hat{Q}^{(k)}$ was identified as the orientational order parameter for the k th cell. These eigenvalues were also used in calculations of the polar angle θ_k and the azimuthal angle ψ_k which define the orientation of the nematic director \vec{n}_k with respect to the local normal and meridian for each cell.

Once the equilibrium state of the system was achieved, the simulations were run for a certain number of time step (usually this number was equal to 50,000, and one time step was equal to 0.001 in dimensionless MD units [51]) to obtain λ_1 , θ_k , and ϕ_k averaged over this period. Thus, the time averaged orientational order parameter λ_1 and the time averaged orientational angles θ_k and ϕ_k for each cell of the NLC shell were calculated.

According to the mesoscopic description of the nematic shells,[44] in an equilibrium state, well orientationally ordered cells of the shell should have the order parameter λ_1 close to its maximum possible value 0.5. However, if, in some cells, this order parameter demonstrates well pronounced minima, such minima signal defects in the director field structure. To verify such possible defective cells, the topological charges corresponding to these cells must be estimated. In [48], the topological charge m_k^* of the k th cell was approximately estimated as

$$m_k^* \approx (1/4\pi) \sum_i \frac{Q_{11}^{(i)} Q_{12}^{(i+1)} - Q_{11}^{(i+1)} Q_{12}^{(i)}}{(Q_{11}^{(i)})^2 + (Q_{12}^{(i)})^2}, \quad (22)$$

where the sum is performed counter-clockwise over the cells surrounding the k th one. It is easily seen that Equation (22) is the discrete analogue of Equation (18)

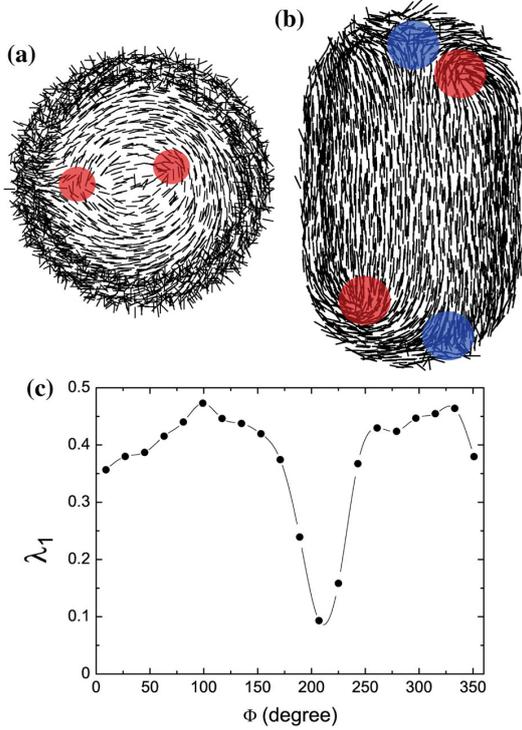


Figure 16. (a) The equilibrium molecular alignment seen from above north pole for the spherocylindrical NLC shell. Two defective domains with topological charge $+\frac{1}{2}$ appearing near the pole are marked by red circular spots. (b) The YZ projection of an equilibrium molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell. The $+\frac{1}{2}$ and $-\frac{1}{2}$ defects appearing in the spherical cups are marked by red and blue circular spots, respectively. (c) The dependence of the orientational order parameter λ_1 on the azimuthal angle ϕ for the north polar region of the spherocylindrical NLC shell. The positions of minima of λ_1 correspond to the angular positions of the defects shown in Figure 16(a). Reprinted from [48]. Copyrighted by The American Physical Society.

which was used in [44,47] for calculation of topological charges in the framework of the continuous Landau–de Gennes approach.

Figure 16(a) illustrates the corresponding equilibrium molecular alignment obtained in [48] for the above mentioned spherocylindrical NLC shell seen from above the north pole. One can see a vortex structure with two defective domains marked by red circular spots. Further, the YZ projection of an equilibrium MD configuration shows that molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell exhibits two pairs of extra defects located close to the edge of the spherical cups, as presented in Figure 16(b). The presence of such defective domains can be analyzed in terms of the spatial dependence of the orientational order parameter λ_1 . For the north polar region ($z = 19\sigma$), the defect domains reflect the dependence of λ_1 on the azimuthal angle ϕ , as shown in Figure 16(c).

This dependence demonstrates two minima, and their positions coincide with those of the defect domains in Figure 16(a). Unfortunately, Equation (22) is not applicable to an individual polar defect domain, and we cannot estimate its topological charge by means of this equation. The point is that the polar defect domains are very close to each other, and there is an intersection of corresponding surrounding cells. However, using Equation (22) one can determine the total topological charge of these two domains performing the sum in this equation over all cells surrounding the north polar region (with $z_i = 17\sigma$). The topological charge obtained by means of such procedure is very close to $+1$. Hence, one can conclude that each of the defect domains shown in Figure 16(a) has a topological charge equal to $+\frac{1}{2}$. A similar picture, namely, a vortex structure with two defect domains is also present in the south pole of the spherocylindrical shell, and the total topological charge of these domains is also very close to $+1$. Concerning the two pairs of extra defects located close to the edge of the spherical cups, these defects are disposed sufficiently far from each other so that their topological charges can be estimated separately by means of Equation (22). These estimates give $m^* = \pm 0.44$ for the defects located on the south cup of the spherocylindrical NLC shell, and $m^* = -0.5$ and $+0.36$ for the analogous defects located on the north cup. Taking into account that Equation (22) is only an approximate version of relation (2) rigorously obtained in the framework of the continuous Landau–de Gennes approach, [44] these values suggest that really they correspond to two pairs of $\pm\frac{1}{2}$ topological defects. Thus, such spherocylindrical NLC shell can be considered as having eight possible hot spots or, equivalently, as an octavalent system. In addition, the results obtained show that all defects on spherocylindrical NLC shell are located on its spherical cups where both mean and Gaussian curvature are positive and constant, whereas in its cylindrical part having zero Gaussian curvature we have no defects. So, one can conclude that on these NLC shells the defects migrate to regions with larger Gaussian curvature, and this behavior is similar to that occurring in the case of the above considered ellipsoidal shells.

The influence of a strong external uniform electric field \vec{E} on the defect structures on the spherocylindrical NLC shells was also investigated in [48]. In this case, the term

$$\Delta V(\vec{E}, \vec{e}_i) = -\frac{1}{2}\alpha_{\perp}\vec{E}^2 - \frac{1}{2}\Delta\alpha(\vec{E} \cdot \vec{e}_i)^2, \quad (23)$$

has to be added to the potential $V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)$, and the i th molecule will experience an additional torque

$$\vec{\tau}_i^{(E)} = \Delta\alpha(\vec{e}_i \cdot \vec{E})(\vec{e}_i \times \vec{E}). \quad (24)$$

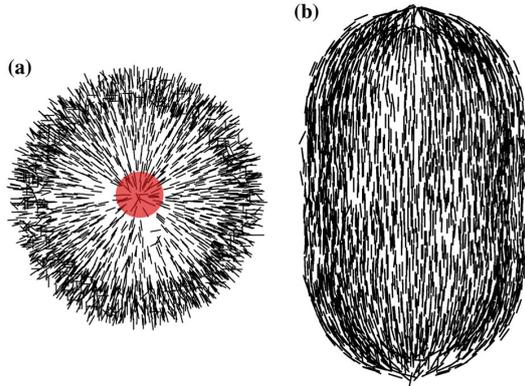


Figure 17. (a) The top view of the north pole and (b) YZ projection of the spherocylindrical NLC shell under a very strong electric field ($(\Delta\alpha E^2)/\epsilon_{\text{iso}} \approx 10$) aligned parallel to the long spherocylinder axis. The single defective domain with topological charge $+1$ is marked by the red circular spot. Reprinted from [48]. Copyrighted by The American Physical Society.

Here, $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ is the molecular polarizability anisotropy, α_{\parallel} and α_{\perp} are the molecular polarizabilities parallel and perpendicular to the long molecular axis, respectively.

Two cases were considered, namely, when the external field \vec{E} is aligned parallel to the long spherocylinder axis, and when \vec{E} is perpendicular to this axis. In the first case, when the ratio $(\Delta\alpha E^2)/\epsilon_{\text{iso}} \approx 2$, we have meridional molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell with the molecules disposed on the lateral part of the shell are oriented along meridians. Also, the pairs of $\pm\frac{1}{2}$ topological defects disappear. Simultaneously, though the polar $+\frac{1}{2}$ defects become closer to each other, they still can be considered as separate defects. Thus, initially octavalent NLC shell transforms to the tetravalent one. Finally, when the external field is very strong ($(\Delta\alpha E^2)/\epsilon_{\text{iso}} \approx 10$), the polar $+\frac{1}{2}$ defects merge with each other and form the single $+1$ defect shown in Figure 17(a). So, under the action of such very strong electric field, the initially octavalent NLC shell transforms into a bivalent one.

After switching off the field, the $+1$ single defects in the polar regions of the spherocylindrical NLC shell splits up again into pairs of $+\frac{1}{2}$ defects disposed at the poles before the switching on the field, although, their new positions may be slightly different from the previous ones. It means that the defects disposed at the poles of the spherocylindrical NLC shell are stable: they can merge under the action of an external field but they relax to the previous state upon switching off the field. In Figure 18, we show the evolution of nematic ordering at the north pole of spherocylindrical shell, as well as along its YZ projection, as the transversal electric field is varied.

As for the pairs of $\pm\frac{1}{2}$ defects, they also can appear again after switching off the external field. However, simulations performed in [48] show that both, their positions and their number may not be necessarily conserved. For example, the equilibrium molecular alignment for the spherocylindrical NLC shell after switching off the external field may exhibit only one $\pm\frac{1}{2}$ defect pair disposed on the north spherical cup whereas the analogous pair does not appear on its south spherical cup. This result suggests that the $\pm\frac{1}{2}$ defect pairs are not stable but rather metastable states. A similar result has been reported in nematic liquid crystals confined in a spherical shell presenting a non-degenerated anchoring condition only along one particular equatorial line,[50] where defect stability against the randomization of the molecular orientation in their closest vicinities allowed to classify them as ‘deeply’ metastable states. It should be noted that the appearance of $\pm\frac{1}{2}$ defect pairs is not necessary because the presence of only stable defects is sufficient to satisfy the topological Poincaré constraint.[30–32] So, configurations without metastable defects are, in principle, possible. However, such purely stable defect configurations were never observed in MD simulations performed in [48]. The origin of this fact and a nature of deep metastability of $\pm\frac{1}{2}$ defect pairs is not clear now, and these phenomena require further investigations.

In the second case, when the same very strong external electric field \vec{E} is perpendicular to the long spherocylinder axis, both the pairs of $\pm\frac{1}{2}$ defects and the pairs of $+\frac{1}{2}$ polar defects on the spherical cups disappear, as shown in Figure 19(a). Instead them, four $+\frac{1}{2}$ defects emerge on the cylindrical part of the spherocylindrical NLC shell, as exhibited in Figure 19(b). Thus, the octavalent state transforms into a tetravalent one. After switching off the field, the stable polar pairs of $+\frac{1}{2}$ defects reappear. The pairs $\pm\frac{1}{2}$ defects can also appear, but, as in the first case, their positions and their number may not be necessarily conserved. Finally, it should be stressed that qualitatively similar results were obtained in [48] for the spherocylindrical NLC shell with the same spherical cups but with a shorter cylindrical part of length 2σ . The results obtained show that spherocylindrical nematic shells can be considered as potential multivalent systems with a tunable number of valence centers.

Other NLC shells, which could be very interesting, are the NLC shells on colloidal particles containing regions with both negative and positive Gaussian curvatures. One of such colloids is the so called dumbbell-shaped particle which has a bounding surface S obtained by a 2π rotation about z -axis of the curve described on the (x,z) plane as

$$x = \cosh z/R, \quad z < R\eta, \quad (25)$$

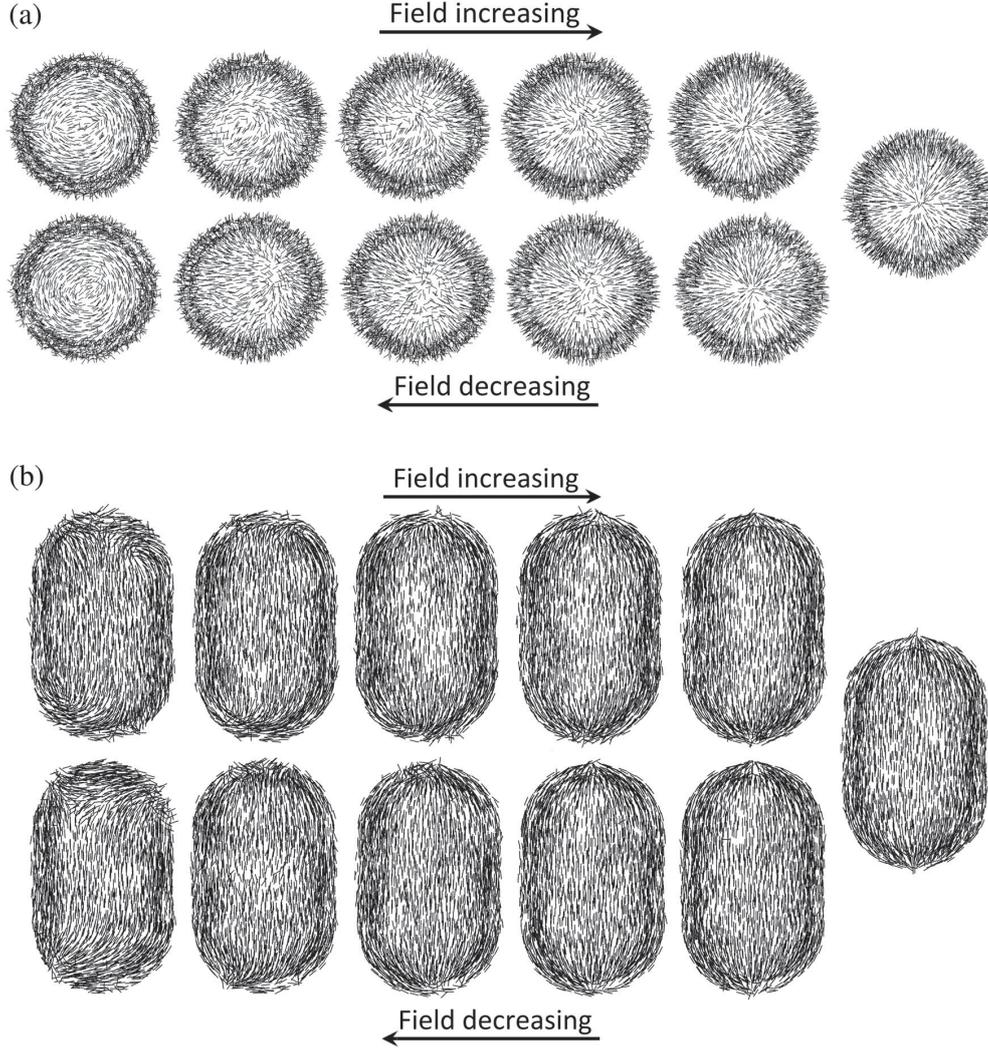


Figure 18. (a) The top view of the north pole of the spherocylindrical as transversal electric field is varied. We observe that the pair of $+\frac{1}{2}$ defects merges into a single $+1$ defect as the electric field becomes large enough. As the field decreases, one can notice that nematic configuration corresponding to the pair of $+\frac{1}{2}$ defects is recovered. (b) The corresponding view of the YZ projection for an electric field increasing–decreasing cycle.

$$x^2 = R^2 \cosh^4 z/R - (Z_m - \cosh^2 \eta - z)^2, \quad (26)$$

$$R\eta \leq z \leq Z_m, \quad (27)$$

where R and η are tunable parameters. A typical curve (for $z > 0$) described by Equations (25)–(27) and the parameters R and Z_m are depicted in Figure 20. One can see that the curve has intervals with negative (for $z < R\eta$), and positive (for $R\eta \leq z \leq Z_m$) curvatures. Hence, the bounding surface S obtained by its 2π rotation about z -axis should have regions with negative and positive Gaussian curvatures.

Using MD simulations similar to those performed in [48], we present here some new results concerning dumbbell-shaped NLC shells on nanoscopic particles with the above mentioned bounding surface S . As in the previous case, such dumbbell-shaped NLC shells were modeled as crusts of NLC molecules free to translate and rotate in the space confined between two dumbbell-shaped solid layers consisting of fixed ghost molecules, which also provide an effective degenerate planar anchoring, as represented in Figure 21. Molecules within these shells were also assumed to interact via the model pair potentials (19) and (20),

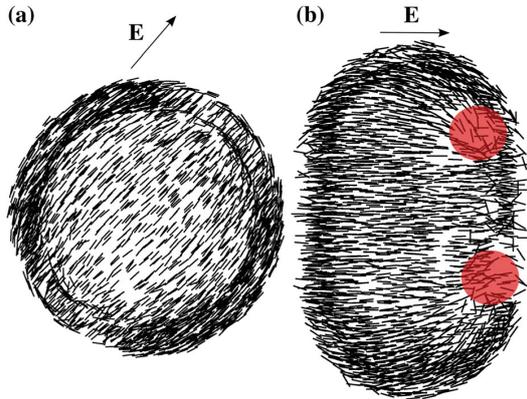


Figure 19. (a) The top view of the north pole and (b) YZ projection of the spherocylindrical NLC shell under a very strong electric field ($(\Delta\alpha E^2)/\epsilon_{iso} \approx 10$) aligned perpendicular to the long spherocylinder axis, being diagonal to the XY plane (arrows). One can note a pair of $+\frac{1}{2}$ defects. A second pair is hidden on the opposite side. Reprinted from [48]. Copyrighted by The American Physical Society.

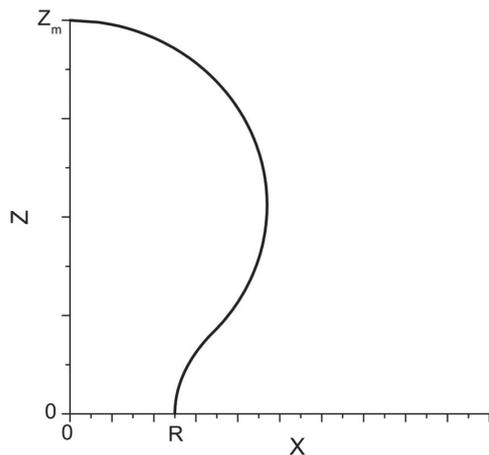


Figure 20. (a) Typical curve described by Equations (25)–(27). Its revolution around the z -axis and x -axis reflection generate a dumbbell-like surface with positive and negative curvatures.

and the temperature of the system was also kept to be $T^* = k_B T / \epsilon_{iso} = 0.9$.

The equilibrium molecular alignment for the dumbbell-shaped NLC shells obtained from above mentioned MD simulations is shown in Figure 22. One can see from this figure that the alignment is similar to the one occurring in the case of the oblate ellipsoidal NLC shells (see Figures 10(b) and 11(b)). On the other hand, it has defective domains at the poles with the topological charges $+1$ that are similar to those occurring in the case of the strongly prolate ellipsoidal NLC shells, as shown Figure 14(d). Perhaps, these mutually exclusive features

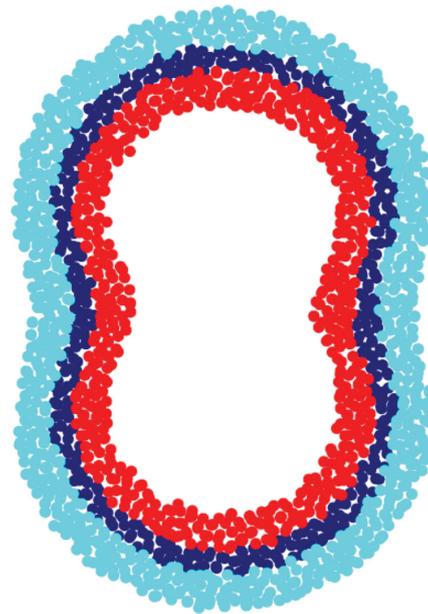


Figure 21. The dumbbell-shaped NLC shell confined between two solid layers consisting of fixed ghost molecules. Blue points denote NLC molecules, red and cyan points are internal and external ghost molecules, respectively.

of the dumbbell-shaped NLC shells are caused by the existence of regions with negative Gaussian curvature on their bounding surface S . Unfortunately, so far, we have no arguments based on rigorous analytical calculations which could shed some additional light on the relation between the above results of MD simulations and the particular topological properties of dumbbell shells.

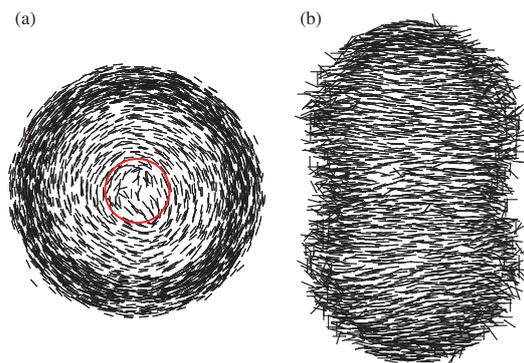


Figure 22. (a) The equilibrium molecular alignment seen from above north pole for the dumbbell-shaped NLC shell. The defective domain with topological charge $+1$ appearing near the pole is marked by red circular spot. (b) The XZ projection of an equilibrium molecular alignment for the same NLC shell.

Using MD simulations, dumbbell-shaped NLC shells with a central cylindrical insertion were also investigated. Figure 23(a) demonstrates the corresponding crust of NLC molecules confined between two analogous solid layers consisting of fixed ghost molecules which provide the effective degenerate planar anchoring. One can see that the bounding surfaces S of these NLC shells consist of regions with zero, negative, and positive Gaussian curvatures. In Figure 23(b), one can see that these shells also have defective polar domains with the topological charges $+1$. The equilibrium molecular alignment on these NLC shells demonstrate regions of two types, namely, the central region with meridional alignment and spherical cups with alignment observed in the case of the oblate ellipsoidal NLC shells, as shown Figure 23(c). Thus, the regions with zero and negative Gaussian curvatures repel topological defects toward the polar regions with a positive Gaussian curvature.

Finally, we discuss an equilibrium defective structure on NLC shells covering toroidal colloidal particles, as exhibited in Figure 24. According to Poincaré's theorem,[30–32] the total topological charge of defects on such NLC shells equals zero, and, hence, these defects are not topologically required on the toroidal shells. However, studies using simple 2D XY models [52,53] suggest that the Gaussian curvature K strongly interacts with topological defects, and this interaction can be interpreted by means of an electrostatic analogy.[52,53] According to this analogy, the topological charge m and the Gaussian curvature K play roles of an electric charge and an electric field, respectively. Consequently,

on surfaces with K that changes its sign, the topological defects with $m > 0$ ($m < 0$) are attracted to regions where K has its maximum positive (minimum negative) values, and these regions could demonstrate unbinding $-m, +m$ pairs of the topological defects. Moreover, in the framework of the Landau–de Gennes model used in [44], the orientational order on the toroidal NLC shells was investigated in [53] by means of the above described 2D order tensor \mathbf{Q} under the degenerate tangential anchoring at the bounding surfaces. The critical ratio $\eta = a/b$ (see Figure 24), for which the simple electrostatic analogy [52,53] predicts textures with stable $-m, +m$ topological defects, was found. According to estimations performed in [53], such topological defects are expected on relatively flat tori with $\eta < 2$. It was obtained that, for $\eta \approx \eta_c$, where η_c reasonably matches the value predicted by the electrostatic analogy, the textures exhibiting four topological defects have the same total energy as the defectless texture. Two defects with $m = +\frac{1}{2}$ are assembled at the outer radius $R_{\text{out}} = a + b$, whereas two corresponding antidefects with $m = -\frac{1}{2}$ are assembled at the inner radius $R_{\text{in}} = a - b$.

6. New challenges in LC shells

As we discussed above, LC shells have been widely investigated in several works, with special attention to the nematic samples confined in spherical geometry.[4–7,11,14–16] The main reason is associated with the fact that an efficient strategy has been developed to produce a spherical nematic shell from double

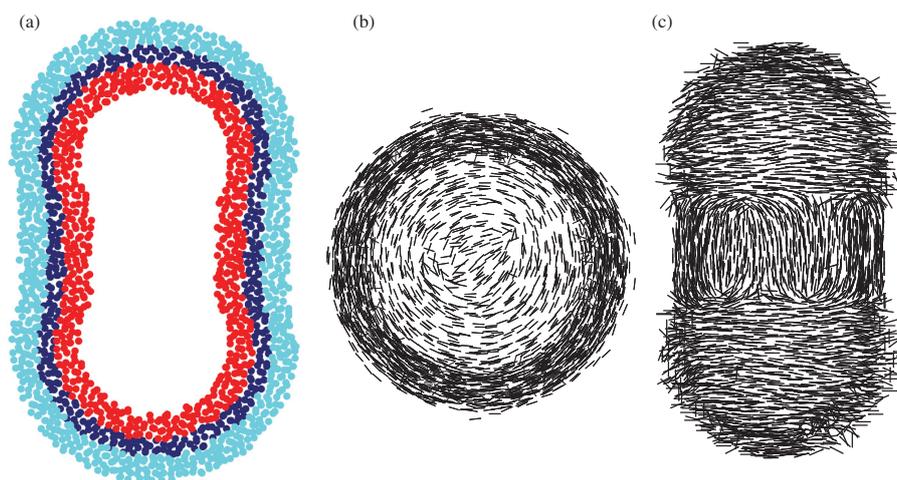


Figure 23. (a) The dumbbell-shaped NLC shell with the central cylindrical insertion confined between two solid layers consisting of fixed ghost molecules. Blue points denote NLC molecules, red and cyan points are internal and external ghost molecules, respectively. (b) The equilibrium molecular alignment seen from above north pole for the dumbbell-shaped NLC shell with the central cylindrical insertion. (c) The XZ projection of an equilibrium molecular alignment for the same NLC shell.

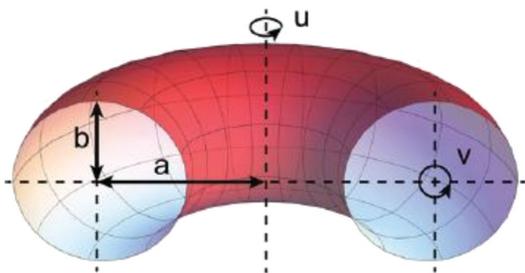


Figure 24. Illustration of a torus characterized by lengths a and b . The outer and inner radii are given by $R_{out} = a + b$ and $R_{in} = a - b$, respectively. The surface is parametrized in terms of the azimuth $u \in [0, 2\pi]$ and zenith $v \in [0, 2\pi]$ angles. Meridians and parallels on the torus are described by $u = \text{const}$ and $v = \text{const}$, respectively.

emulsions with a microcapillary device.[5,6] In particular, such a procedure allows to control the boundary conditions from the suitable variation of the surfactant concentration during the emulsion preparation. As consequence, the experimental preparation of nematic spherical shell has opened the possibility of generating a new class of self-assembly soft materials, similar to that observed in colloidal particles dispersed in nematic samples [54]. However, the dipolar or quadrupolar nature of topological defects at the surface colloidal particles is fixed, which restricts the application of such a system to obtain desirable structures for a particular application. This is not the case of nematic shells, once that the number and position of valence spots can be reasonably controlled by using an external electric field.[16] A new scheme has been recently created to promote assisted assembly of nematic colloids, which explores the strong trapping potentials provided by square pyramids with dimensions comparable to colloid dimensions.[55] This new scheme may help to overcome the effects associated with thermal fluctuations and randomly motion of guest particles in a fluid host, allowing to the production of complex architectures. This may be a fundamental step toward the realization of crystalline structure based on nematic spherical shells.

Although a promising scenario is observed for nematic spherical shell and their applications, the efforts to the experimental realization of complex shell structures seems to be very limited. In particular, two particular shell structures seem to be feasible using well established procedures used in investigation of other problems involving LC samples. The first case is the production of elliptical shells from double emulsions based on ternary or quaternary surfactant solutions. Indeed, aqueous solution of amphiphilic compound containing a long-chain alcohol may give rise to prolate and oblate

ellipsoidal micelles which may be explored to produce ellipsoidal shell.[56] A prominent example of ternary mixture with such characteristics is the potassium laurate/decanol/water, which exhibit three distinct nematic phases due to the formation of micelles with distinct shapes.[57] Further, elongated ellipsoid with pointy ends have been observed in a coassembly system containing a nonamphiphilic organic salts.[58] As a result, the main task for the formation of ellipsoidal shell from ternary and quaternary mixtures consists of determining whether production of double emulsion is feasible.

The second scenario corresponds to the formation spherocylindrical shell by using nanoparticles presenting a rod shape as the internal wall of nematic or smectic shells. Indeed, recent works have demonstrated the stability of gold nanorods in nematic and smectic LCs.[59,60] In fact, planar or homeotropic anchoring conditions can be induced at the nanorods surface, which depends on the dimensions, aspect ratio and surface functionalization of nanorods.[59] The production of spherocylindrical shell may be realized by using a similar microcapillary device for double emulsions, replacing the injection flow by the electrophoresis as the propulsion mechanism of nanorods through microfluidic channels.[61–63] In this case, the electrophoresis force is used to drag nanorods inside a nematic drop to the aqueous solution of a surfactant, as schematically represented in Figure 25. In this case, the production of spherocylindrical nematic shell from gold nanoparticles may open the possibility of a LC shell with tunable optical properties due to the high sensitivity of the plasmon resonance to the amplitude of an external field.[64] As a consequence, such hybrid nematic shell may be a promising alternative to generate assisted or self-assembly systems with tunable optical and nonlinear properties.

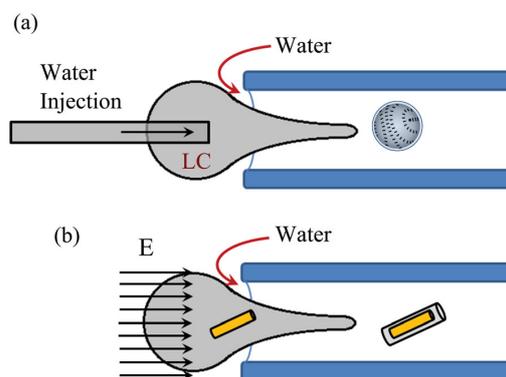


Figure 25. Schematic representation of a microcapillary device that replaces the (a) flow injection by the electrophoresis force to move gold nanoparticles [62,63].

7. Conclusion

Topological defects are ubiquitous in nature because they are an unavoidable consequence of continuous, symmetry-breaking phase transitions.[9] Due to their topological origin, configurations rich in topological defects commonly exhibit universal features independent on the concrete structure of the system. Thus, the physics of topological defects is of interest for all branches of physics, ranging from the nuclear to the cosmological scale.[65] LCs offer a great playground to study the formation and interaction of such defects, and NLC shells of different shapes provide us with a rich variety of these singularities in the orientational ordering.

The present review was devoted to a description of such singularities and their dependence on NLC's shape, especially, on principal curvatures of bounding surfaces. For example, it has been shown that the Gaussian curvature of these surfaces plays a very important role in a number, strength, and spatial location of the topological defects. In addition, the arrangement of these defects is very sensitive to external electric fields, and changing the strength and alignment of these fields, one can change the number and location of topological defects on NLC shells. Since, as it was proposed by Nelson,[11] the topological defects on NLC shells covering colloidal particles may play the role of attractive sites for polymeric ligands. These ligands could form links connecting these colloidal particles. NLC shells on colloidal particles of different shapes can be used as building blocks for possible micro and nanoscopic devices on the basis of new metamaterials, where atoms are replaced by colloids. The sensitivity of topological defects on NLC shells to external electric fields allows to consider them as potential multivalent building blocks with a tunable number of valence centers.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This work was supported by CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), and FAPEAL (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Alagoas). L.V. Mirantsev also acknowledges the kind hospitality of the Physics Institute at Universidade Federal de Alagoas where this work was developed (grant project CNPq/PV/400149/2014-1).

References

- [1] Svoboda K, Schmidt CF, Schnapp BJ, Block SM. Direct observation of kinesin stepping by optical trapping interferometry. *Nature*. 1993;365:721–727.
- [2] Brandow SL, Chen MS, Wang T, et al. Size-controlled colloidal Pd(II) catalysts for electroless Ni deposition in nanolithography applications. *J Electrochem Soc*. 1997;144:3425–3434.
- [3] Joannopoulos JD. Photonics: self-assembly lights up. *Nature*. 2001;414:257–258.
- [4] Lopez-Leon T, Nieves AF. Drops and shells of liquid crystal. *Colloid Polym Sci*. 2011;289:345–359.
- [5] Lopez-Leon T, Nieves AF, Nobili M, Blanc C. Nematic-smectic transition in spherical shells. *Phys Rev Lett*. 2011;106:247802-1–4.
- [6] Utada AS, Lorenceau E, Link DR, Kaplan PD, Stone HA, Weitz DA. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*. 2005;308:537–541.
- [7] Lopez-Leon T, Koning V, Devaiah KBC, Vitelli V, Nieves AF. Frustrated nematic order in spherical geometries. *Nat Phys*. 2011;7:391–394.
- [8] de Gennes PJ. *The physics of liquid crystals*. Oxford: Clarendon Press; 1993.
- [9] Mermin ND. The topological theory of defects in ordered media. *Rev Mod Phys*. 1979;51:591–648.
- [10] Kleman M, Lavrentovich O. *Soft matter physics: an introduction*. New York (NY): Springer-Verlag; 2003.
- [11] Nelson DR. Toward a tetravalent chemistry of colloids. *Nano Lett*. 2002;2:1125–1129.
- [12] Nelson EC, Braun PV. Enhancing colloids through the surface. *Science*. 2007;318:924–925.
- [13] Zhang Z, Keys AS, Chen T, Glotzer SC. Self-Assembly of patchy particles into diamond structures through molecular mimicry. *Langmuir*. 2005;21:11547–11551.
- [14] Vitelli V, Nelson DR. Nematic textures in spherical shells. *Phys Rev E*. 2006;74:021711-1–18.
- [15] Lagerwall JPF, Scalia G. A new era for liquid crystal research: applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Curr Appl Phys*. 2012;1387–1412.
- [16] Skačej G, Zannoni C. Controlling surface defect valence in colloids. *Phys Rev Lett*. 2008;100:197802.
- [17] Liang HL, Noh JH, Zentel R, Rudqist P, Lagerwall JPF. Tuning the defect configurations in nematic and smectic liquid crystalline shells. *Phil Rev Trans R Soc A*. 2013;371:20120258-1–15.
- [18] Lee SS, Kim B, Kim SK, Won JC, Kim YH. Robust microfluidic encapsulation of cholesteric liquid crystals toward photonic ink capsules. *Adv Mater*. 2015;27:627–633.
- [19] Bates MA, Skačej G, Zannoni C. Defects and ordering in nematic coatings on uniaxial and biaxial colloids. *Soft Matter*. 2010;6:655–663.
- [20] Oswald P, Pieranski P. *Nematic and cholesteric liquid crystals*. New York (NY): CRC Press; 2005.
- [21] Drzaic PS. *Liquid crystal dispersions*. Singapore: World Scientific; 1995.
- [22] Ondris-Crawford R, Boyko EP, Wagner BG, Erdmann JH, Zumer S, Doane JW. Microscope textures of nematic droplets in polymer dispersed liquid crystals. *J Appl Phys*. 1991;69:6380–6386.

- [23] Poulin P, Stark H, Lubensky TC, Weitz DA. Novel Colloidal Interactions in anisotropic fluids. *Science*. 1997;275:1770–1773.
- [24] Poulin P, Weitz DA. Inverted and multiple nematic emulsions. *Phys Rev E*. 1998;57:626–637.
- [25] Fernandez-Nieves A, Vitelli V, Utada AS, et al. Novel defect structures in nematic liquid crystal shells. *Phys Rev Lett*. 2007;99:157801-1–4.
- [26] Stark H. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Phys Rep*. 2001;351:287–474.
- [27] Lubensky TC, Prost J. Orientational order and vesicle shape. *J Phys II*. 1992;2:371–382.
- [28] Shin H, Bowick MJ, Xing XJ. Topological defects in spherical nematics. *Phys Rev Lett*. 2008;101:037802-1–4.
- [29] Lopez-Leon T, Fernandez-Nieves A. Topological transformations in bipolar shells of nematic liquid crystals. *Phys Rev E*. 2009;79:021707-1–5.
- [30] Poincare H. Sur les courbes définies par une équation différentielle. *J Math Pure Appl*. 1886;2:151–217.
- [31] Stoker JJ. *Differential geometry*. New York: Wiley Classics; 1989.
- [32] Hopf H. *Differential geometry in the large*. Berlin: Springer-Verlag; 1983.
- [33] Lebwohl PA, Lasher G. Nematic-liquid-crystal order – Monte Carlo calculation. *Phys Rev A*. 1972;6:426–429.
- [34] Sacanna S, Rossi L, Kuipers BWM, Philipse AP. Fluorescent monodisperse silica ellipsoids for optical rotational diffusion studies. *Langmuir*. 2006;22:1822–1827.
- [35] Fernandez-Nieves A. Engineering colloids with optical and geometrical anisotropies: de-coupling size monodispersity and particle properties. *Soft Matter*. 2006;2:105–108.
- [36] Lee SH, Song Y, Hosein ID, Liddell CM. Rotator and crystalline films via self-assembly of short-bond-length colloidal dimers. *J Mater Chem*. 2008;19:344–349.
- [37] van den Pol E, Thies-Weesie DME, Petrukhov AV, Vroeghe GJ, Kvashnina K. Influence of polydispersity on the phase behavior of colloidal goethite. *J Chem Phys*. 2008;129:164715-1–8.
- [38] Spivak M. *A comprehensive introduction to differential geometry 3*. Boston (MA): Publish or Perish; 1975.
- [39] Fabbri U, Zannoni C. A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Mol Phys*. 1986;58:763–788.
- [40] Frenkel D, Smit B. *Understanding molecular simulations: from algorithms to applications*. San Diego (CA): Academic Press; 1996.
- [41] Callan-Jones AC, Pelcovits RA, Slavin VA, Zhang S, Laidlaw DH, Lorient GB. Simulation and visualization of topological defects in nematic liquid crystals. *Phys Rev E*. 2006;74:061701-1–9.
- [42] Westin CF, Peled S, Gubjartsson H, Kikinis R, Jolesz FA. Geometrical diffusion measures for MRI from tensor basis analysis. *Proceedings of the International Society of Magnetic Resonance in Medicine (ISMRM)*; 1997.
- [43] Fernandez-Nieves A, Link DR, Weitz DA. Electro-optics of bipolar nematic liquid crystal droplets. *Phys Rev Lett*. 2007;92:105503-1–4.
- [44] Kralj S, Rosso R, Virga EG. Curvature control of valence on nematic shells. *Soft Matter*. 2011;7:670–683.
- [45] Park J-M, Lubensky TC. Topological defects on fluctuating surfaces: general properties and the Kosterlitz-Thouless transition. *Phys Rev E*. 1996;53:2648–2664.
- [46] Press WH, Flannery BP, Teukolsky SA, Vetterling W. *Numerical recipes*. Cambridge: Cambridge University Press; 1986.
- [47] Rosso R, Virga EG, Kralj S. Parallel transport and defects on nematic shells. *Continuum Mech Thermodyn*. 2012;24:643–664.
- [48] de Oliveira EJM, de Oliveira IN, Lyra ML, Mirantsev LV. Tunable topological valence in nematic shells on spherocylindrical colloidal particles. *Phys Rev E*. 2016;93:012703-1–5.
- [49] Pereira MSS, Canabarro AA, de Oliveira IN, Lyra ML, Mirantsev LV. A molecular dynamics study of ferroelectric nanoparticles immersed in a nematic liquid crystal. *Eur Phys J E*. 2010;31:81–87.
- [50] Mirantsev LV, Sonnet AM, Virga EG. Geodesic defect anchoring on nematic shells. *Phys Rev E*. 2012;86:020703(R).
- [51] Allen M, Tildesley DJ. *Computer simulations of liquids*. Oxford: Clarendon Press; 1987.
- [52] Vitelli V, Turner AM. Anomalous coupling between topological defects and curvature. *Phys Rev Lett*. 2004;93:215301-1–4.
- [53] Jesenek D, Kralj S, Rosso R, Virga E. Defect unbinding on a toroidal nematic shell. *Soft Matter*. 2015;11:2434–2444.
- [54] Mušević I, Škarabot M, Tkalec U, Ravnik M, Žumer S. Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects. *Science*. 2008;313:954–968.
- [55] Silvestre NM, Liu Q, Senyuk B, Smalyukh II, Tasinkevych M. Towards template-assisted assembly of nematic colloids. *Phys Rev Lett*. 2014;112:225501-1–5.
- [56] Figueiredo Neto AM, Salinas S. *The physics of lyotropic liquid crystals*. New York (NY): Oxford University Press; 2005.
- [57] Galerne Y, Figueiredo Neto AM, Liébert L. Orientational order parameter and shape anisotropy of the micelles in a lyotropic nematic phase. *Phys Rev A*. 1985;31:4047–4048(R).
- [58] Varghese N, Shetye GS, Bandyopadhyay D, et al. Emulsion of aqueous-based nonspherical droplets in aqueous solutions by single-Chain surfactants: templated assembly by nonamphiphilic lyotropic liquid crystals in water. *Langmuir*. 2012;28:10797–10807.
- [59] Senyuk B, Glugla D, Smalyukh II. Rotational and translational diffusion of anisotropic gold nanoparticles in liquid crystals controlled by varying surface anchoring. *Phys Rev E*. 2013;88:062507.
- [60] de Melo PB, Nunes AM, Omena L, et al. Thermo-optical properties and nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanoparticles. *Phys Rev E*. 2015;92:042504.
- [61] Pumera M. Electrochemically powered self-propelled electrophoretic nanosubmarines. *Nanoscale*. 2010;2:1643–1649.
- [62] Edwards B, Engheta N, Stephane Evoy S. Electric tweezers: experimental study of positive dielectrophoresis-based

- positioning and orientation of a nanorod. *J Appl Phys.* [2007](#);102:024913-1-5.
- [63] Liu H, Bau HH, Hu HH. Electrophoresis of concentrically and eccentrically positioned cylindrical particles in a long tube. *Langmuir.* [2004](#);20:2628-2639.
- [64] Müller J, Sönnichsen C, von Poschinger H, von Plessen G, Klar TA, Feldmann J. Electrically controlled light scattering with single metal nanoparticles. *Appl Phys Lett.* [2002](#);81:171-173.
- [65] Zurek WH. Cosmological experiments in superfluid helium?. *Nature.* [1985](#);317:505-508.
- [66] Bowick M, Nelson DR, Travesset A. Curvature-induced defect unbinding in toroidal geometries. *Phys Rev E.* [2004](#);69:041102-1-12.