

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - MESTRADO

CATHARINA BATISTA DE ARAUJO

Formação de defeitos topológicos em cascas
nemáticas com formato de haltere

Maceió - Brasil
Fevereiro - 2020

CATHARINA BATISTA DE ARAUJO

Formação de defeitos topológicos em cascas nemáticas com formato de haltere

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 Marcos Nunes de Oliveira

Maceió - Brasil
Fevereiro - 2020

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

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

A663f Araujo, Catharina Batista de.
Formação de defeitos topológicos em cascas nemáticas com formato de haltere /
Catharina Batista de Araujo. – 2020.
60 f. : il. color.

Orientador: Italo Marcos Nunes de Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto
de Física. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 59-60.

1. Cristais líquidos. 2. Casca nemática. 3. Defeito topológico. I. Título.

CDU:544.252.22



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Formação de defeitos topológicos em cascas
nemáticas com formato de haltere”

por

Catharina Batista de Araujo

A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Andressa Maria da Silva Nunes, do Campus Palmeira dos Índios do Instituto Federal de Alagoas, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 9 de março de 2020

Italo Marcos Nunes de Oliveira
Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maria Socorro Seixas Pereira
Prof^a. Dr^a. Maria Socorro Seixas Pereira

Andressa Maria da Silva Nunes
Prof^a. Dr^a. Andressa Maria da Silva Nunes

Aos meus pais e todos aqueles que de forma direta ou indireta ajudaram-me nessa caminhada.

Agradecimentos

À minha irmã, Christiane, que sempre acreditou em mim e não deixou que eu abandonasse esse sonho. Aos meus pais, Maria Liege e José Cristiano, por todo apoio e carinho. Vocês estão em tudo o que faço. Esse trabalho é dedicado a vocês.

Ao meu orientador, Prof. Italo Nunes de Oliveira, pela oportunidade de fazer parte do GLAP, por sua paciência e, principalmente, a orientação ao longo dos últimos anos que foi de grande importância para que além da realização desse trabalho eu pudesse crescer como estudante e pesquisadora. Muito obrigada.

Aos amigos do GLAP, especialmente a Ellena, por sua contribuição no desenvolvimento desse trabalho. Ao Waltinho e Debs por todos os momentos de descontração dentro e fora do Instituto de Física. Ao Rafael, Raul e Ricardinho por todas as conversas e os cafezinhos. Ao PVinho, por todo apoio e paciência durante os últimos anos. A Pam, por toda sua empatia e auxílio nesses últimos meses do mestrado. Ao Pedro, que me acompanha desde cálculo 1. Vocês são os melhores amigos que fiz nesses últimos anos.

Ao Galileu, o companheiro de quatro patas que acompanhou essa jornada, embora estivesse dormindo enquanto eu estudava.

Agradeço a todos os professores do Instituto de Física. Em especial, aos professores Sérgio Lyra, Socorro Pereira, Wandearley Dias, Solange Bessa e Marcelo Lyra por contribuírem enormemente na minha formação.

À minha prima, Roberta. Saudades de todas as vezes que te encontrava sem combinar na cantina do IQB e de tantas outras coisas. A minha vó, Maria, que sempre perguntava como estava os estudos. Ambas partiram durante a realização deste trabalho, mas sei que estão felizes por mais esta etapa.

“Alice: Como você sabe que eu sou louca?
Gato: Só pode ser. Se não, não teria vindo pra cá.”
Alice no País das Maravilhas

Resumo

Nas últimas décadas, diversos estudos estão concentrados na análise do surgimento de defeitos topológicos em cristais líquidos confinados em geometrias curvas. Desta forma, abordamos os principais resultados dessas pesquisas, como o estudo das cascas esféricas de cristais líquidos nemáticos, juntamente com o método de formação dessas cascas, e o estudo de cascas nemáticas com curvatura variável. Realizamos a análise teórica da formação de defeitos topológicos em cristais líquidos confinados em cascas nanoscópicas. Para isso, analisamos os tipos mais frequentes de desclinações de barreira e como identificar a carga topológica associada a um defeito. Vários são os fatores que podem modificar os defeitos topológicos em uma casca, como variação da temperatura e os efeitos de campo externo. Desta forma, o trabalho é destinado ao estudo da aplicação de um campo elétrico externo numa casca nemática com geometria de haltere. Para isso, observamos como a geometria de confinamento afeta a formação de defeitos topológicos em cristais líquidos quando confinados em cascas com a geometria em particular. Usamos a técnica de Dinâmica Molecular para investigar a formação de defeitos em amostras líquida cristalinas na fase nemática. Apresentamos os resultados da simulação molecular do campo do diretor a partir da influência do campo elétrico longitudinal e do campo elétrico transversal.

Palavras-chave: 1. Cristal líquido 2. Defeito topológico 3. Casca nemática

Abstract

In the last decades, several studies have been carried to analyze topological defects in liquid crystals confined in curved geometries. In this way, we approach the main results of these researches, such as the study of spherical shells of liquid nematic crystals, together with the method of formation of these shells, and the study of nematic shells with variable curvature. We performed the theoretical analysis of the formation of topological defects in liquid crystals confined to nanoscopic shells. For this, we analyze the most frequent types of barrier disclination and how to identify the topological charge associated with the defect. There are several factors that can modify topological defects in a shell, such as temperature variation and external field effects. We used Molecular Dynamics to investigate the formation of defects in liquid crystals samples in the nematic phase. In this work, we show the results of the molecular simulation of the director field from the influence of the longitudinal electric field and the transverse electric field.

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

Lista de Figuras

1.1	Esquema representativo do ordenamento nos estados sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.	4
1.2	Ilustração do vetor diretor.	4
1.3	(a)Representação de moléculas anfífilas e (b)formação de micelas.	5
1.4	(a)Ilustração da fase lamelar e (b)representação de uma membrana celular. . .	6
1.5	Ilustração de cristais líquidos poliméricos de cadeia principal.	7
1.6	Estrutura química básica de uma molécula de cristal líquido.	8
1.7	A estrutura química do para-azoxianizol (PAA). Esta, e muitas outras moléculas mesogênicas (formadoras da fase líquida cristalina) são caracterizadas pelo mesmo padrão geral de dois anéis aromáticos ligados rigidamente em uma estrutura em forma de bastonete. Os grupos terminais geralmente variam, de um CH ₃ simples no PAA, a cadeias flexíveis mais longas no MBBA ou unidades de dipolos, por exemplo um grupo CN na família dos cyanobiphenyls (5CB). .	9
1.8	(a) Esquema representativo da fase nemática. (b) Textura nemática observada através da técnica de microscopia de luz polarizada.	9
1.9	Fase nemáticas biaxial com constituintes básicos ortorrômnicos.	10
1.10	Representação esquemática da mesofase esméctica A. Ao lado a textura dessa fase, obtida através de microscopia de luz polarizada.	11
1.11	Representação esquemática da mesofase esméctica B. Ao lado uma ilustração da rede de hexágonos.	11
1.12	Representação esquemática da fase colestérica.	12
1.13	Representação esquemática das fases (a)colunar e (b) nemática para cristais líquidos discóticos.	13
1.14	Representação esquemática do empacotamento molecular em uma mesofase colunar a) ordenada e em uma mesofase colunar b) desordenada.	14
2.1	Representação do eixo maior da molécula, \vec{a} , em relação ao vetor diretor \vec{n} . . .	17
2.2	Função de distribuição $f(\theta)$ para um sistema de bastões na fase nemática. . .	18
2.3	Tipos de ancoramento superficial de cristais líquidos nemáticos entre duas superfícies planas: (a)ancoramento planar, (b)inclinado e (c)homeotrópico. . .	21

2.4	Tipos de deformação do vetor diretor em amostras líquida cristalinas entre duas superfícies planas. Em (a) temos uma deformação tipo splay, (b) twist e em (c) bend.	22
2.5	Cristal líquido nemático com forte alinhamento homeotrópico. À esquerda, na ausência de campo externo e à direita, na presença de campo externo.	23
2.6	Cristal líquido nemático com fraco alinhamento homeotrópico na presença de campo externo.	23
2.7	Cristal líquido nemático confinado entre duas superfícies planas sob ação de campo magnético. (a) Ancoramento planar. (b) Ancoramento homeotrópico.	24
2.8	Transição de Fredericks na geometria splay.	25
2.9	Transição de Fredericks na geometria twist.	25
2.10	Transição de Fredericks na geometria bend.	26
2.11	Representação esquemática de desclinações de barreira.	27
2.12	Tipos mais frequentes de desclinações de barreira.	28
2.13	Textura de Schlieren de uma fase nemática sob condições de ancoragem planar com (a) baixa ampliação e (b) alta ampliação.	28
2.14	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).	29
2.15	Configurações do diretor na vizinhança de linhas de defeito observadas em texturas Schlieren.	29
2.16	(a) Desclinação 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.	30
2.17	Microscopia eletrônica de transmissão de nanobastões de ouro imersos no cristal líquido nemático 5CB. Note-se a existência de uma camada líquido cristalina em torno dos nanobastões, indicando a formação de uma casca nemática nanoscópica.	31
2.18	Produção de cascas nemáticas através do processo de emulsão dupla.	32
2.19	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 $\eta = 0,03$, sendo possível ver a migração dos defeitos; (d) vista lateral e (c) vista polar da casca para $\eta = 0,06$, com o colapso dos defeitos na região polar.	32

2.20	Configurações do diretor para duas cascas nemáticas com espessura não uniforme na superfície de partícula elipsoidal oblata. (a) A casca é mais fina na raio equatorial. (b) A casca é mais fina na raio polar.	33
2.21	Grau de ordem nemática mostrando as posições dos defeitos para valores crescentes de β e α com $\alpha = 1$. (a) $\beta = 1,05$, (b) $\beta = 1,1$, (c) $\beta = 1,15$, (d) $\beta = 1,2$	34
2.22	Configuração inicial no estado de equilíbrio para o (a) polo norte da casca esferocilíndrica, (b) projeção na ausência de campo elétrico vista de dentro da casca e (c) mapeamento da carga topológica da casca vista de fora.	34
3.1	Passos para uma simulação através de dinâmica molecular.	40
3.2	Representação do sistema de interesse cercado por sistemas similares com as mesmas configurações.	41
3.3	Convenção da imagem mínima em um sistema bidimensional.	42
4.1	Seção longitudinal de uma casca com formato <i>dumbbell</i> de moléculas de cristal líquido nemático (hastes pretas), confinadas por camadas interna e externa de moléculas virtuais (hastes vermelhas).	44
4.2	Curva típica descrita pelas equações 4.12. Sua revolução em torno do eixo z gera uma superfície em forma de haltere com curvaturas negativas e positivas.	47
4.3	Ilustração tridimensional da geometria <i>dumbbell</i> . Ao lado da representação da casca há ilustrado um sistema de coordenadas local da k -ésima célula.	48
4.4	Direção do campo elétrico (a) longitudinal e (b) transversal.	48
4.5	Vista superior do polo norte correspondente à projeção $XY+$ da casca nemática para diferentes valores do campo elétrico externo transversal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0,0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0,5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1,0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2,0$ e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4,0$	49
4.6	Projeção YZ das cascas nemáticas sob um campo elétrico externo longitudinal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0,0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0,5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1,0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2,0$, e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4,0$	50
4.7	Mapeamento 3D das cargas topológicas das cascas nemáticas em formato de haltere sob um campo elétrico externo transversal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0,0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0,5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1,0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2,0$ e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4,0$	51

- 4.8 (a) Representação esquemática da geometria do haltere, mostrando a distância e o ângulo polar relativo entre os núcleos dos defeitos. (b) Evolução temporal da distância entre os dois núcleos de defeitos para diferentes valores do campo elétrico externo. (c) Evolução temporal do ângulo polar relativo entre os dois núcleos de defeitos para diferentes valores do campo elétrico externo. 51
- 4.9 A dependência da distância ζ/σ em razão de $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}}$ da casca nemática. 52
- 4.10 (a) Dependência do parâmetro de ordem λ_1 com o ângulo azimutal Φ para a região XY+ para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$ 53
- 4.11 Vista superior do polo norte correspondente à projeção XY + da casca nemática para diferentes valores do campo elétrico externo longitudinal:(a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8.0$ 53
- 4.12 Projeção YZ das cascas nemáticas sob um campo elétrico externo longitudinal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8.0$ 54
- 4.13 Mapeamento 3D das cargas topológicas das cascas nemáticas em formato de haltere sob um campo elétrico externo longitudinal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$ e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$, (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8.0$ 55
- 4.14 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 4.11f. 55

SUMÁRIO

Lista de figuras	vii
1 Introdução	1
1.1 Breve Históricos dos Cristais líquidos	1
1.2 Cristal Líquido: O Novo Estado da Matéria	3
1.2.1 Fases Líquido Cristalinas Liotrópicas	5
1.2.2 Cristais Líquidos Poliméricos	6
1.2.3 Classificação dos Cristais Líquidos Termotrópicos	7
1.3 Aplicações Tecnológicas	14
1.4 Objetivo e Descrição do Trabalho	14
2 Cristais Líquidos Confinados	16
2.1 O Parâmetro de Ordem	16
2.2 Parâmetro de Ordem na Fase Nemática	16
2.2.1 Parâmetro de Ordem Microscópico	16
2.2.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico	19
2.3 Efeito de Superfície	20
2.4 Efeitos de Campos Externos na Fase Nemática	22
2.4.1 Transição de Freedericks	24
2.5 Defeitos Topológicos	26
2.5.1 Desclinações de Barreira	26
2.5.2 Defeitos Pontuais	29
2.6 Cascas Nemáticas	30
2.7 O Teorema de Poincaré	31
2.8 Cascas Nemáticas Esféricas	31
3 Simulação Computacional	36
3.1 Monte Carlo	37
3.1.1 O Algoritmo de Metropolis	37
3.2 Dinâmica molecular	38
3.2.1 Condições de Contorno	40
3.2.2 Técnicas de Integração	41

4	Defeitos Topológicos em Cascas Nemáticas Nanoscópicas	44
4.1	Detalhes das Simulações	44
4.1.1	Geometria <i>Dumbbell</i>	46
4.1.2	Aplicação do Campo Elétrico	49
5	Considerações Finais e Perspectivas	57
	Bibliografia	59

Introdução

O estudo da fase líquida cristalina teve início no final do século XIX com os trabalhos de Friedrich Reinitzer [1]. Devido à rica fenomenologia e por compreender uma área bastante interdisciplinar, diversas pesquisas são aprofundadas e novas aplicações são desenvolvidas. Em especial, podemos observar que cristais líquidos confinados em estruturas microscópicas e nanoscópicas têm sido objeto de intensa análise, pois a dinâmica desses sistemas é singular e possui grande potencial de utilização nas áreas biológicas [2] e tecnológicas [3].

1.1 Breve Históricos dos Cristais líquidos

Em 1888, o químico e botânico austríaco Friedrich Reinitzer, trabalhando no Instituto de Fisiologia Vegetal da então Universidade de Praga, atualmente Universidade Carolina de Praga, observou um fenômeno o qual considerou incomum [1]. Reinitzer estava conduzindo experimentos com um composto à base de colesterol a fim de investigar a utilidade dessa substância nas plantas. Quando empenhou-se para determinar com precisão o ponto de fusão, ficou impressionado pelo fato de que sua amostra parecia ter dois pontos de fusão. Em seus experimentos, Reinitzer aumentou a temperatura de uma amostra sólida e observou o cristal se transformar em um líquido nebuloso. À medida que aumentava a temperatura, o material mudou novamente para um líquido transparente. Por causa desse trabalho inicial, Reinitzer é muitas vezes creditado com a descoberta de uma nova fase da matéria.

Numa primeira instância, Reinitzer atribuiu estes dois pontos de fusão a impurezas que a sua amostra pudesse conter, no entanto, após várias tentativas ele verificou que aquele comportamento repetia-se mesmo com o espécime refinado. Incapaz de explicar o fenômeno que observava, Reinitzer pediu ajuda ao físico alemão Otto Lehman, especialista em ótica cristalina.

Lehmann constatou que as moléculas do líquido nebuloso possuíam ordenamento posicional. Em contraste, o líquido transparente tinha o comportamento característico dos líquidos. Por fim, o físico percebeu que o líquido nebuloso era um novo estado da matéria

e cunhou o nome de cristal líquido, ilustrando que era algo entre um líquido e um sólido, compartilhando propriedades importantes de ambos os estados.

Antes das descobertas de Reinitzer e Lehmann, os cientistas só reconheciam três estados da matéria. A ideia geral era de que toda a matéria normalmente tinha um ponto de fusão, em que se transformava de sólido em líquido, e um ponto de ebulição em que se transformava de líquido em gás. Atualmente, graças a Reinitzer, Lehmann e seus seguidores, sabemos que alguns compostos orgânicos não apresentam apenas uma transição entre os estados sólido e líquido, mas uma série de transições que envolvem outras fases. É comum usar mesofase (do grego *Mesos Morphe* - entre fases) como nomenclatura para se referir a essas fases.

Em 1907, Daniel Vorländer, químico de origem alemã, conseguiu identificar as características moleculares, propriedades estruturais, com maior possibilidade de dar origem a fases líquido cristalinas [4]. A conclusão mais importante desse trabalho foi a maior propensão das moléculas alongadas produzirem essas mesofases.

Na década de 1960, um físico teórico francês, Pierre-Gilles de Gennes, que trabalhava com magnetismo e supercondutividade, voltou seu interesse para os cristais líquidos e prontamente encontrou fascinantes analogias entre os cristais líquidos e os supercondutores, bem como materiais magnéticos. Seu trabalho foi recompensado com o Prêmio Nobel de Física de 1991. A Academia Real das Ciências da Suécia o laureou “pela descoberta que os métodos desenvolvidos para estudar os fenômenos de ordem em sistemas simples podem ser generalizados a formas mais complexas da matéria, em particular aos cristais líquidos e aos polímeros líquidos”. O desenvolvimento moderno da ciência de cristais líquidos tem sido profundamente influenciado pelo trabalho de Pierre-Gilles de Gennes.

Na mesma década dos importantes trabalhos do físico Pierre-Gilles de Gennes com cristais líquidos, o químico Richard Williams começou a pesquisar o uso de cristais líquidos, em particular os cristais líquidos confinados, enquanto trabalhava para os Laboratórios da Radio Corporation of America (RCA) [5]. A pesquisa trouxe como resultado que quando uma fina camada de cristal líquido nemático de anisotropia dielétrica negativa e anisotropia de condutividade positiva, com condutividade $> 10^{-10} \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$, é colocada entre duas placas de vidro tratadas com ITO e uma corrente alternada de baixa frequência é aplicada, observamos que em baixas voltagens ($\sim 1 \text{ V}$) as moléculas são alinhadas normais ao campo elétrico e, portanto, paralelas as placas de vidro. Neste regime qualquer feixe de luz é refletido ou transmitido specularmente. Quando a tensão atinge um valor crítico V_w ($\sim 5 \text{ V}$) é observada uma distorção no alinhamento nemático. Esse estado perturbado, observado apenas acima de um limiar bem definido, V_w , em baixas frequências, é caracterizado por estrias paralelas regulares. A separação entre as tiras paralelas é aproximadamente igual à espessura da camada do cristal líquido. Esse padrão é conhecido

como "domínio de Williams".

O colega de William, George H. Heilmeier, liderou uma equipe de dois químicos na RCA, Joel E. Goldmacher e Joseph A. Castellano. O trabalho desses pesquisadores tinham como base a presença de cristais líquidos nemáticos à temperatura ambiente [5]. Sua pesquisa levou aos primeiros displays de cristal líquido.

A aplicação mais comum dos cristais líquidos confinados são os mostradores ou displays de cristal líquido, os "LCDs". A indústria de LCD começou no início dos anos 1970 e, juntamente com o desenvolvimento científico e de engenharia, se tornou uma indústria milionária. À medida que a pesquisa sobre este campo continua e à medida que novas aplicações são desenvolvidas, os cristais líquidos possuem um papel importante na vida moderna.

1.2 Cristal Líquido: O Novo Estado da Matéria

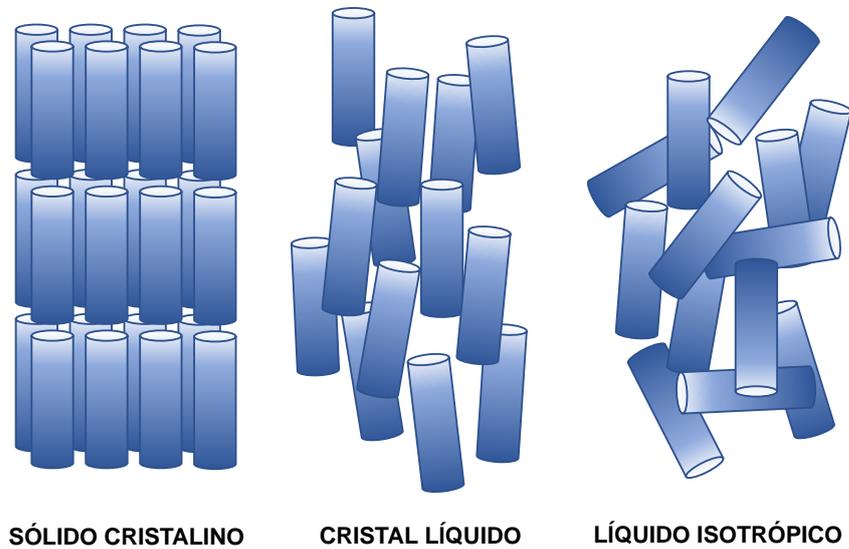
O estado líquido cristalino é uma fase da matéria observada entre o sólido cristalino e o estado líquido isotrópico (ver figura 1.1). Quando em estado líquido cristalino, também conhecido como mesomórfico, os materiais apresentam simultaneamente propriedades físicas características dos líquidos – como a fluidez, por exemplo – e dos sólidos – como a anisotropia¹ em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Os CLs são constituídos, de forma geral, por moléculas orgânicas anisométricas, essencialmente em formato de bastão ou com a estrutura em forma de um disco. Além disso, pode coexistir nos cristais líquidos uma ordem orientacional de longo alcance com diferentes graus de ordenamento posicional. Isto abre a possibilidade de obter diferentes organizações moleculares e, por consequência, dar origem a diferentes fases líquido cristalinas.

Os cristais líquidos são classificados em mesofases, basicamente por sua simetria e grau de ordenamento. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas. Um exemplo de quebra de simetria é a existência de uma média não nula na orientação molecular em um composto formado por moléculas em formato de bastão. A direção média de orientação do eixo maior da molécula é chamada de vetor diretor \vec{n} , podendo ser representada como uma seta, como mostrado na figura 1.2. Seja θ o ângulo que define a direção entre o diretor e o eixo maior da molécula. Na fase isotrópica, θ varia entre 0° e 90° , representando todas as possíveis direções de um arranjo aleatório.

Em geral, existem dois tipos de cristais líquidos: os termotrópicos e os liotrópicos. As diferentes mesofases podem ser obtidas pela variação da temperatura, enquanto que as diferentes liomesofases podem ser obtidas através da variação da concentração dos

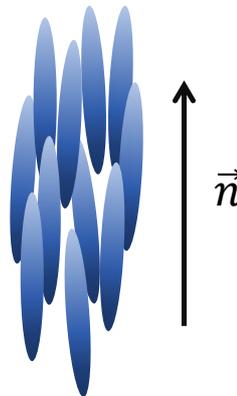
¹É a característica que uma substância possui em que uma certa propriedade física varia com a direção.

Figura 1.1: Esquema representativo do ordenamento nos estados sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.



Fonte: Autora, 2020.

Figura 1.2: Ilustração do vetor diretor.



Fonte: Autora, 2020.

componentes, isto é, a concentração de um composto na solução é o parâmetro mais importante para a determinação da estabilidade do estado.

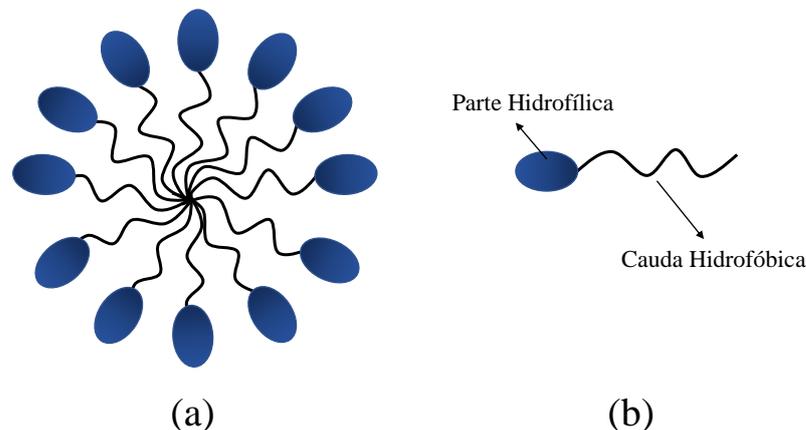
Neste trabalho investigamos as propriedades dos cristais líquidos termotrópicos, particularmente na fase nemática. Por essa razão, discutiremos com minuciosidade apenas as características desses tipos de materiais.

1.2.1 Fases Líquido Cristalinas Liotrópicas

Como dito anteriormente, estados líquido-cristalino em que as transições de uma fase para outra ocorrem a partir de variações de concentração numa dado solvente (normalmente água) são conhecidos como cristal líquido liotrópico.

Exemplos de cristais líquidos liotrópicos são soluções aquosas concentradas de sabão – ou, mais comumente, de materiais anfifílicos. Compostos anfifílicos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos bem diferentes em suas propriedades de solubilidade. Isto é, uma parte da molécula é hifrofílica, ou seja, altamente solúvel em água e solventes polares e a outra parte é hidrofóbica, insolúvel em água, mas solúvel em hidrocarbonetos e solventes apolares (figura 1.3). A formação destas mesofases, geralmente, são dadas por:

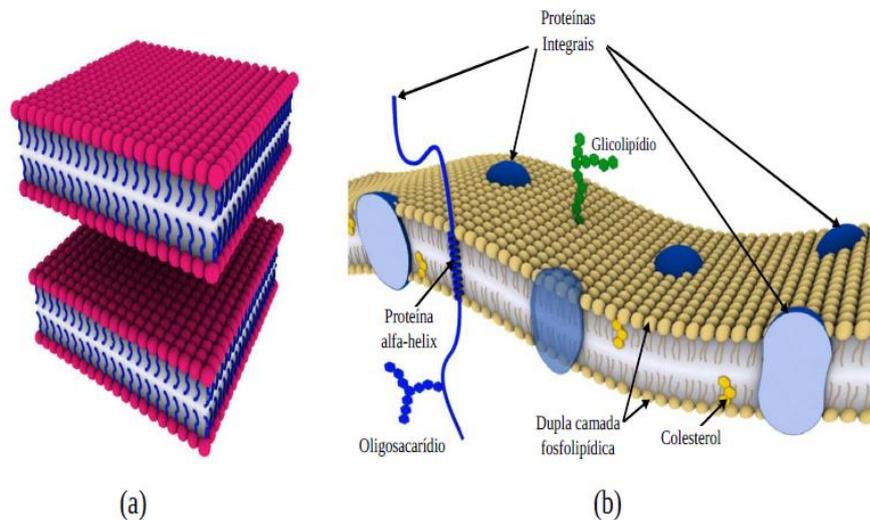
Figura 1.3: (a) Representação de moléculas anfifílicas e (b) formação de micelas.



Fonte: Pereira, 2011 (Adaptado) [6].

- Agregação espontânea das moléculas para formar micelas.
- Agregação das micelas em fases hexagonais, ou sua fusão para formar bicamadas esméticas.

Os cristais líquidos liotrópicos estão presentes nas células, cujas membranas são formadas por bicamadas fosfolipídicas. Essa estrutura de bicamadas é relacionada aos cristais líquidos liotrópicos, numa fase conhecida como *fase lamelar*. Nessa fase, as moléculas anfifílicas se organizam em camadas de modo a confinar o solvente, a água, entre as lamelas, como mostra a figura 1.4. O estudo dessa fase é extremamente importante não só pelo fato da pesquisa fundamental sobre estrutura micelar, mas pela aplicabilidade nas áreas biológicas e médicas. Por outro lado, fatores como a evaporação do solvente, baixa anisotropia dielétrica e baixa birrefringência muitas vezes impossibilita o uso dessa fase em aplicações tecnológicas.

Figura 1.4: (a) Ilustração da fase lamelar e (b) representação de uma membrana celular.

Fonte: Figueredo Neto, 2011 [7].

1.2.2 Cristais Líquidos Poliméricos

Os polímeros são macromoléculas com sua estrutura caracterizada por um padrão de repetição, em que a repetição dos monômeros fornece uma estrutura de cadeia. Por conseguinte, o tamanho médio de cada cadeia é referido como o grau de polimerização [8]. Os polímeros que apresentam a fase líquido cristalina podem ser classificados em dois grupos:

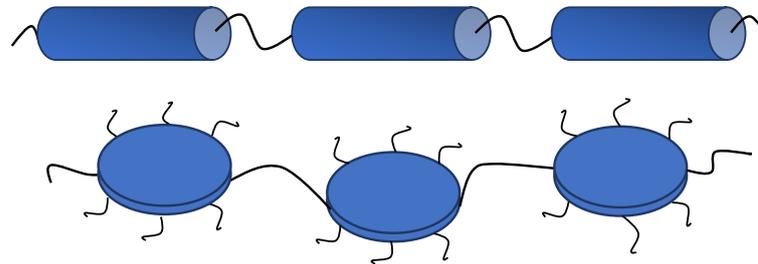
Polímeros de Cadeia Principal

Os polímeros de cadeia principal são compostos de partes mesogênicas, que devem ser anisotrópicas e rígidas, ligadas umas às outras com elos flexíveis, como mostrado na figura 1.5. A possibilidade de variar a natureza do grupo mesogênico, o espaçador flexível, o comprimento da cadeia, faz com que ocorra uma grande variedade desses polímeros sintéticos.

Polímeros de Cadeia Lateral

O cristal líquido polimérico de cadeia lateral é caracterizado por seus radicais mesogênicos serem inseridos lateralmente na cadeia principal do polímero. Isto é, nenhum segmento rígido está presente na cadeia principal, os segmentos da cadeia podem girar livremente em torno das várias ligações [9].

Figura 1.5: Ilustração de cristais líquidos poliméricos de cadeia principal.



Fonte: Autora, 2020.

1.2.3 Classificação dos Cristais Líquidos Termotrópicos

Há uma vasta gama de estudos com ênfase nas propriedades dos cristais líquidos termotrópicos. Esse grupo é normalmente constituído por moléculas alongadas ou por moléculas discóticas.

Friedel [10] classificou os cristais líquidos termotrópicos em formato de bastão, que são chamados de moléculas calamíticas, em três grandes grupos: a fase nemática, a colestérica e as fases esmélicas. Essas mesofases serão discutidas a seguir.

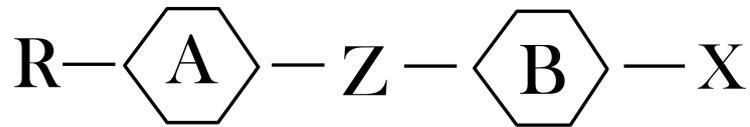
Moléculas Calamíticas

Um cristal líquido termotrópico calamítico possui moléculas em forma de bastão, onde uma fração do seu comprimento é rígida e apresenta uma forma alongada. Isto é, uma das dimensões é muito maior do que as outras duas.

As moléculas são em geral constituídas de uma parte rígida central com dois ou mais anéis (aromáticos ou heteroaromáticos), que podem estar ligados entre si por grupos conectores, podendo aumentar o comprimento e a flexibilidade da molécula atribuindo uma forma adequada para a formação da mesofase, além das ramificações terminais que são geralmente cadeias alifáticas².

A estrutura química específica de uma molécula de um cristal líquido termotrópico é mostrada na figura 1.6, onde A e B representam dois grupos cíclicos, que podem ser aromáticos ou do tipo ciclohexano. Estes grupos são conectados por uma cadeia rígida, Z, que é responsável pela parte rígida da amostra. Há ainda a presença de duas cadeias flexíveis R e X, conectadas à parte central rígida da molécula. Tais cadeias são responsáveis pela variedade de mesofases que um composto pode apresentar.

²É a cadeia que possui pelo menos duas extremidades ou pontas, não há nenhum encadeamento, fechamento, ciclo ou anel nela.

Figura 1.6: Estrutura química básica de uma molécula de cristal líquido.

Fonte: Autora, 2020.

Mesofase Nemática

A mesofase nemática é caracterizada por um alto grau de ordem orientacional de longo alcance, mas com ordem posicional de curto alcance. Isto é, as moléculas são dispostas no espaço com ordem posicional do tipo líquida isotrópica. As moléculas na fase nememática estão orientadas, em média, paralelas ao vetor diretor \vec{n} , sendo que as direções \vec{n} e $-\vec{n}$ são equivalentes.

A molécula mesogênica representativa para a formação da fase nemática é a para-azoxyanizole (PAA), figura 1.7 [11]. Sua forma é semelhante a uma haste e suas ligações químicas a tornam mais polarizável ao longo de seu eixo maior.

Os cristais líquidos nemáticos possuem anisotropia em relação às propriedades ópticas (diferentes índices de refração na direção paralela e perpendicular), viscosidade, susceptibilidade elétrica e magnética, condutividade elétrica e térmica [9].

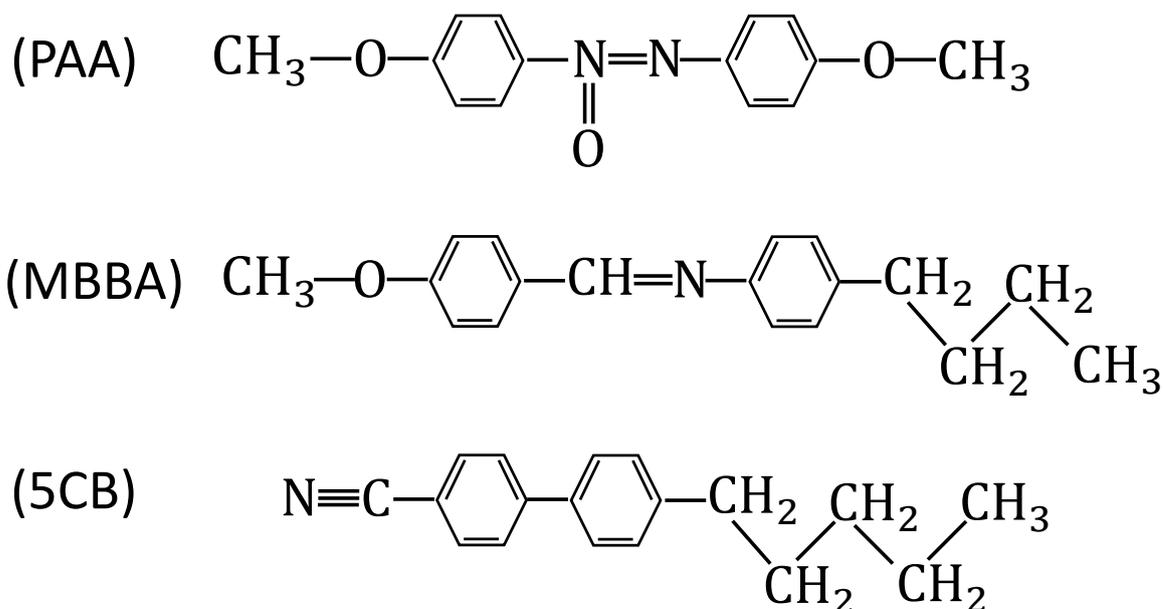
Uma representação esquemática da ordem nemática e da sua textura quando analisada através da técnica de microscopia de luz polarizada é mostrada na figura 1.8.

A depender do formato da molécula, foram identificadas nos cristais líquidos termotrópicos duas fases nemáticas uniaxiais. Além dessas, podemos encontrar a fase nemática biaxial.

O caso de constituintes com a forma de bastão foi representado na figura 1.1. Há os que possuem os constituintes com a forma de discos, os quais serão discutidos mais adiante. Essas fases são denominadas nemática calamítica (N_C) e nemática discótica (N_D), respectivamente. A característica uniaxial é devido ao fato de que o eixo definido pelo vetor \vec{n} é um eixo de simetria infinita. Em outras palavras, todas as propriedades físico-químicas macroscópicas desses materiais nessas fases são as mesmas ao longo de qualquer direção paralela a \vec{n} . Como exemplo, o índice de refração de um cristal líquido na fase nemática possui um valor no caso da luz incidir no material segundo uma direção perpendicular a \vec{n} e outro valor se a direção de incidência da luz for paralela a \vec{n} . Dessa forma, são materiais birrefringentes, que é uma propriedade encontrada em muitos sólidos.

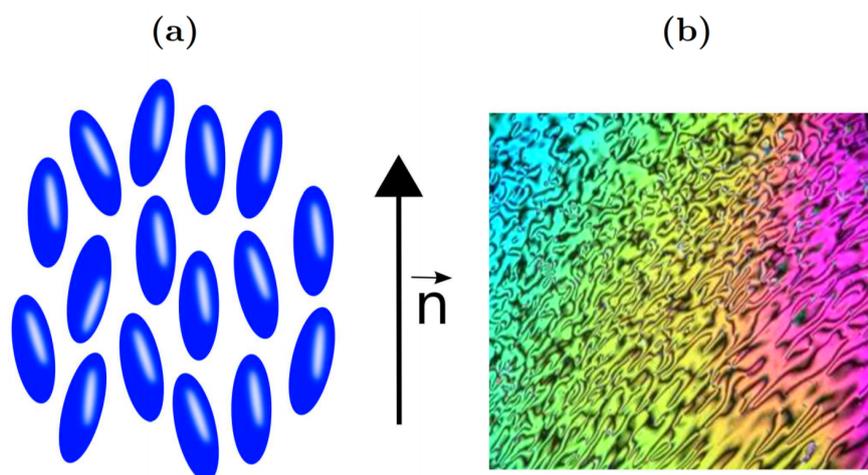
É possível também se obter uma fase nemática uniaxial com constituintes básicos de mais baixa simetria, como aqueles que possuem a geometria de uma caixa de fósforos

Figura 1.7: A estrutura química do para-azoxianizol (PAA). Esta, e muitas outras moléculas mesogênicas (formadoras da fase líquida cristalina) são caracterizadas pelo mesmo padrão geral de dois anéis aromáticos ligados rigidamente em uma estrutura em forma de bastonete. Os grupos terminais geralmente variam, de um CH_3 simples no PAA, a cadeias flexíveis mais longas no MBBA ou unidades de dipolos, por exemplo um grupo CN na família dos cyanobiphenyls (5CB).



Fonte: Warner, 2003 [11].

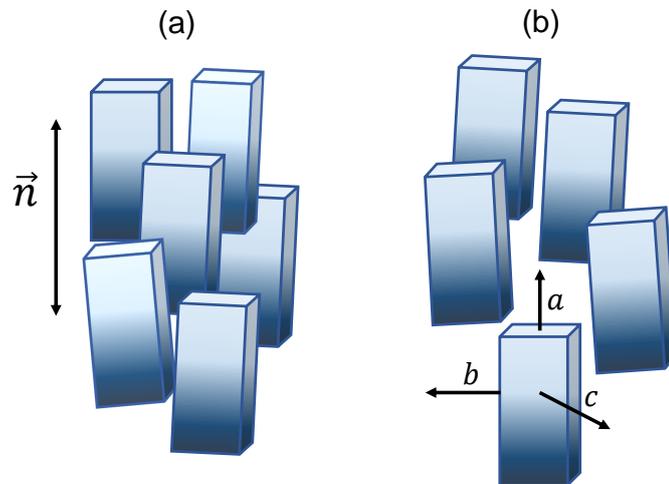
Figura 1.8: (a) Esquema representativo da fase nemática. (b) Textura nemática observada através da técnica de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Pereira, 2011 [6].

(simetria ortorrômbica). As figuras 1.8 e 1.9 ilustram essa possibilidade.

Constituintes com a simetria ortorrômbica podem ocasionar fases nemáticas biaxiais

Figura 1.9: Fase nemáticas biaxial com constituintes básicos ortorrômnicos.

Fonte: Autora, 2020.

(NB), esquematizada na figura 1.9.

Note-se que há flutuações orientacionais em torno dos três eixos de simetria de ordem 2, ortogonais dois a dois; entretanto, elas não são suficientes para degenerar um deles para formar um eixo de simetria infinita. Esses materiais existem na natureza e possuem três índices de refração diferentes segundo as três direções ortogonais no espaço. Vale ressaltar que é o único exemplo na natureza de um líquido que possui essa propriedade.

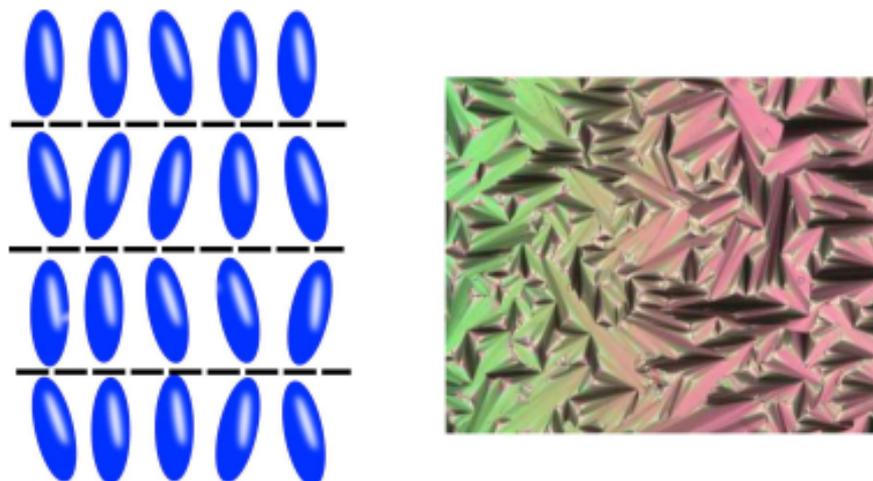
Mesofase Esmética

As moléculas na mesofase esmética mostram um grau de ordem translacional, possuem arranjo espacial, não presente na mesofase nemática. No estado esmético, as moléculas se agrupam 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 [12].

Observa-se que muitos compostos formam mais de um tipo de fase esmética. No entanto, apenas as fases mais simples serão discutidas a seguir.

A mesofase esmética A (SmA) possui o diretor perpendicular ao plano esmético, e não existe uma ordem posicional particular no interior de cada camada. A figura 1.10 ilustra esse comportamento da mesofase esmética A. Da mesma forma, a mesofase esmética B orienta-se com o diretor perpendicular ao plano esmético, mas as moléculas são dispostas em uma rede de hexágonos dentro da camada, isto é, as moléculas estão, em média, rodeadas por seis outras, dispostas nos vértices de um hexágono. A mesofase esmética B está ilustrada na figura 1.11.

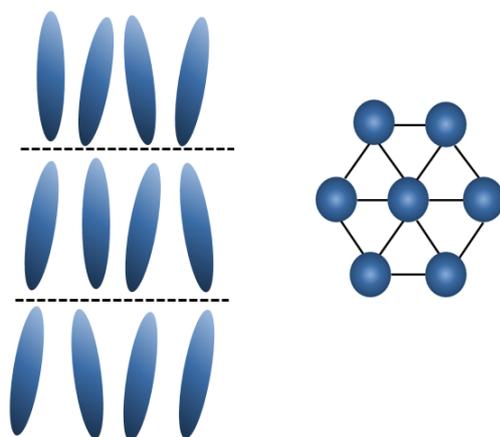
Figura 1.10: Representação esquemática da mesofase esmética A. Ao lado a textura dessa fase, obtida através de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Pereira, 2011 [6].

Na mesofase esmética C (SmC), as moléculas são dispostas como na mesofase esmética A, mas o diretor está em um ângulo de inclinação constante medido normal ao plano esmético. Para um dado material a mesofase SmC ocorre para temperaturas menores que a mesofase SmA.

Figura 1.11: Representação esquemática da mesofase esmética B. Ao lado uma ilustração da rede de hexágonos.



Fonte: Autora, 2020 .

Uma fase esmética bastante interessante é formada por moléculas quirais, chamada esmética C* (SmC*). A diferença para a fase esmética C usual é de que existe uma rotação da direção de inclinação em torno do eixo que coincide com a direção normal às camadas, mantendo fixo o ângulo θ . Um dos aspectos mais importantes da fase SmC* é

o fato desta exibir propriedades ferroelétricas, ou seja, essa fase possui uma polarização espontânea diferente de zero.

Mesofase Colestérica

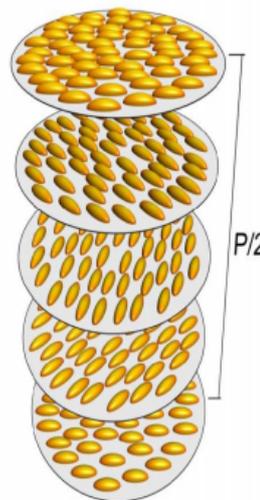
Essa mesofase apresenta a estrutura líquido cristalina formada por moléculas quirais. As moléculas quirais são identificadas por possuírem simetria especular, ou seja, são objetos que diferem de suas respectivas imagens especulares.

A mesofase colestérica pode ser descrita como camadas da mesofase nemática sobrepostas com uma torção natural entre as camadas. Por essa razão, a mesofase colestérica também é conhecida como mesofase nemática quiral (N^*). Essa mesofase está ilustrada na figura 1.12.

Como podemos observar a partir da figura 1.12, 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 a distância medida ao longo do eixo helicoidal para que o diretor rotacione 2π radianos. Uma propriedade bastante interessante é que o passo depende da temperatura, decrescendo à medida que a temperatura aumenta.

Os cristais líquidos colestéricos exibem rotação óptica e reflexão seletiva devido à sua estrutura helicoidal. Estes são utilizados frequentemente como aditivo em tecnologias e amplamente exploradas na área dos displays.

Figura 1.12: Representação esquemática da fase colestérica.

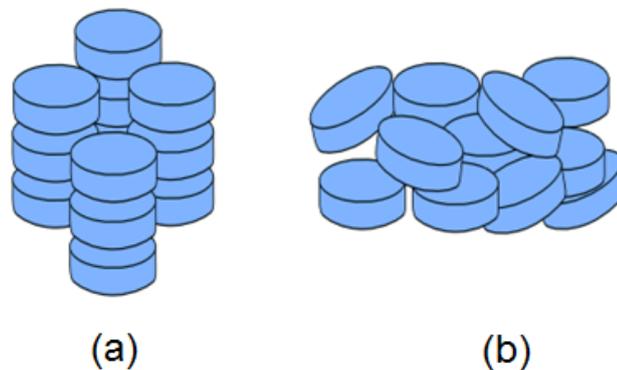


Fonte: Pereira, 2011 [6].

Cristais Líquidos Discóticos

Há relativamente poucos anos ocorreu a descoberta de que existem outras arquiteturas moleculares capazes de gerar mesofases, sendo a mais significativa a estrutura cuja forma se assemelha a um disco, daí denominar estes cristais líquidos de discóticos. A descoberta dos cristais líquidos discóticos está associada ao trabalho de Chandrasekhar publicado em 1977 [13]. O arranjo estrutural das moléculas discóticas permite que os CLTs discóticos apresentem dois tipos principais de mesofases: a mesofase nemática discótica (N_D) e a mesofase colunar (Col), ilustradas na figura 1.13.

Figura 1.13: Representação esquemática das fases (a) colunar e (b) nemática para cristais líquidos discóticos.



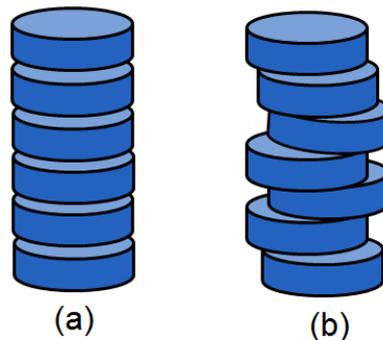
Fonte: Pereira, 2011 [6].

Assim como os calamíticos, os discóticos também apresentam em sua estrutura um núcleo rígido central (composto por benzeno, trifenilenos, entre outros) ligado a grupos flexíveis. A diferença é que a anisometria geométrica das moléculas assemelha-se à de um disco ao invés de um bastão.

A fase nemática discótica (N_D) é a menos ordenada, apresentando somente ordem orientacional, e caracteriza-se por exibir as moléculas alinhadas. As mesofases colunares são os tipos mais comuns exibidos por moléculas discóticas. Dependendo de como as colunas formadas se arranjam estruturalmente e do grau de ordem dentro da coluna, as mesofases colunares podem ser retangulares (Col_r), hexagonais (Col_h), cúbicas, etc.

Dependendo da ordem existente dentro das colunas, as mesofases colunares podem ser denominadas ordenada, quando há uma ordem de longo alcance, ou desordenada, ausência de uma periodicidade no empacotamento molecular. A figura 1.14 ilustra o empacotamento molecular dessas mesofases.

Figura 1.14: Representação esquemática do empacotamento molecular em uma mesofase colunar a) ordenada e em uma mesofase colunar b) desordenada.



Fonte: Autora, 2020.

1.3 Aplicações Tecnológicas

Os cristais líquidos poliméricos (CLPs) possuem excelentes propriedades mecânicas e elétricas e excelente resistência química. Eles são usados em diversas aplicações nos mais variados setores. Os principais exemplos incluem fibras e cabos de alta resistência e leveza, coletes à prova de balas, cordas, tacos de hóquei, pranchas de snowboard, reforço de pneus, gabinetes de motores a jato, peças de fricção de freio e transmissão e juntas.

Os CLPs também são amplamente utilizados como materiais funcionais em vários tipos de dispositivos ópticos e optoeletrônicos. Isso se deve porque suas propriedades anisotrópicas, como índice de refração, reflexão e transmissão seletiva da luz, características da cor, são ajustáveis por temperatura, estresse mecânico e radiação eletromagnética. Aplicações importantes incluem armazenamento de dados, tecnologia de exibição, telecomunicações e vários outros produtos.

Uma outra aplicação dos cristais líquidos se dá pelo fato de que o cristal líquido colestérico reflete a luz com o comprimento de onda igual ao pitch do material [9]. Como essa grandeza varia de acordo com a temperatura, a cor refletida também irá depender da temperatura. Assim, são fabricados os termômetros de cristais líquidos.

1.4 Objetivo e Descrição do Trabalho

Este trabalho é destinado ao estudo da formação de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos confinados em cascas nanoscópicas. Mais especificamente, será estudado como os efeitos associados à aplicação de um campo elétrico externo afeta a configuração de equilíbrio do vetor diretor. A casca que será estudada possui a geometria em formato de haltere.

Para melhor entender a fenomenologia dos resultados que serão apresentados no capítulo 4, no próximo capítulo será realizada uma breve revisão sobre o estudo dos cristais líquidos confinados. Serão apresentados os principais resultados experimentais e teóricos para a formação de defeitos topológicos na ordem nemática quando confinados em cascas esféricas e elipsoidais. Além disso, será discutido como a ordem nemática depende das condições de contorno e da direção do campo elétrico externo aplicado. O capítulo 3 irá abordar o método computacional utilizado para a obtenção dos resultados. Serão apresentados alguns conceitos básicos para realizar uma simulação computacional e a análise mais detalhada da técnica de dinâmica molecular, tais como método de integração, controle da temperatura, delimitação da região de interação molecular.

Cristais Líquidos Confinados

É importante ressaltar que a base de quase todos os displays de LCD é a fase nemática. Muitos autores consideram essa fase como a que tem a estrutura mais simples de todas as mesofases e também é a mesofase menos ordenada. Sendo a ordem orientacional um fator importante no estudo do cristal líquido, um dos parâmetros que permitem caracterizar a amostra é o *Parâmetro de Ordem*, que pode ser classificado em escalar microscópico ou macroscópico [9].

2.1 O Parâmetro de Ordem

As mesofases variam entre si devido às suas simetrias. As transições de fases ocorrem através da quebra de simetria que são descritas pelo chamado parâmetro de ordem. Usualmente, o parâmetro de ordem Q , que descreve uma transição de fase, deve cumprir os seguintes requisitos:

- $Q = 0$, na fase mais simétrica;
- $Q \neq 0$, na fase menos simétrica.

Dessa forma, a escolha do parâmetro de ordem depende do sistema físico que é estudado e pode ser dado de diversas formas. Por exemplo, para estudar a transição nemática-isotrópica devemos considerar que a fase nemática tem uma simetria menor que o líquido isotrópico em altas temperaturas. Portanto, a fase nemática é mais ordenada. Logo, devemos definir um parâmetro de ordem que seja não nulo na fase nemática, mas se anule na fase isotrópica.

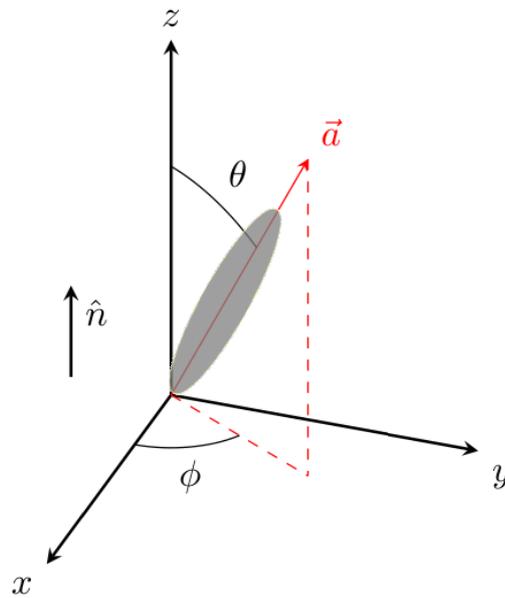
2.2 Parâmetro de Ordem na Fase Nemática

2.2.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

Moléculas que podem ser descritas por hastes rígidas, denominadas de moléculas calamíticas, representam o modelo mais simples de estruturas que permitem o surgimento da fase nemática. 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 $f(\theta, \phi)d\Omega$ [9], 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) , de acordo com o sistema de coordenadas da 2.1, em que a direção média das moléculas é representada pelo eixo z .

Figura 2.1: Representação do eixo maior da molécula, \vec{a} , em relação ao vetor diretor \vec{n} .



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

$$a_x = \text{sen } \theta \cos \phi \quad (2.1)$$

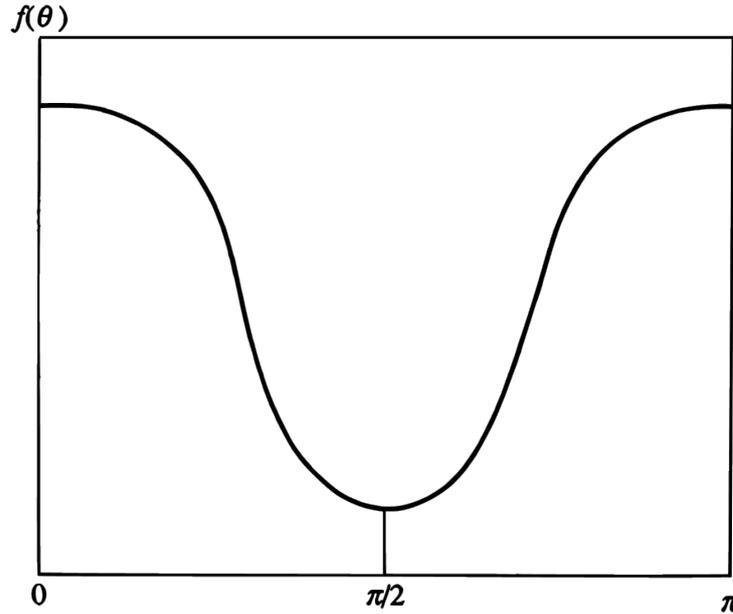
$$a_y = \text{sen } \theta \text{sen } \phi \quad (2.2)$$

$$a_z = \cos \theta \quad (2.3)$$

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.

A aparência geral de $f(\theta)$ é mostrado na figura 2.2:

Figura 2.2: Função de distribuição $f(\theta)$ para um sistema de bastões na fase nemática.

Fonte: de Gennes, 1993 [9].

Desta forma, a função de distribuição da ordem orientacional na fase nemática deve ter o seguinte comportamento: ter um máximo para $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, com um mínimo em $\theta = \pi/2$, como representado na figura 2.2. Por outro lado, a função de distribuição deve ser constante na fase líquida isotrópica, de forma a refletir a ausência de uma ordem orientacional.

Com o desejo de caracterizar o alinhamento através de um parâmetro numérico a primeira ideia seria usar a média estatística:

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle \vec{a} \cdot \vec{n} \rangle = \int f(\theta) \cos \theta d\Omega \quad (2.4)$$

Contudo, como a fase nemática é centrossimétrica, não podemos descrever o alinhamento das moléculas a partir do momento de dipolo. Assim, o primeiro termo que dá uma resposta não trivial é o termo de quadrupolo, que é definido como:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega \quad (2.5)$$

Por exemplo, se $f(\theta)$ apresentar um pico em torno de $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, situação que representa o alinhamento paralelo, logo, $\cos \theta = \pm 1$ e $S = 1$. Por outro lado, se tivermos o alinhamento perpendicular, então $\theta = \pi/2$ e $S = -1/2$. E, se a orientação fosse inteiramente aleatória ($f(\theta)$ independente de θ) obteríamos $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ e $S = 0$. Assim, S mede o alinhamento das moléculas.

2.2.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Através da notação tensorial conseguimos descrever de forma vantajosa as grandezas físicas. Desta forma, as propriedades dos cristais líquidos são comumente descritas por meio da notação tensorial. 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 físicas vetoriais, como a magnetização \vec{M} e indução magnética \vec{B} , $\vec{M} = \chi \vec{B}$, onde χ é a susceptibilidade magnética. Essa relação pode ser expressa na forma matricial:

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

Logo, o parâmetro de ordem macroscópico é um tensor de ordem 2, com simetria quadrupolar, abrangendo todos os elementos de simetria da fase nemática. A importância deste parâmetro se dá pelo fato de que na fase nemática algumas propriedades, tais como índice de refração e permissividade elétrica, são descritas por meio desses tensores.

Parâmetro de Ordem Macroscópico na Fase Nemática 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. Isto é, $\chi_{11} = \chi_{22} \neq \chi_{33}$. Assim, a matriz correspondente assume a forma:

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

As propriedades físicas essenciais 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

$$\chi_{\alpha\beta}^a = \chi_{\alpha\beta} - \langle \chi \rangle \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (2.6)$$

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:

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

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.

Parâmetro de Ordem Macroscópico na Fase Nemática Biaxial

Na fase nemática biaxial, todas as componentes do tensor que representa 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:

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

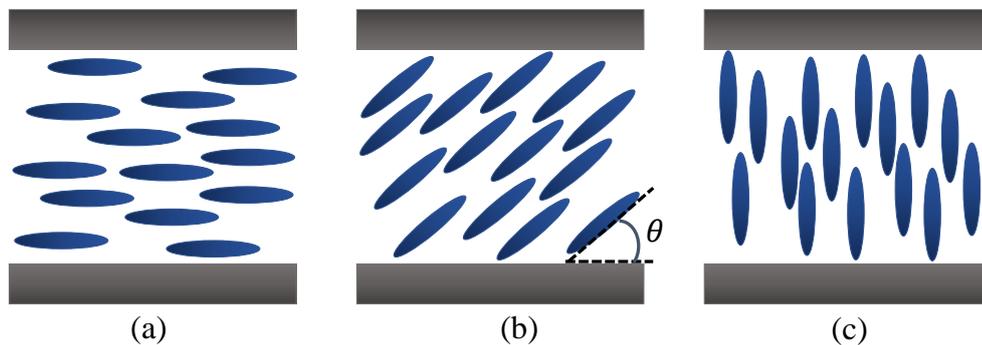
Desta forma, a fase nemática biaxial possui dois parâmetros de ordem e podemos utilizá-los para distinguir entre as fases isotrópica ($Q_1 = Q_2 = 0$), nemática uniaxial ($Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$) e nemática biaxial ($Q_1 \neq 0, Q_2 \neq 0$).

2.3 Efeito de Superfície

Uma interessante propriedade da fase líquida cristalina consiste na sensibilidade à ação de efeito de superfície. Estas superfícies de contorno introduzem uma quebra na simetria translacional das moléculas, alterando a configuração do diretor próximo da superfície. Dependendo da intensidade da interação, esta ordem orientacional imposta pela superfície pode propagar-se por todo volume. Este fenômeno é denominado de ancoramento. Existem três tipos de ancoramento, os quais são: planar, inclinado e homeotrópico (figura 2.3).

No caso em que a interação entre a superfície do substrato e as moléculas líquida cristalinas próximas à superfície é muito forte, a presença de um campo externo pode não alterar significativamente o alinhamento próximo à interface. No caso em que a orientação das moléculas retorna a condição inicial, quando o campo é retirado, temos um regime de forte ancoramento, caso contrário teremos um regime de fraco ancoramento.

Figura 2.3: Tipos de ancoramento superficial de cristais líquidos nemáticos entre duas superfícies planas: (a) ancoramento planar, (b) inclinado e (c) homeotrópico.



Fonte: Autora, 2020.

Algumas superfícies alinham as moléculas da amostra na fase líquida cristalina devido ao tratamento que sofreram. Por exemplo, uma superfície vítrea pode receber um tratamento químico para induzir a aderência de surfactantes. Neste caso, o surfactante pode induzir o alinhamento do diretor normal à superfície, por exemplo. As deformações dos cristais líquidos podem ser descritas em termos de três tipos básicos de deformação: splay, twist e bend (figura 2.4). A cada tipo de deformação está associada uma constante elástica característica K_i :

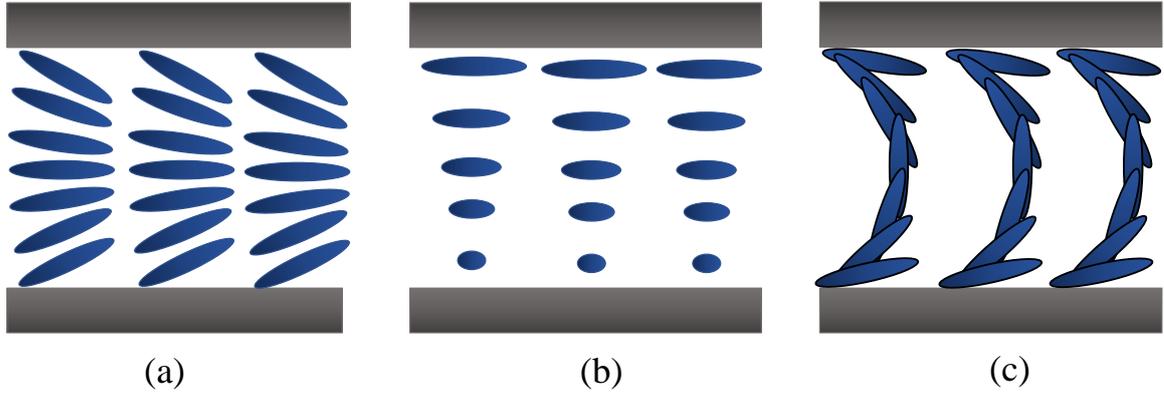
- K_1 (*splay*): conformação com $\nabla \cdot \vec{n}$
- K_2 (*twist*): conformação com $\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})$
- K_3 (*bend*): conformação com $\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})$

Um método utilizado quando os valores de K_i são desconhecidos ou quando as equações no equilíbrio são bastante complicadas é o de aproximação de uma constante. Esse método considera $K_1 = K_2 = K_3 = K$. Dessa forma, a densidade de energia é dada por:

$$F_d = \frac{1}{2}K[(\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\nabla \times \vec{n})^2] \quad . \quad (2.7)$$

A densidade de energia dada pela equação (2.7) foi introduzida por Frank em 1958 [15].

Figura 2.4: Tipos de deformação do vetor diretor em amostras líquida cristalina entre duas superfícies planas. Em (a) temos uma deformação tipo splay, (b) twist e em (c) bend.



Fonte: Autora, 2020.

2.4 Efeitos de Campos Externos na Fase Nemática

Os cristais líquidos apresentam uma resposta anisotrópica quando um campo elétrico ou magnético externo é aplicado. Como resultado, a depender da direção relativa entre o campo aplicado e \vec{n} , pode haver a reorientação do vetor diretor. Uma vez que o campo é capaz de alterar a configuração do diretor, podemos concluir 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, a energia livre do sistema é dada por [9]:

$$F = F_d + F_e + F_m \quad , \quad (2.8)$$

onde F_e e F_m são as densidades de energia associadas ao campo elétrico \vec{E} e ao campo magnético \vec{H} , respectivamente. As densidades de energia relativas aos campos externos são dadas por:

$$F_e = -\frac{\varepsilon_a}{2}(\vec{E} \cdot \vec{n})^2 \quad , \quad (2.9)$$

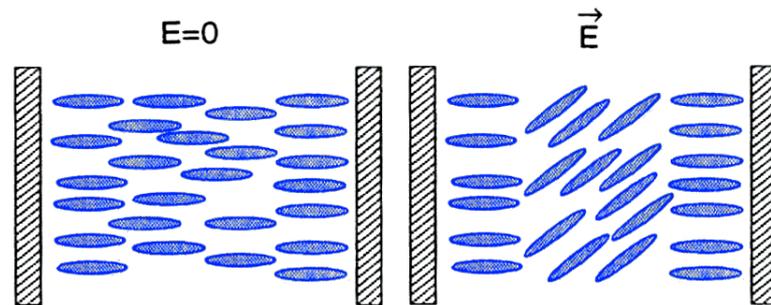
e

$$F_m = -\frac{\chi_a}{2}(\vec{H} \cdot \vec{n})^2 \quad . \quad (2.10)$$

Aqui, $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ corresponde à anisotropia dielétrica do material, em que ε_{\parallel} é a susceptibilidade elétrica na direção paralela ao vetor diretor e ε_{\perp} na direção perpendicular.

De modo análogo, $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ 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 ($\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$).

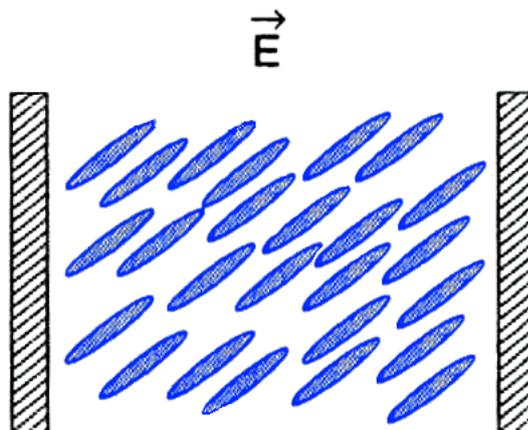
Figura 2.5: Cristal líquido nemático com forte alinhamento homeotrópico. À esquerda, na ausência de campo externo e à direita, na presença de campo externo.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

Podemos ter um regime de forte ancoramento, como é mostrado na figura 2.5, em que o campo aplicado não altera o alinhamento próximo à superfície. Este tipo de situação é útil na maioria das aplicações que envolvem cristais líquidos. Contudo, um regime de fraco ancoramento também pode ser observado experimentalmente, onde a presença de campo externo altera o alinhamento próximo à superfície, figura 2.6.

Figura 2.6: Cristal líquido nemático com fraco alinhamento homeotrópico na presença de campo externo.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

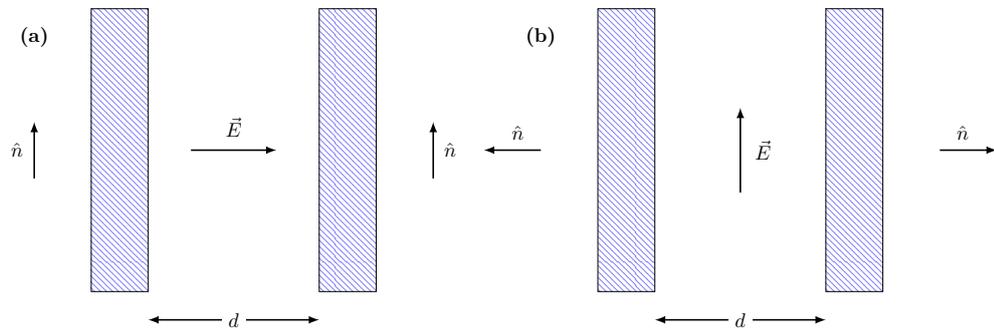
2.4.1 Transição de Fredericks

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. Considere uma amostra nemática planar, figura 2.7a. Um campo elétrico é aplicado ao longo da amostra, de forma que o ângulo entre o vetor diretor e o campo elétrico é $\pi/2$. Ao minimizar a densidade de energia associada ao campo elétrico externo, podemos obter o torque que o campo induz no diretor através da equação:

$$\vec{\tau}_e = \frac{\varepsilon_a}{4\pi} [(\vec{n} \cdot \vec{E})(\vec{n} \times \vec{E})] \quad . \quad (2.11)$$

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 as 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.

Figura 2.7: Cristal líquido nemático confinado entre duas superfícies planas sob ação de campo magnético. (a) Ancoramento planar. (b) Ancoramento homeotrópico.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

Em um sistema ideal, com $\vec{n}_0 \perp \vec{E}$, temos $\vec{\tau}_e = 0$, em que \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 [16], onde campo foi aplicado na geometria da figura 2.7b [17]. 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 *campo de Fredericks*. Esse

tipo de transição foi estudado teoricamente em 1933 por Fredericks e Zolina [18].

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

$$\vec{E}_c d = \text{constante} \quad , \quad (2.12)$$

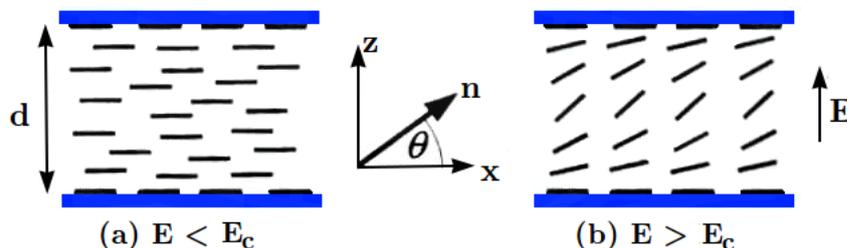
isto é, quanto menor for a espessura entre as placas, maior será o campo crítico necessário para que haja uma distorção na orientação do vetor diretor. De fato, estudos teóricos mostraram que o campo crítico E_{c_i} é dado por:

$$E_{c_i} = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \right)^{1/2} . \quad (2.13)$$

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.

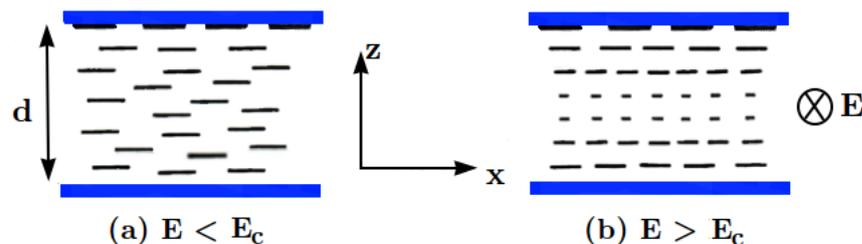
Figura 2.8: Transição de Fredericks na geometria splay.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

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

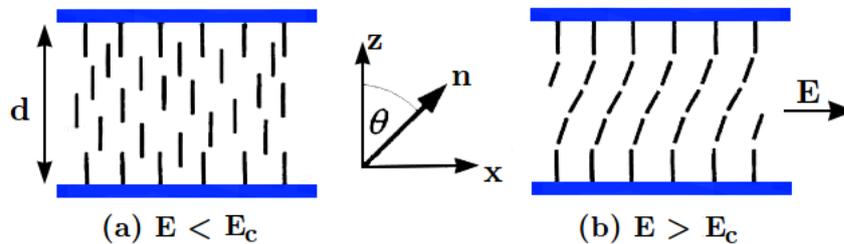
Figura 2.9: Transição de Fredericks na geometria twist.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

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

Figura 2.10: Transição de Fredericks na geometria bend.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

A fenomenologia apresentada nas seções anteriores 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, apresentando os resultados conhecidos para cascas com curvatura constante e variável.

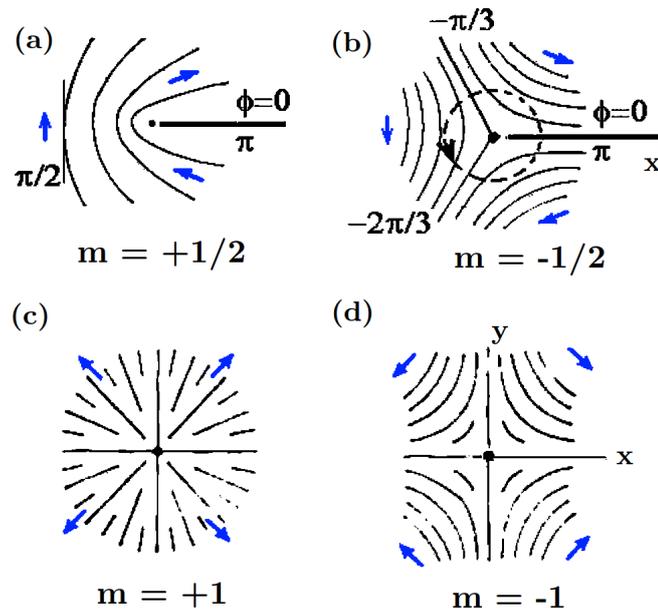
2.5 Defeitos Topológicos

Os cristais líquidos podem possuir pontos ou linhas nos quais o vetor diretor não pode ser definido. Nessas regiões o parâmetro de ordem e , conseqüentemente, o vetor diretor mudam descontinuamente. A figura 2.11 ilustra as desclinações, que são linhas de defeitos ao longo das quais a simetria de rotação é quebrada.

Neste trabalho, investigamos como a quantidade de defeitos pode ser manipulada em cascas nemáticas de formas e tamanhos diferentes com a aplicação de um campo elétrico externo, por isso iremos detalhar as características dos defeitos topológicos e os principais resultados que mostram a influência do campo elétrico.

2.5.1 Desclinações de Barreira

Na figura acima consideramos desclinações de barreira, onde o eixo de rotação da operação de simetria encontra-se ao longo da linha de desclinação. Desclinações de barreira são usualmente relacionadas com um valor m que define a intensidade do defeito, ilustrado na figura 2.11. A intensidade do defeito é dada por $m = \frac{\alpha}{2\pi}$, em que α corresponde ao ângulo de rotação do diretor após uma volta completa no circuito, como identificado na figura 2.11. A carga topológica de um defeito é identificada como a intensidade de uma desclinação de barreira.

Figura 2.11: Representação esquemática de desclinações de barreira.

Fonte: Oliveira, 2017 [14].

Os tipos mais frequentes de desclinações de barreira estão representados na figura 2.12. Note-se que os defeitos apresentados aqui são correspondentes a uma fase nemática bidimensional, onde as componentes do diretor são dadas por:

$$n_x = \cos(m\theta + c); \quad (2.14)$$

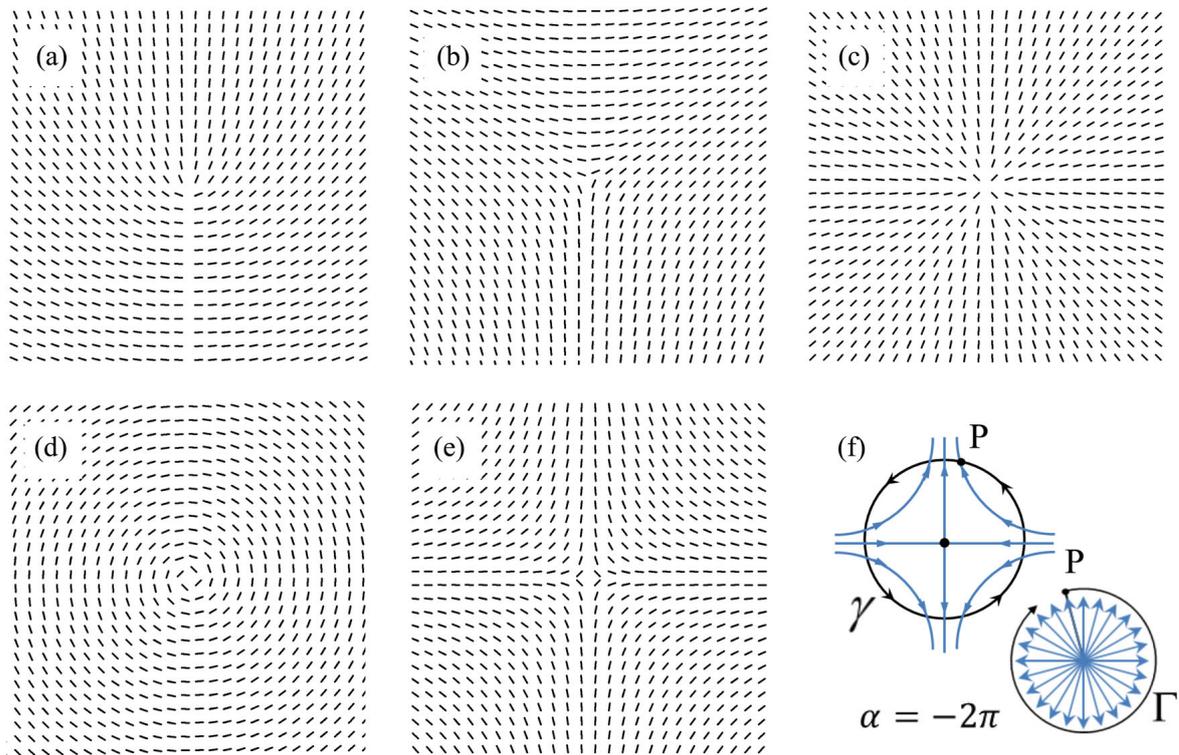
$$n_y = \text{sen}(m\theta + c); \quad (2.15)$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{y}{x}. \quad (2.16)$$

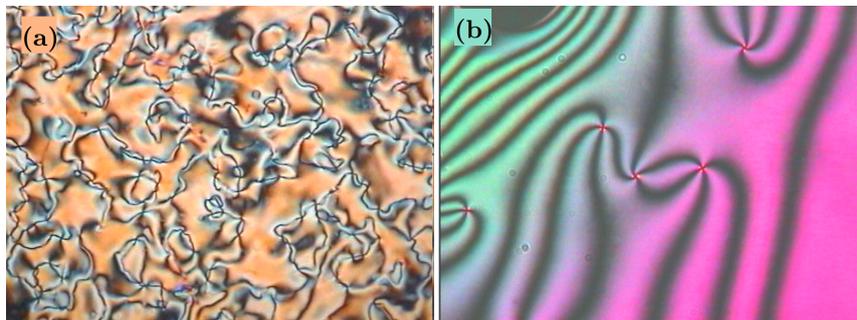
Aqui c é uma constante de fase α corresponde ao ângulo de rotação do diretor após uma volta completa no circuito. Essa construção é denominada de hodograma Γ do diretor. Comparando o sentido de rotação do ciclo e do hodograma, podemos determinar o sinal do ângulo α .

É possível comparar os padrões dos defeitos topológicos com as texturas observadas para amostras nemáticas planares, denominadas de texturas de Schlieren. A figura 2.13 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.

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

Figura 2.12: Tipos mais frequentes de desclinações de barreira.

Fonte: Oliveira, 2017 [14].

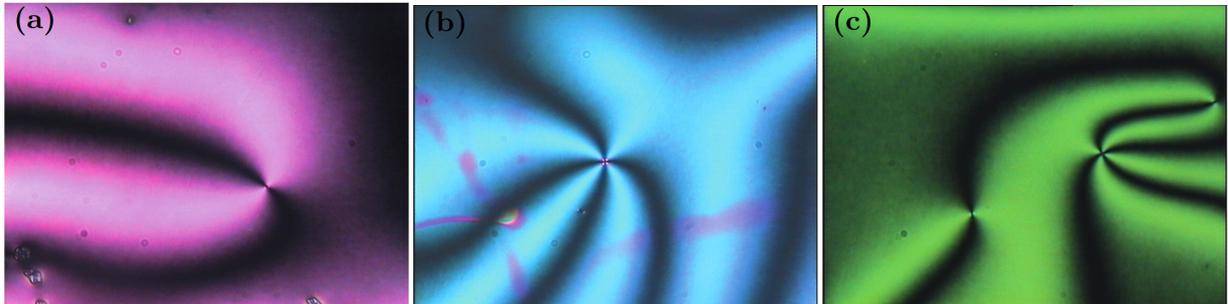
Figura 2.13: Textura de Schlieren de uma fase nemática sob condições de ancoragem planar com (a) baixa ampliação e (b) alta ampliação.

Fonte: Dierking, 2003 [19].

chamados de *boojums*¹.

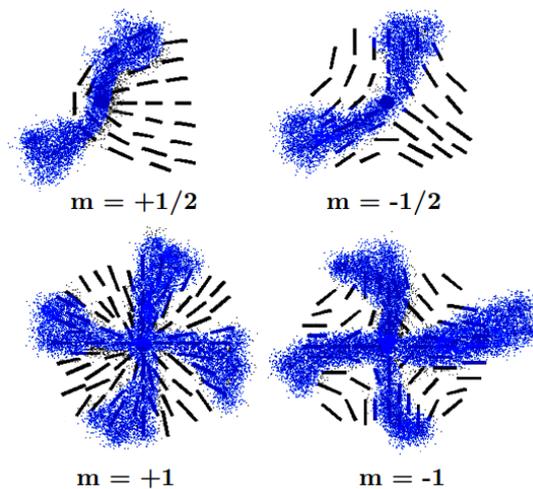
¹O termo *boojum* foi inicialmente introduzido por Mermin, quando estudava as fases de superfluido do He^3 . Ele se inspirou no poema *The Hunting of the Snark*, de Lewis Carrol. Nesse poema, *boojum* seria um tipo de Snark, um animal imaginário que tem a capacidade de fazer algo ir diminuindo até desaparecer. 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 na comunidade acadêmica.

Figura 2.14: 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 [19].

Figura 2.15: Configurações do diretor na vizinhança de linhas de defeito observadas em texturas Schlieren.

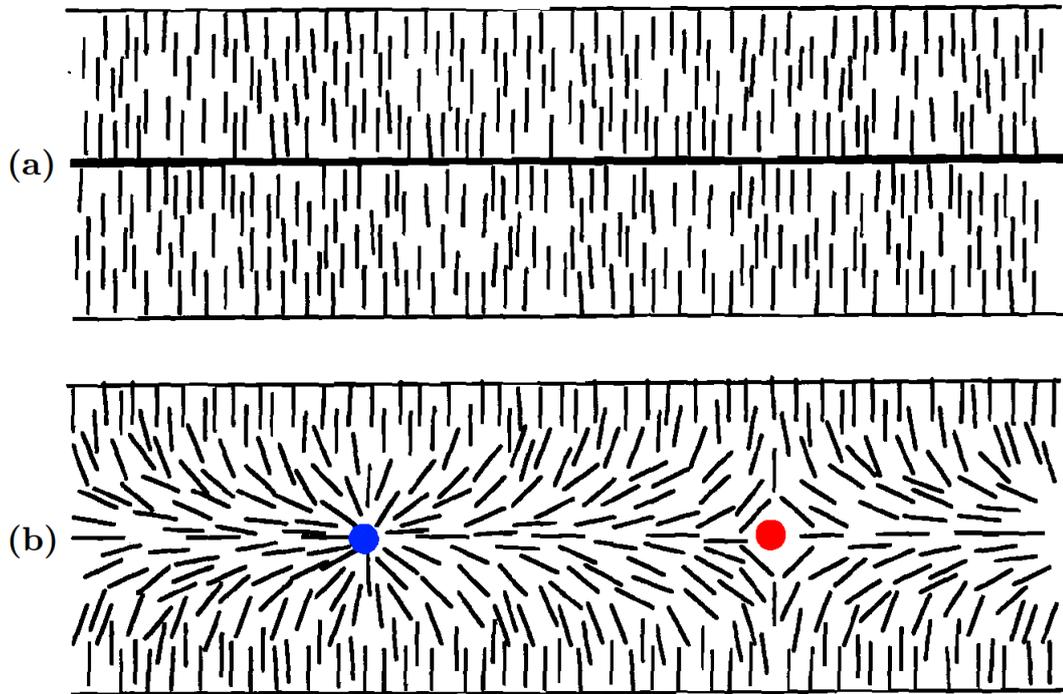


Fonte: Autora, 2017 (Adaptado de: Dierking, 2003 [19]).

2.5.2 Defeitos Pontuais

Os defeitos pontuais podem ser observados na fase nemática uniaxial. O surgimento desse tipo de defeito é ocasionado devido às condições de contorno impostas às paredes do sistema de interesse. Experimentalmente, apenas os defeitos pontuais de carga topológica $m = \pm 1$ foram observados e são chamados de *hedgehogs*. Usualmente, designa-se o valor $m = +1$ para *hedgehogs* radiais e $m = -1$ para *hedgehogs* hiperbólicos [20]. Como a carga topológica total na fase nemática deve ser nula, o surgimento de defeitos topológicos sempre deve ocorrer em pares com sinais opostos, de maneira a manter a carga topológica total nula.

Figura 2.16: (a) Desclinação 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: Oliveira, 2017 [14].

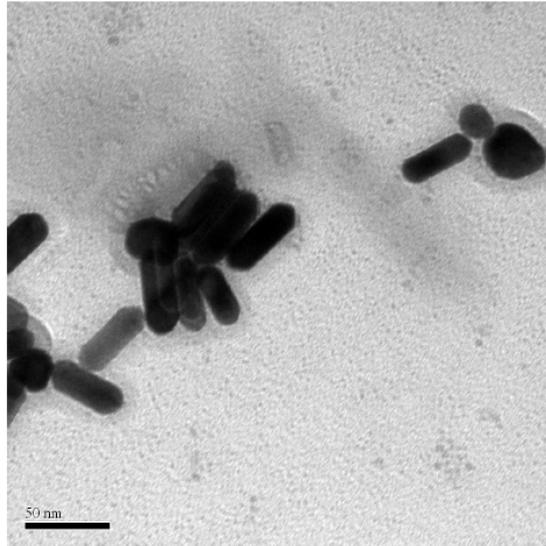
2.6 Cascas Nemáticas

Trabalhos experimentais identificaram a formação de cascas nemáticas sobre a superfície de nanopartículas de ouro em formato de bastão [21]. Essa geometria é mostrada na figura 2.17, a qual podemos visualizar uma micrografia eletrônica de transmissão de nanopartículas imersas no cristal líquido nemático 5CB. Na figura a seguir, figura 2.17, é possível notar a existência de uma camada nanoscópica envolvendo os nanobastões de ouro, indicando assim a formação de uma casca nemática esferocilíndrica.

Pesquisas recentes mostraram que é possível sintetizar nanopartículas de ouro com a geometria de haltere [22]. 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.

É diante desse cenário que surge a principal motivação para o estudo de cascas nemáticas nanoscópicas com formato de haltere.

Figura 2.17: Microscopia eletrônica de transmissão de nanobastões de ouro imersos no cristal líquido nemático 5CB. Note-se 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.

2.7 O Teorema de Poincaré

O teorema de Poincaré, enunciado pela primeira vez em 1886 [23, 24], expõe que em uma superfície fechada S de ordem² g , qualquer campo vetorial contínuo definido em todo lugar em S e com um número finito de singularidades, cada um com carga m_i , é tal que

$$\sum_{i=1} m_i = 2(1 - g)$$

Dessa forma, através do teorema de Poincaré, esperamos que a nossa geometria de haltere possua carga topológica total $+2$.

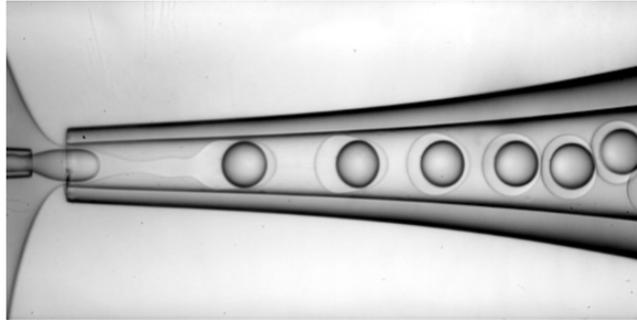
2.8 Cascas Nemáticas Esféricas

Cristais líquidos confinados em geometrias curvas vêm sendo bastante explorados. Um exemplo são as cascas esféricas 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

²Ordem em topologia significa a quantidade de *buracos* presentes em uma superfície. Por exemplo, uma esfera possui ordem 0, enquanto um anel possui ordem 1.

através da adição de surfactantes e a concentração desses surfactantes determina a natureza das condições de contorno, ou seja, o ancoramento superficial [25]. Esse processo é demonstrado na figura 2.18.

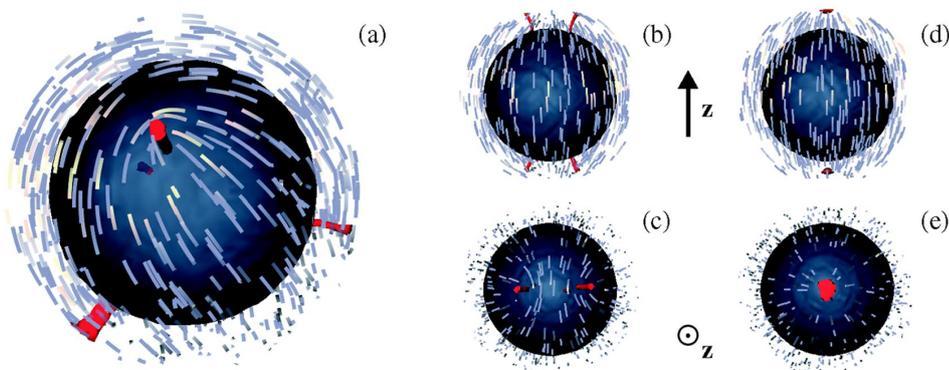
Figura 2.18: Produção de cascas nemáticas através do processo de emulsão dupla.



Fonte: fernandezlab.gatech.edu [25].

Vários são os fatores que podem modificar os defeitos topológicos em uma casca. Um deles 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 [26]. 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 esférica, até que estes converjam para a formação de dois defeitos $m = +1$, cada um situado em um polo, como mostra a figura 2.19.

Figura 2.19: 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 $\eta = 0,03$, sendo 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.



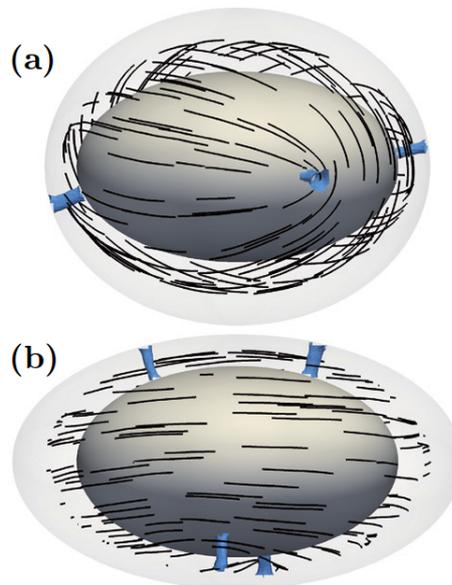
Fonte: Skacej e Zannoni, 2008 [26].

Cascas Nemáticas com Curvatura Variável

É possível variar o padrão dos defeitos topológicos a partir da variação da geometria da casca nemática [27] e do campo elétrico. Por exemplo, vimos como o campo elétrico modifica os defeitos topológicos das cascas esféricas, onde a curvatura é constante, mas para cascas elipsoidais que possuem curvatura que varia de ponto a ponto podemos analisar outros tipos de defeitos.

Para cascas de cristal líquido nemático em coloides 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 semieixos principais do coloide 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 [28] averiguaram 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 2.20, os autores observaram que os defeitos tendem a localizar-se na região do raio equatorial quando a espessura da casca é mais fina neste local. 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 2.20: Configurações do diretor para duas cascas nemáticas com espessura não uniforme na superfície de partícula elipsoidal oblata. (a) A casca é mais fina na raio equatorial. (b) A casca é mais fina na raio polar.

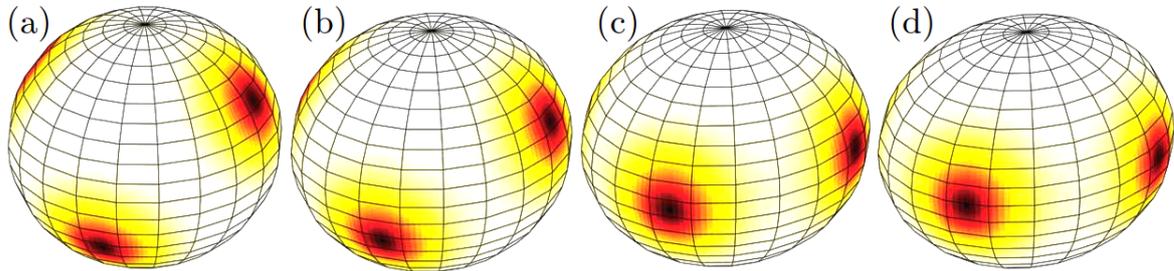


Fonte: Bates et al, 2010 [28].

Kralj e colaboradores [29] estudaram 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 2.21 para valores crescentes de β e $\alpha = 1$. Nesse caso, os defeitos são progressivamente

empurrados em direção ao equador.

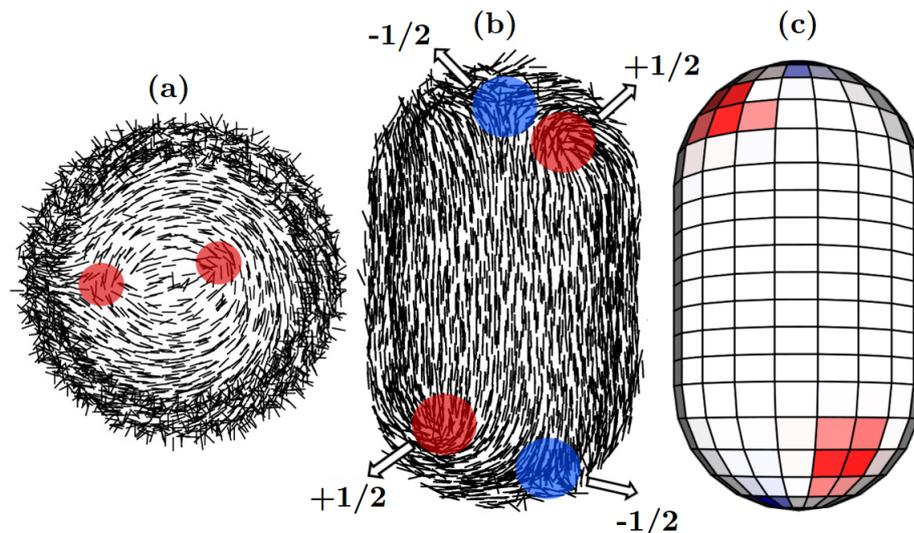
Figura 2.21: Grau de ordem nemática mostrando as posições dos defeitos para valores crescentes de β e α com $\alpha = 1$. (a) $\beta = 1,05$, (b) $\beta = 1,1$, (c) $\beta = 1,15$, (d) $\beta = 1,2$.



Fonte: Kralj et al, 2011 [29].

Oliveira e colaboradores [14] mostraram os resultados das estruturas de defeito em cascas nemáticas sobre coloides em formato esferocilíndrico, sob condições de ancoramento planar degenerado. As simulações revelaram 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, mostraram 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 da geometria.

Figura 2.22: Configuração inicial no estado de equilíbrio para o (a) polo norte da casca esferocilíndrica, (b) projeção na ausência de campo elétrico vista de dentro da casca e (c) mapeamento da carga topológica da casca vista de fora.



Fonte: Oliveira, 2016 [27].

A figura 2.22 a 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 $m = +1$. 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 2.22 b. 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.

Os fenômenos apresentados aqui terão fundamental importância para a compreensão dos resultados que serão apresentados no capítulo 4, correspondente ao estudo da formação de defeitos topológicos em cascas com formato de haltere. No próximo capítulo, será realizada uma revisão sobre o método de Dinâmica Molecular, que foi a ferramenta numérica usada neste trabalho.

Simulação Computacional

A simulação computacional desenvolveu-se durante a Segunda Guerra Mundial no decorrer do Projeto Manhattan para modelar o processo de detonação nuclear. No final dos anos 1940 e início dos anos 1950, computadores comercialmente projetados, tanto analógicos como digitais, começaram a aparecer em várias organizações em concordância com as técnicas de simulação que foram desenvolvidas.

As simulações computacionais transformaram-se numa ferramenta bastante útil para a modelagem matemática de muitos sistemas naturais com aplicações em áreas como física, astrofísica, climatologia, química, biologia e engenharia. Essa ferramenta pode ser usada para explorar e obter novos conhecimentos sobre novas tecnologias e estimar o desempenho de sistemas muito complexos para soluções analíticas.

Um experimento computacional inicia-se com a observação de um fenômeno e a definição de um modelo adequado para representá-lo. Para isso, uma simulação usa uma descrição matemática, ou modelo, de um sistema real sob a forma de um programa de computador. As simulações utilizaram-se, inicialmente, de linguagens de programação geral, como o FORTRAN. Quando o programa é executado, a dinâmica matemática resultante forma um análogo do comportamento do sistema real, com os resultados apresentados na forma de dados. Uma simulação também pode assumir a forma de uma imagem computacional-gráfica que representa processos dinâmicos em uma sequência animada.

São evidentes as vantagens de uma simulação computacional. Além de testar modelos propostos para descrever fenômenos naturais, podemos gerar dados que ou são difíceis ou são impossíveis de se obter experimentalmente, tais como em condições extremas de temperatura e pressão.

Simulações de Monte Carlo (MC), bem como simulações de Dinâmica Molecular (DM), utilizam sistemas protótipos, os quais interagem por meio de um campo de força conhecido, e fornecem valiosas informações sobre termodinâmica, estrutura e, no caso de DM, a dinâmica de líquidos. Esses métodos modelam os sistemas em nível molecular. O sucesso desses métodos reside, principalmente, na qualidade dos modelos de potencial empregados, sem comprometer a viabilidade computacional dos cálculos. A aplicação desses modelos a sistemas de tamanho reduzido, comparados aos sistemas macroscópicos, são

suficientes para permitir medidas de propriedades observáveis em muito bom acordo com dados experimentais.

3.1 Monte Carlo

A simulação de Monte Carlo ou Método de Monte Carlo explora o espaço de configuração de um sistema para fornecer a média de equilíbrio de uma quantidade A segundo [30]:

$$\langle A \rangle = \int A(x)P(x)dx \quad (3.1)$$

sendo a distribuição de probabilidade $P(x)$ dada por

$$P_B(x) = \frac{e^{(-E_x/k_B T)}}{\sum_{x'} e^{(-E_{x'}/k_B T)}} \quad (3.2)$$

e E_x representa a energia do sistema com configuração x . Em geral, a média não pode ser avaliada analiticamente. Uma alternativa é avaliá-la numericamente usando o método de quadratura de diferenças finitas. Os métodos de Monte Carlo procuram estimar as médias a partir de visitas aleatórias ao espaço de configurações do sistema. O método mais difundido para fazer essa busca no espaço de fase é o algoritmo de Metropolis.

3.1.1 O Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis se propõe a encontrar as variáveis macroscópicas de um sistema em equilíbrio a uma temperatura T . Nestas condições, a distribuição de probabilidade para os microestados é a distribuição de Boltzmann [30]:

$$P_B(m) = \frac{e^{(-E_m/k_B T)}}{\sum_{m'} e^{(-E_{m'}/k_B T)}} \quad (3.3)$$

onde E_m representa a energia do microestado m .

Os valores de equilíbrio das variáveis macroscópicas podem ser calculados, em princípio, como as médias de seus valores em todos os microestados compatíveis com os vínculos, tendo a distribuição de Boltzmann como peso.

A ideia básica do método consiste em partir de um microestado inicial arbitrário e efetuar uma sequência de transições aleatórias até que as variáveis macroscópicas obtidas como média sobre os microestados percorridos adquiram valores constantes.

O valor esperado de um processo aleatório $X(T)$ é calculado “através da média no conjunto”. Por exemplo, a média de um processo aleatório $X(t)$ em um instante fixo t_k é o valor esperado da variável aleatória $X(t_k)$ que descreve todos os valores das funções amostras no instante $t = t_k$. Pode-se definir também médias temporais que são tomadas

ao longo do processo. Por exemplo, a média de uma função amostra $x(t)$ definida no intervalo $-T \leq t \leq T$ é definida por

$$\mu_X(T) = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) dt \quad (3.4)$$

Um processo é dito ergódico quando suas médias temporais e de conjunto coincidem quando $T \rightarrow \infty$. Isto é,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \mu_X(T) = \mu_X(T) \quad (3.5)$$

No algoritmo de Metropolis efetuam-se médias temporais, logo, uma exigência é que o sistema seja ergódico. Outra condição é que uma sequência aleatória de transições leve ao macroestado de equilíbrio. Desta forma, temos a liberdade de escolher qualquer sequência de transições, desde que a distribuição final de microestados seja a de equilíbrio. Para isso, utilizamos o “princípio do balanço detalhado” (PBD)

Seja m o microestado no instante t , o processo numérico que consiste em uma sequência de sorteios das transições entre os microestados é dado pelos seguintes passos [30]:

1. Sorteamos um microestado m' , numa forma que seja apropriada ao modelo do sistema físico analisado. Considere $S(m'|m)$ a probabilidade de sortearmos m' dado que o sistema está em m ;
2. Se a energia do estado m' for menor ou igual ao do estado m adota-se m' como o novo estado e seguimos para o passo 4. Se a energia do estado m' for maior do que a do estado m seguimos para o passo 3;
3. Seja $\Delta E = E_{m'} - E_m > 0$; sorteamos um número r , com distribuição uniforme entre 0 e 1. Se $r \leq \exp(-\Delta E/K_B T)$ assumimos a transição, se $r > \exp(-\Delta E/K_B T)$, rejeita-se a transição e voltamos ao passo 1);
4. Calculam-se as macrovariáveis, as quais normalmente são somas sobre as variáveis microscópicas. Guardam-se os resultados;
5. Após um número relativamente grande de sorteios efetuam-se as médias das macrovariáveis que foram armazenadas no passo 4.

3.2 Dinâmica molecular

O conceito da Dinâmica Molecular foi inicialmente apresentado para simular o comportamento mecânico de sistemas moleculares [28]. A base teórica da DM engloba vários

dos importantes resultados produzidos por grandes nomes da Mecânica. São eles: Euler, Hamilton, Lagrange e Newton.

Entende-se por Dinâmica Molecular a técnica de simulação computacional que descreve a evolução temporal das posições e velocidades dos átomos constituintes de um sistema. Tem sido aplicada com sucesso em diversos problemas em física, química e biologia. Uma particularidade que a torna numericamente acessível a sistemas de dimensões consideráveis (como nos casos de biomoléculas) é sua aproximação dos potenciais em termos de equações clássicas, significativamente menos complexas dos pontos de vista matemático e numérico que a descrição rigorosa do sistema à luz da mecânica quântica.

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 da simulação. Como simulações por dinâmica molecular são baseadas na segunda lei de Newton, com o objetivo de simular o movimento das partículas ao longo do tempo, devemos resolver as equações do movimento :

$$m\ddot{x}_i = \vec{f}_i, \quad (3.6)$$

$$\vec{f}_i = -\nabla V, \quad (3.7)$$

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-Jones², que é dado por

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

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

$$f(r) = -\frac{\delta}{\delta r} V(r) = \frac{24\epsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.9)$$

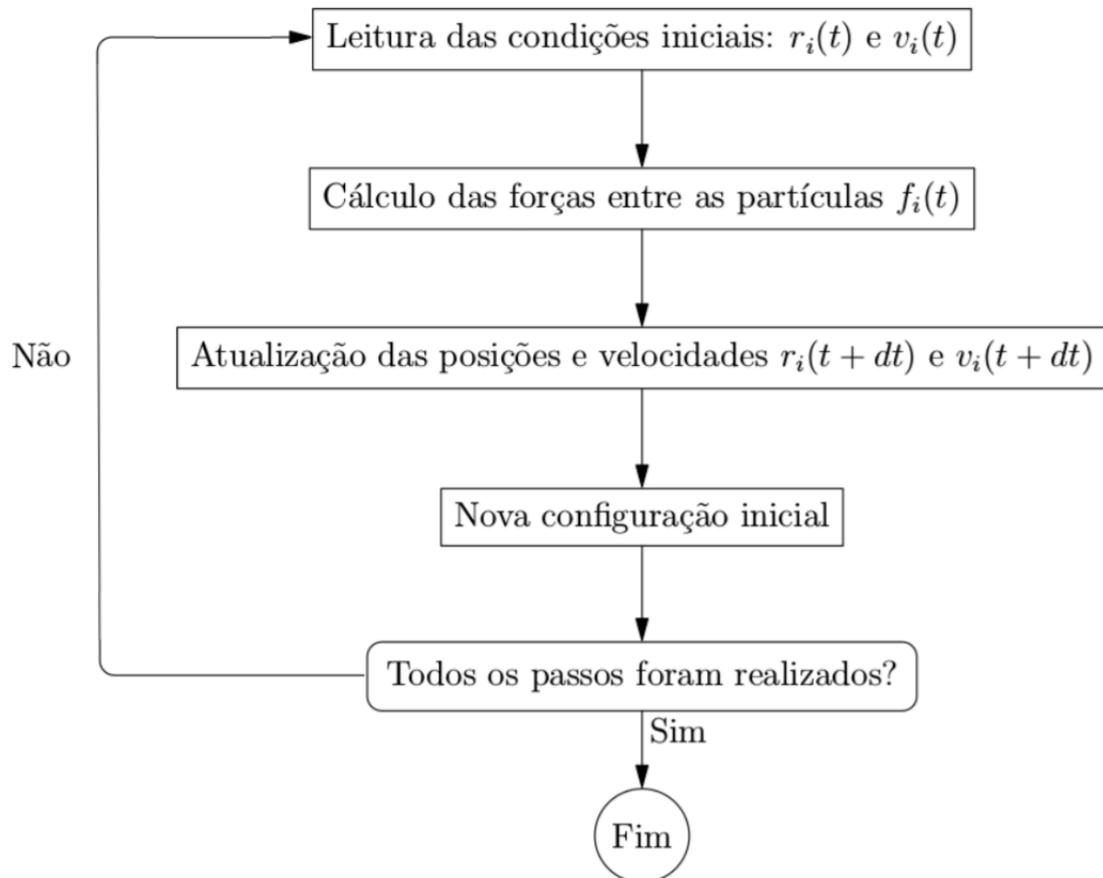
Para executar uma simulação por dinâmica molecular, um sistema de equações de movimento deve ser resolvido numericamente utilizando diversas técnicas de integração, como veremos mais adiante.

Um esquema dos passos descritos anteriormente para uma simulação através de DM

²O potencial de Lennard-Jones é um modelo matemático que representa o comportamento de um par de átomos (ou moléculas) de ser sujeito a duas forças distintas no limite de maior e menor separação: uma força atrativa, para grande distância, e uma força repulsiva, menores distâncias.

segue ilustrado na figura 3.1. Este algoritmo foi dado inicialmente por Allen [31].

Figura 3.1: Passos para uma simulação através de dinâmica molecular.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

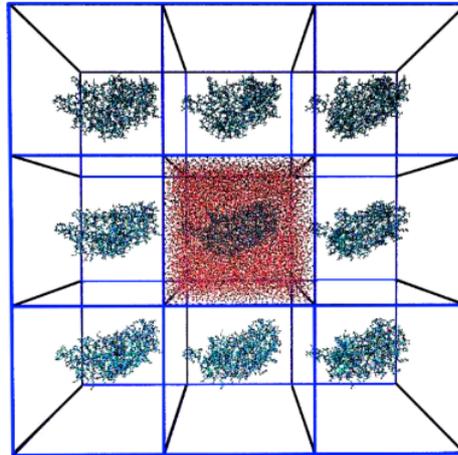
3.2.1 Condições de Contorno

Em simulações de DM, os sistemas possuem normalmente $10^2 - 10^6$ partículas, sendo insignificantes em comparação com o número de átomos contidos em sistemas macroscópicos (frações do número de Avogadro). Assim, nas simulações de DM o número relativo de partículas na superfície do sistema é muito maior do que para um sistema macroscópico, o que ocasiona efeitos de superfície indesejáveis.

Para superar os problemas dos efeitos de superfície, é necessário implementar condições periódicas de contorno a fim de que o sistema seja simulado como se estivesse numa caixa de tamanho infinito. O sistema é então cercado por sistemas similares com as mesmas configurações. Esse processo é ilustrado na figura 3.2.

Durante a simulação, devemos calcular as forças atuando em todas as moléculas do sistema, incluindo as imagens contidas nas réplicas envolvendo o sistema. Obviamente,

Figura 3.2: Representação do sistema de interesse cercado por sistemas similares com as mesmas configurações.



Fonte: Allen, 1989 [31].

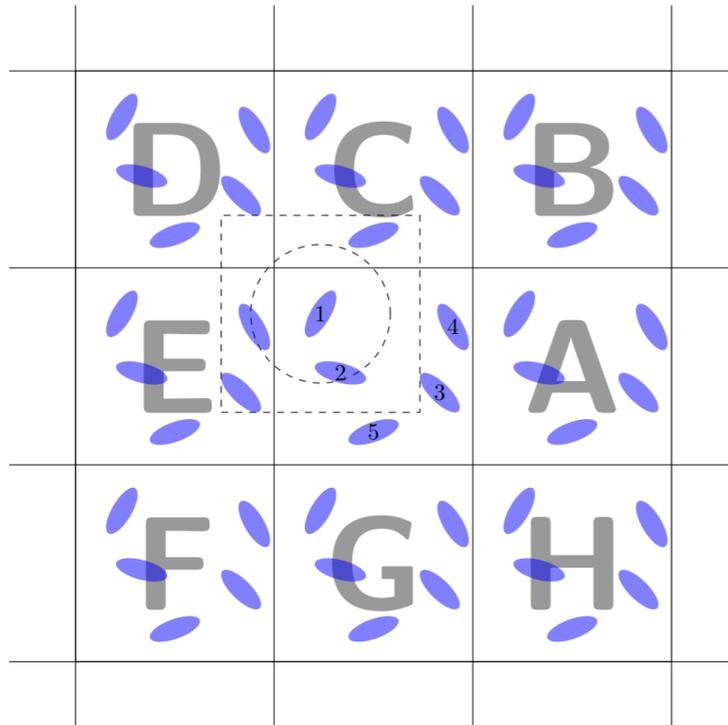
teríamos um número impraticável de cálculos a fazer. Para um potencial de curto alcance, no entanto, podemos fazer uma aproximação a fim de tornar os cálculos menos custosos. Para ilustrar, consideremos a molécula 1 centrada em uma região de mesmo tamanho e formato da caixa de simulação, como mostrado na figura 3.3. Essa molécula interage apenas com as moléculas cujos centros de massa estão na mesma região. Na figura 3.3, 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 [32].

A depender do número de moléculas no sistema, o cálculo do potencial ainda requer um grande esforço computacional. É necessário empregar uma nova aproximação, que 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 cut-off.

3.2.2 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,

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

Figura 3.3: Convenção da imagem mínima em um sistema bidimensional.

Fonte: Oliveira, 2017 [14].

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.

Algoritmo de Verlet

Usamos a seguinte forma discreta para a derivada segunda:

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_{t=t_j} = \frac{x_{j+1} + x_{j-1} - 2x_j}{(\Delta t)^2} \quad (3.10)$$

Quando f não depende da velocidade, a solução numérica da equação $\frac{d^2x}{dt^2} = f(x, t)$, usando a equação acima fica :

$$x_{j+1} = f(x_j)(\Delta t)^2 + 2x_j - x_{j-1} + O(\Delta t^4) \quad (3.11)$$

Este é o Algoritmo de Verlet. O último termo da equação é o erro. Observe que no algoritmo exposto não se calculam as velocidades. Quando estas são requeridas é usual definir-se $v_j = (x_{j+1} - x_j - 1)/2\Delta t$.

O Algoritmo Leap-Frog

Consiste em atualizar a velocidade em tempos intermediários àqueles em que são atualizadas as posições. Ou seja, para x_1, x_2, \dots, x_n os valores de x calculados nos instantes t_1, t_2, \dots, t_n , sendo $t_{j+1} = t_j + \Delta t$. Os valores v_j de v , serão calculados nos instantes $t_j + \Delta t/2$, isto é, $v_j = v(t_{j+1/2})$. Teremos a seguinte sequência de cálculo:

$$x_{j+1} = x_j + v_j \Delta t \quad (3.12)$$

$$v_{j+1} = v_j + f(x_{j+1}) \Delta t \quad (3.13)$$

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 e os resultados obtidos.

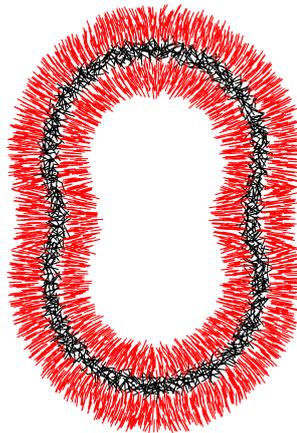
4

Defeitos Topológicos em Cascas Nemáticas Nanoscópicas

4.1 Detalhes das Simulações

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 denominadas de moléculas virtuais, como indicado na figura 4.1. As moléculas virtuais proporcionam um ancoramento superficial que pode ser homeotrópico ou planar. Por meio da ilustração a seguir, podemos observar a seção longitudinal da casca que usamos, a forma de haltere (denominada *dumbbell*).

Figura 4.1: Seção longitudinal de uma casca com formato *dumbbell* de moléculas de cristal líquido nemático (hastes pretas), confinadas por camadas interna e externa de moléculas virtuais (hastes vermelhas).



Fonte: Autora, 2018.

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: uma parte isotrópica e uma parte anisotrópica.

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

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

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.

Temos que, 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.

Por fim, há a influência do campo elétrico na determinação do potencial, que é dado por:

$$\Delta V(\vec{E}^2, \vec{e}_i) = \frac{1}{2}\alpha_{\perp}E^2 - \frac{1}{2}\Delta\alpha(\vec{E} \cdot \vec{e}_i)^2 \quad (4.3)$$

onde $\Delta\alpha$ é a anisotropia na polarizabilidade molecular. Desta forma, o potencial é dado por:

$$V_{total} = V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j) + \Delta V(\vec{E}^2, \vec{e}_i) \quad (4.4)$$

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

$$\frac{\delta^2 \vec{r}_i}{\delta t^2} = \frac{\vec{F}_i}{M}, \quad (4.5)$$

$$\frac{\delta \vec{e}_i}{\delta t} = \vec{\omega}_i \times \vec{e}_i \quad (4.6)$$

$$\frac{\delta \vec{\omega}_i}{\delta t} = \frac{\vec{\tau}_i}{I} \quad (4.7)$$

Aqui, \vec{r}_i é o vetor que descreve a posição do centro de massa da i -ésima molécula, cuja orientação é representada pelo 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.

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

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij} \quad (4.8)$$

$$\vec{\tau}_i = \sum_{j \neq i} \vec{\tau}_{ij} \quad (4.9)$$

com

$$\vec{f}_{ij} = - \left[\frac{\delta V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)}{\delta r_{ij}} \right] \hat{r}_{ij} \quad (4.10)$$

$$\vec{\tau}_{ij} = - \left[\frac{\delta V(r_{ij}, \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j)}{\delta \cos \theta_{ij}} \right] (\vec{e}_i \times \vec{e}_j) \quad (4.11)$$

Uma vez definidas as equações de movimento para o sistema, as simulações foram realizadas no volume constante da casca. Usamos a temperatura reduzida $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{iso}} = 0.90$, onde T é a temperatura absoluta do sistema. O valor de T^* está bem abaixo da temperatura reduzida de transição nemática-isotrópica, $T_{NI}^* = 1.05$. 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 líquida 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 de dinâmica molecular, que corresponde a 2.4×10^{-14} s.

4.1.1 Geometria *Dumbbell*

A geometria que estudamos é particularmente interessante, já que possui regiões com curvaturas positivas e negativas, é uma casca anisotrópica. Este tipo de casca é obtida a partir de uma rotação de 2π em torno do eixo z da curva descrita por

$$\begin{aligned} x &= \cosh\left(\frac{z}{R}\right) \quad ; \quad (z < R\eta) \\ x^2 &= R^2 \cosh^4\left(\frac{z}{R}\right) - (z_m - \cosh^2 \eta - z)^2 \quad ; \quad (R\eta \leq z \leq Z_m) \\ Z_m &= R\eta + e^\eta \cosh \eta \end{aligned} \quad (4.12)$$

onde R e η são parâmetros ajustáveis. Outra característica bastante fascinante das cascas com essa geometria é que estruturas similares podem ser encontradas na natureza, como a casca do amendoim e algumas flores que possuem duas pétalas. A figura 4.2 mostra uma curva típica usada na construção de um haltere para $z > 0$, obtida a partir das equações

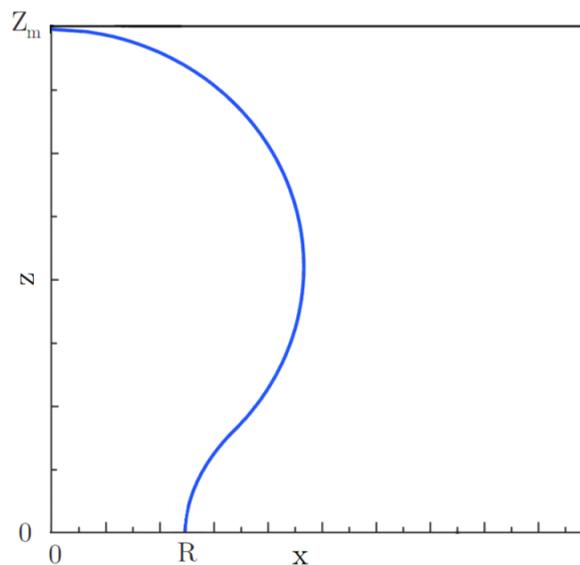
4.12.

A caixa de simulação na casca 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 ilustrado na figura 4.3. Nesse sistema de coordenadas, o parâmetro de ordem tensorial \hat{Q}^k é definido como

$$\hat{Q}_{\alpha\beta}^k = \left(\frac{1}{N_k} \right) \sum_i \left[e_{i\alpha} e_{i\beta} - \frac{1}{2} (\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 3}) \right] \quad (4.13)$$

A soma em 4.13 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 , determina o parâmetro de ordem orientacional da k -ésima célula.

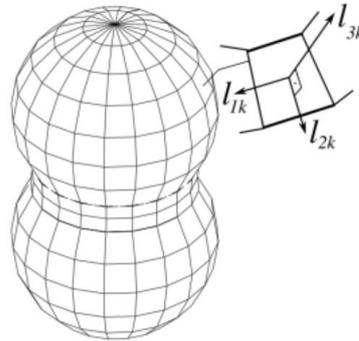
Figura 4.2: Curva típica descrita pelas equações 4.12. Sua revolução em torno do eixo z gera uma superfície em forma de haltere com curvaturas negativas e positivas.



Fonte: Oliveira, 2017 [14].

Nas cascas, a crosta de simulação possui 5265 moléculas e tem 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*. Essas camadas foram ilustradas na figura 4.1. As orientações das moléculas virtuais proporcionam um ancoramento planar degenerado efetivo. O ancoramento planar é obtido ao se escolherem as seguintes constantes de interação entre as moléculas:

Figura 4.3: Ilustração tridimensional da geometria *dumbbell*. Ao lado da representação da casca há ilustrado um sistema de coordenadas local da k -ésima célula.

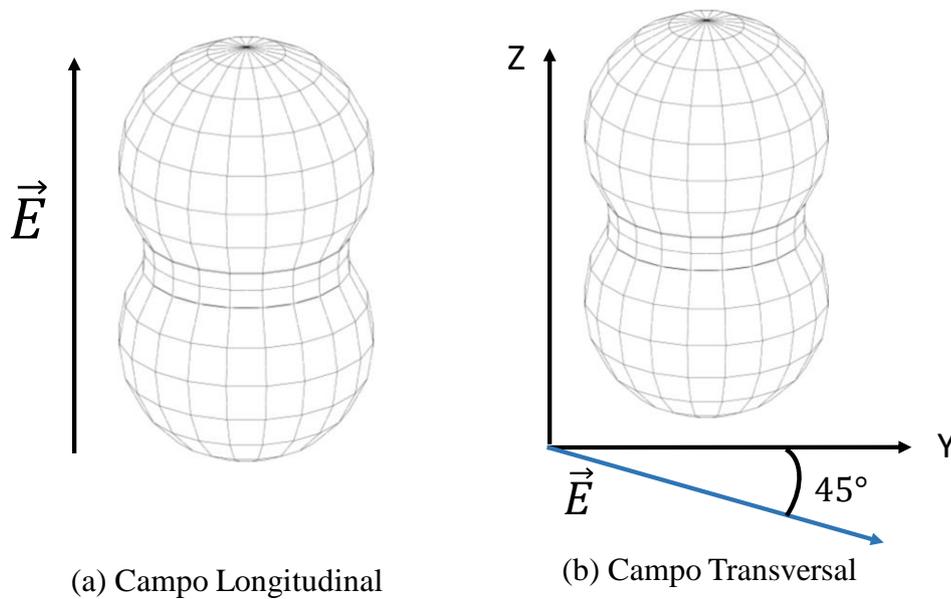


Fonte: Autora, 2018.

$$\begin{aligned}\epsilon_{aniso}(1, 1) &= \epsilon_{iso} \\ \epsilon_{aniso}(1, 2) &= -20\epsilon_{iso} \\ \epsilon_{aniso}(1, 3) &= -20\epsilon_{iso}\end{aligned}\tag{4.14}$$

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.

Figura 4.4: Direção do campo elétrico (a) longitudinal e (b) transversal.

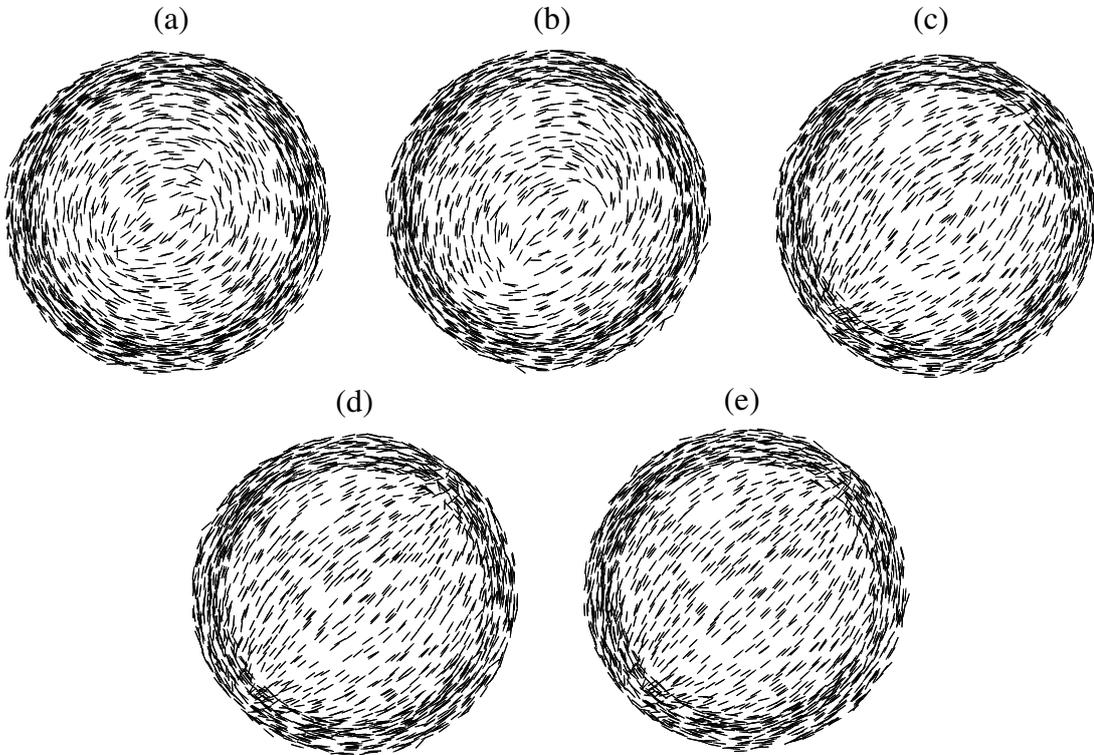


Fonte: Autora, 2018.

4.1.2 Aplicação do Campo Elétrico

Nas simulações estudamos como a variação do campo elétrico afeta os defeitos topológicos para cascas confinadas. Desta forma, aplicamos o campo elétrico paralelo ao eixo maior da casca (\hat{z}) e também estudamos a aplicação de um campo elétrico transversal, ambos esquematizados na figura 4.4. As contribuições de campo externo foram medidas em unidades de $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}}$.

Figura 4.5: Vista superior do polo norte correspondente à projeção $XY+$ da casca nemática para diferentes valores do campo elétrico externo transversal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$ e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$.

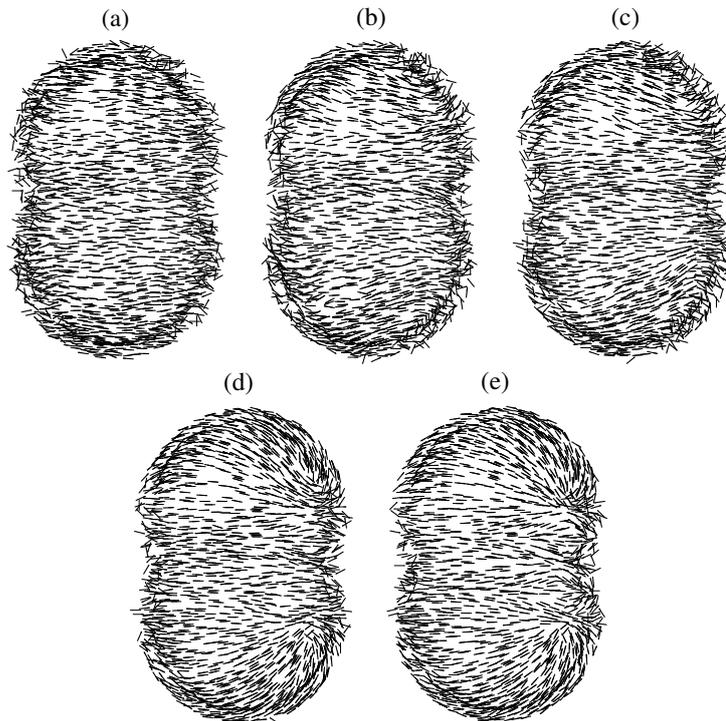


Na figura 4.5, mostramos a evolução da ordem do diretor na fase nemática, na região do polo norte da casca do haltere, à medida que o campo elétrico transversal está aumentando. No campo elétrico nulo, a ordem imposta pelas moléculas virtuais prevalece. Em nosso sistema, isso causa o aparecimento de dois defeitos com carga $+1/2$, figura 4.5a. À medida que aumentamos o campo elétrico nesse sistema, o vetor diretor começa a mudar e os pares de defeitos de $+1/2$ dispostos nos polos migram em direções opostas, figura 4.5b e 4.5c. Para um valor alto do campo elétrico, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2.0$, as projeções $XY+$ não exibem pares de defeitos, figura 4.5d e 4.5e, isto é, o alinhamento molecular é paralelo à direção do campo elétrico. Com efeito, os defeitos estão na região em que ocorre variação

na curvatura, como será discutido mais adiante.

Na figura 4.6, mostramos a variação da ordem do diretor para a projeção $YZ+$ da casca do haltere, uma vez que o campo elétrico transversal é variado. No campo elétrico nulo, o vetor diretor é perpendicular à direção z . Como existem dois defeitos de carga $m = +1/2$ em cada polo, espera-se que não haja defeitos na projeção de $YZ+$ (veja figura 4.6a). Com o aumento do campo elétrico, a ordem molecular se altera, e podemos observar uma perturbação na direção média das moléculas por meio da projeção $YZ+$ para $0.0 < \frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \leq 1.0$, isso fornece a estrutura mostrada nas figura 4.6b e 4.6c. A figura 4.6d mostra um par de defeitos na região mais próximo da distância máxima entre os dois defeitos presentes em uma calota, essa distância é igual ao diâmetro da calota esférica. Na figura 4.6e, podemos ver que os defeitos permanecem onde há uma mudança na curvatura da geometria.

Figura 4.6: Projeção YZ das cascas nemáticas sob um campo elétrico externo longitudinal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$, e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$.



Para descrever a propagação dos defeitos, como podemos observar por meio da figura 4.7, usamos a carga topológica, cujo valor foi calculado em cada célula. Como sabemos [27], a carga topológica pode assumir apenas valores $m = \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \dots$. Assim, as regiões com esses valores de carga ilustram os defeitos topológicos. Desta forma, na figura

4.7 mostramos a posição dos defeitos na casca do haltere e como se desenvolve a sua propagação.

Figura 4.7: Mapeamento 3D das cargas topológicas das cascas nemáticas em formato de haltere sob um campo elétrico externo transversal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$ e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$.

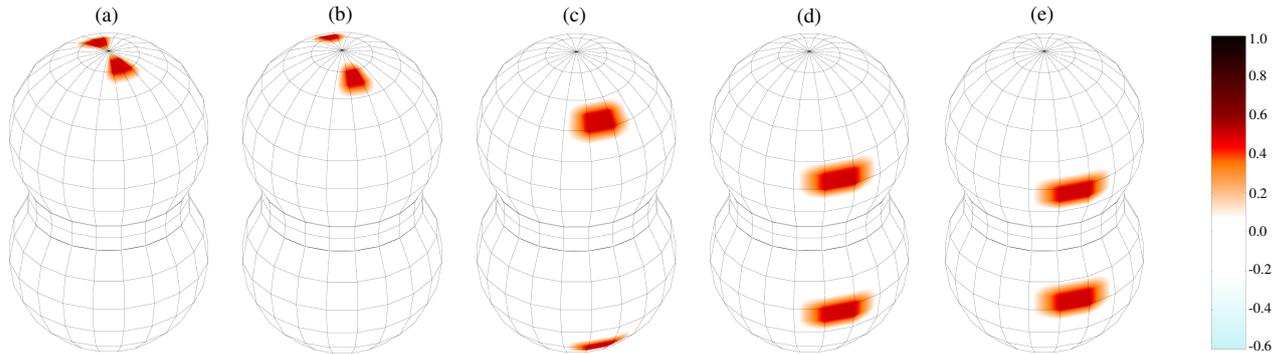
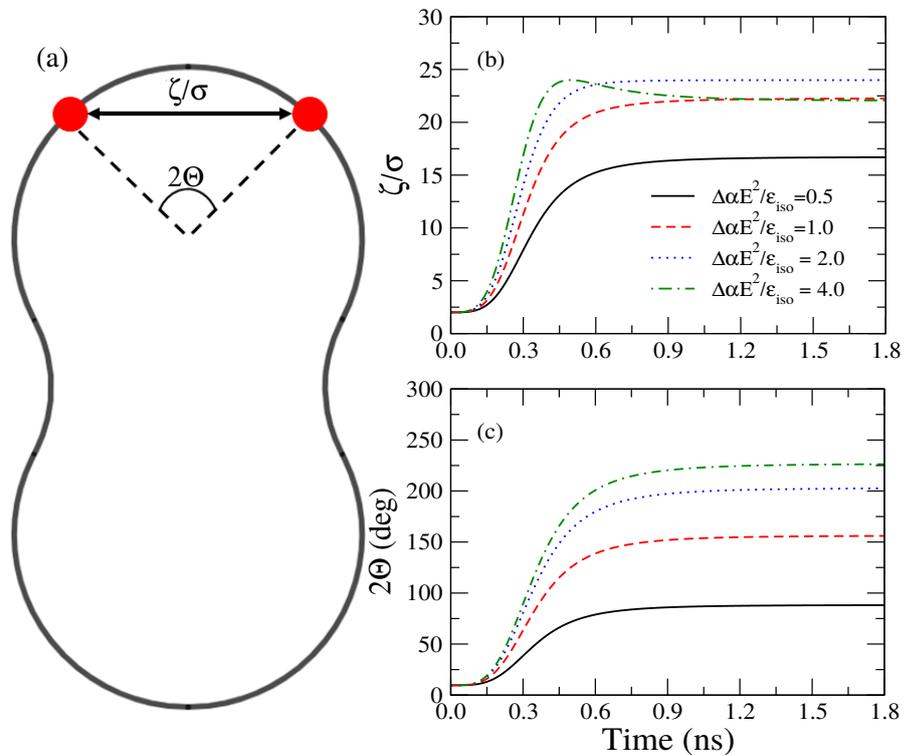


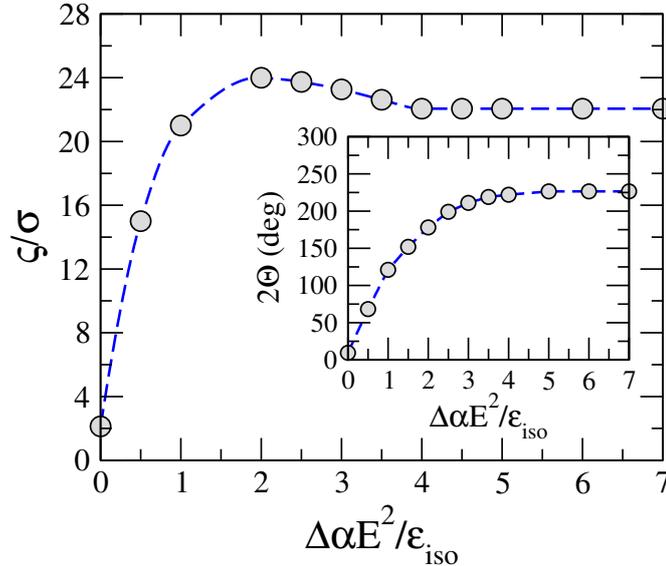
Figura 4.8: (a) Representação esquemática da geometria do haltere, mostrando a distância e o ângulo polar relativo entre os núcleos dos defeitos. (b) Evolução temporal da distância entre os dois núcleos de defeitos para diferentes valores do campo elétrico externo. (c) Evolução temporal do ângulo polar relativo entre os dois núcleos de defeitos para diferentes valores do campo elétrico externo.



A figura 4.8a ilustra a distância correspondente entre dois defeitos opostos exibidos

nas figuras 4.5 e 4.6 para a geometria em particular. Com o aumento do campo elétrico, podemos analisar a dependência de ζ/σ no tempo. Essa dependência demonstra que a distância ζ/σ está aumentando monotonicamente para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} < 4.0$ ao longo do tempo. Para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$, a dependência demonstra um máximo, e esse valor para ζ/σ representa o diâmetro da calota esférica. Este comportamento está representado no gráfico da figura 4.8b. Como podemos ver na figura 4.8c, analisamos a distância angular entre dois defeitos em função do tempo. Com o aumento do campo elétrico, a dependência da distância angular aumenta monotonicamente. Este resultado implica que o defeito não pode se propagar livremente na calota esférica, o movimento está restrito a variação do ângulo do azimutal, isto é, o ângulo polar é fixo.

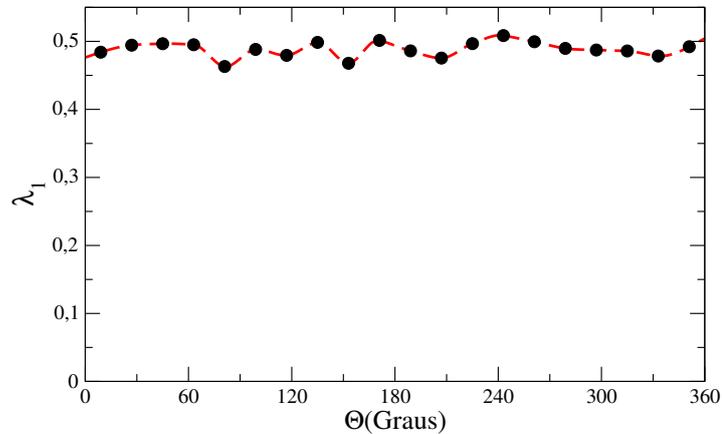
Figura 4.9: A dependência da distância ζ/σ em razão de $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}}$ da casca nemática.



Em nosso estudo, analisamos a distância entre os defeitos e a distância angular em função do campo elétrico aplicado. Este comportamento está representado no gráfico da figura 4.9. Inicialmente, podemos ver que o aumento do campo elétrico é responsável pela propagação do defeito na calota esférica. No entanto, após um determinado valor de campo, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 4.0$, os defeitos estagnam e não evoluem.

Com objetivo de caracterizar a ausência de defeitos topológicos sobre as calotas esféricas, a figura 4.10 apresenta a projeção da ordem orientacional no plano $XY+$ para $z > 0$ e a dependência azimutal do parâmetro de ordem λ_1 , com $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$. Para este valor de campo, a orientação molecular na calota esférica não apresenta a formação de defeitos, como mostra a figura 4.10. 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

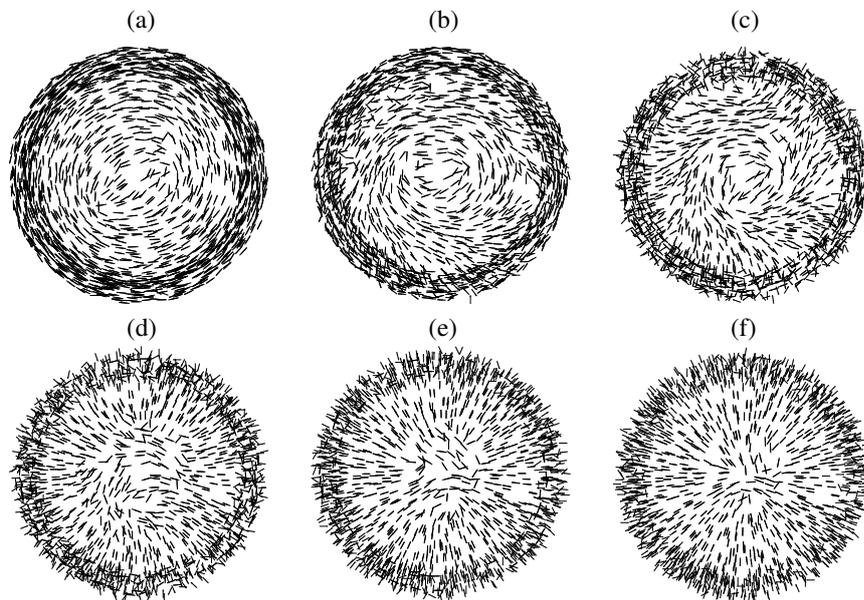
Figura 4.10: (a) Dependência do parâmetro de ordem λ_1 com o ângulo azimutal Φ para a região XY+ para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$.



Fonte: Autora, 2017.

de ordem apresentar valores maiores que λ_{max} está associado as flutuações.

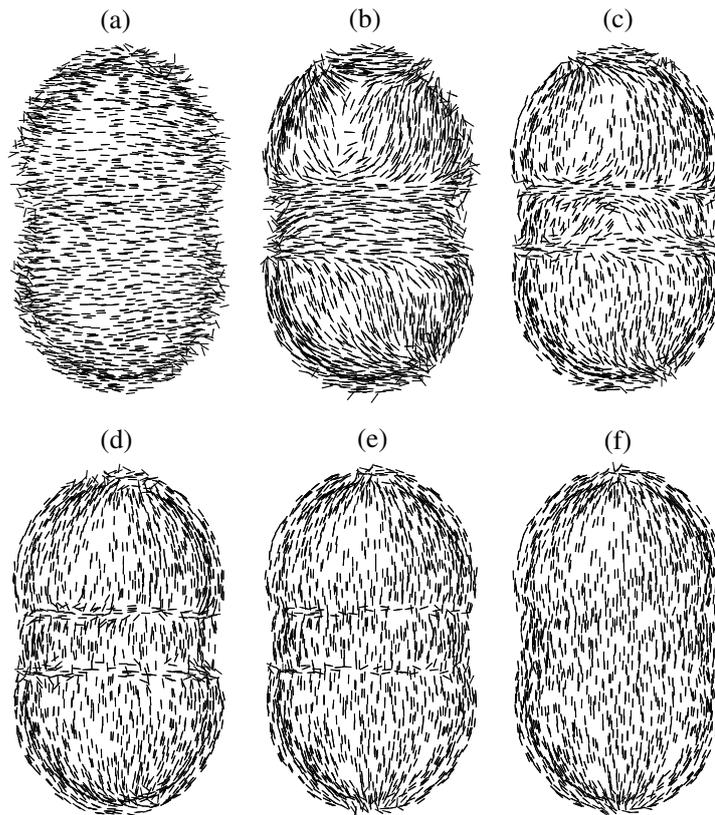
Figura 4.11: Vista superior do polo norte correspondente à projeção XY + da casca nemática para diferentes valores do campo elétrico externo longitudinal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8.0$



Na figura 4.11, mostramos a variação da ordem do diretor no polo norte da casca do haltere, à medida que o campo elétrico paralelo está aumentando. No campo elétrico nulo, a ordem imposta pelas moléculas virtuais prevalece. À medida em que aumentamos o valor do campo, o campo elétrico perturba a ordem das moléculas (veja as figuras 4.5c e

4.5d) . Para um alto valor de campo elétrico, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2.0$, as projeções XY + não exibem os pares de defeitos, figura 4.5(d) e figura 4.11(e), podemos observar uma configuração puramente *splay*.

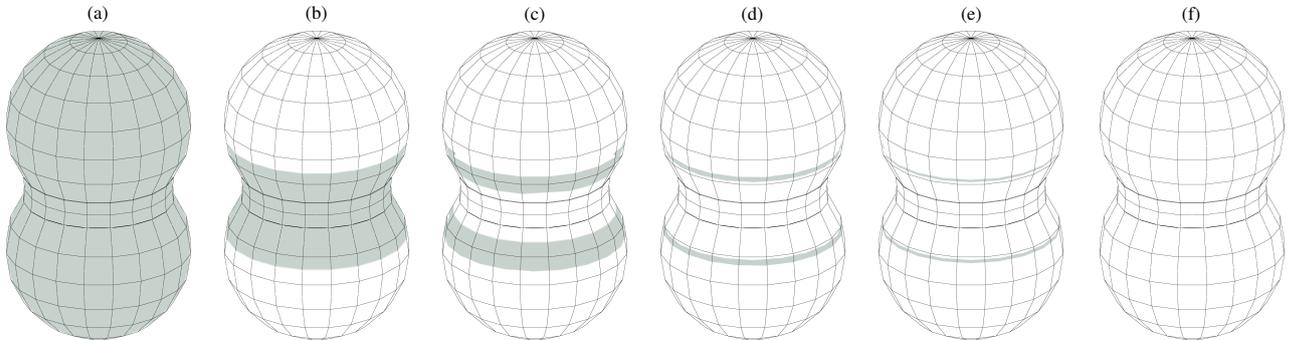
Figura 4.12: Projeção YZ das cascas nemáticas sob um campo elétrico externo longitudinal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$, (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$ e (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8.0$



Com os resultado obtidos, vemos que é possível alterar a quantidade de defeitos com a aplicação de um campo elétrico longitudinal. No campo elétrico nulo, o diretor é perpendicular ao eixo maior da molécula, e por meio da figura 4.12a, não podemos visualizar formação de defeitos na projeção YZ. Para um campo elétrico forte ($\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 0.5$), a configuração do diretor muda e podemos observar o surgimento de anéis de defeitos. Para um alto valor de campo elétrico, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2.0$, podemos observar que todas as moléculas estão paralelas à direção do campo elétrico, figura 4.12e, e não há mais o aparecimento de defeitos na projeção YZ+.

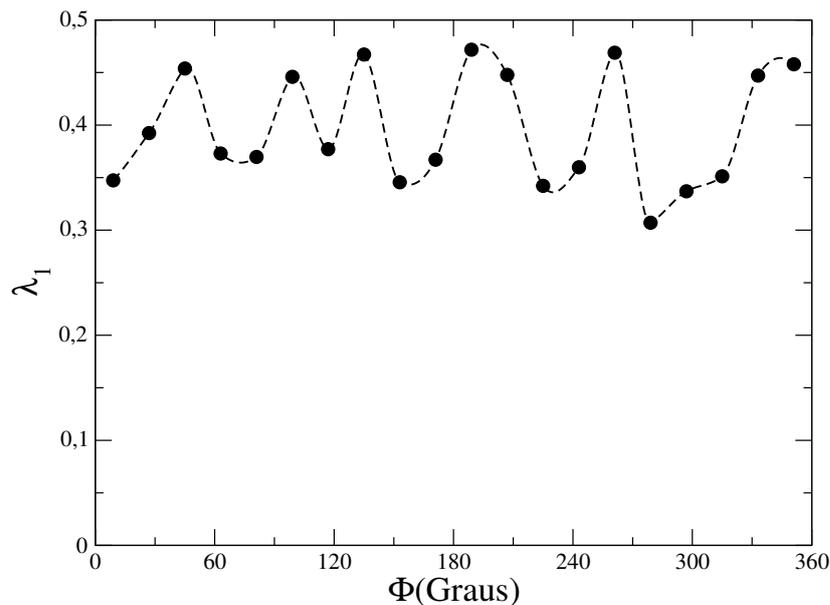
A região em cinza da figura 4.13 ilustra as moléculas que estão perpendiculares ao campo elétrico aplicado. No campo elétrico nulo, o diretor é perpendicular ao eixo maior da molécula, como podemos ver na figura 4.13a. Com o aumento do campo elétrico,

Figura 4.13: Mapeamento 3D das cargas topológicas das cascas nemáticas em formato de haltere sob um campo elétrico externo longitudinal: (a) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.0$, (b) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 0.5$, (c) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$, (d) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$ e (e) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 4.0$, (f) $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8.0$.



a ordem molecular muda, e podemos observar que na região das calotas as moléculas estão orientadas paralelas ao campo, mas o contrário ocorre na região que compreende o hiperboloide, as moléculas estão perpendiculares ao campo, figura 4.13b. Para $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 1.0$ e $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 2.0$ podemos observar o surgimento de dois anéis localizados na região em que há mudança de curvatura, figuras 4.13c e 4.13d. Para um alto valor de campo elétrico, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2.0$, podemos notar que todas as moléculas estão paralelas à direção do campo elétrico, figura 4.13.

Figura 4.14: 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 4.11f.



Fonte: Autora, 2020.

Com objetivo de caracterizar o grau de ordenamento na calota esférica quando o campo elétrico é aplicado, a figura 4.14 mostra a dependência do parâmetro de ordem com o ângulo azimutal da casca *dumbbell*. Aqui consideramos o caso em que $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} = 8$, 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 4.11f.

Considerações Finais e Perspectivas

Nesta dissertação nos propomos a investigar a formação de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos confinados em cascas nanoscópicas através de simulações computacionais utilizando o método de Dinâmica Molecular. A possibilidade de utilizar partículas coloidais cobertas por uma camada nemática com os defeitos topológicos agindo como centros para funcionalização química mostra a relevância e aplicabilidade desse trabalho.

Diante deste cenário, é interessante investigar como a valência topológica dessas cascas pode ser ajustável ao variar diversas condições, sendo elas a geometria das partículas coloidais, assim como a espessura da casca, o ancoramento imposto às superfícies e a aplicação de campos elétricos externos.

Inicialmente, estudamos a evolução da direção do diretor na fase nemática, na região do polo norte da casca do haltere, à medida que o campo elétrico transversal aumentava. Tínhamos dois defeitos com carga $+1/2$. À medida que aumentamos o módulo do campo, os pares de defeitos de $+1/2$ dispostos nos polos migram em direções opostas. Contudo, para um determinado valor de campo elétrico, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2.0$, podemos ver que os defeitos permanecem onde há uma mudança na curvatura da geometria.

Através do estudo da distância entre os defeitos e a distância angular em função do campo elétrico aplicado, pudemos observar que o defeito não pode se propagar livremente na calota esférica, o movimento está restito a variação do ângulo do azimutal, isto é, o ângulo polar é fixo e que para determinado valor de campo, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 4.0$, perdemos a possibilidade de manipular os defeitos com o aumento do campo.

Outro aspecto analisado neste trabalho foi os efeitos da aplicação de um campo longitudinal no ordenamento molecular. Para isso, inicialmente, mostramos a variação da ordem do diretor no polo norte da casca do haltere, à medida que o campo elétrico paralelo ao eixo maior da casca aumenta a intensidade. Com o acréscimo do valor do campo, o campo elétrico perturba a ordem das moléculas. Para um alto valor de campo elétrico, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2.0$, as projeções $XY+$ não exibem os pares de defeitos, vistos inicialmente.

Foi com o uso do campo elétrico longitudinal que pudemos observar a possibilidade de alterar a quantidade de defeitos com o uso do campo elétrico. Inicialmente temos os

quatro defeitos, cada um de carga $+1/2$. Com o aumento do campo a ordem molecular é perturbada e vimos a formação de anéis de defeitos. Para um alto valor de campo elétrico, $\frac{\Delta\alpha E^2}{\epsilon_{iso}} \geq 2.0$, as projeções XY + não exibem os pares de defeitos, vistos com o campo elétrico desligado, e passamos a observar uma configuração puramente *splay*.

Portanto, pudemos verificar como a direção da aplicação de um campo elétrico externo modifica os defeitos topológicos de uma casca nemática, seja sua localização na geometria como o tipo de defeito, e a importância da curvatura na evolução dos defeitos.

Bibliografia

- [1] Reinitzer Friedrich. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 9(1):421–441, 1888.
- [2] Herman Wiebe, Glen Brown, and Jerome Wolken. Liquid Crystals and Biological Structures. *Bioscience*, 29, 01 1979.
- [3] Helen Dutton, Flor Siperstein, and Gordon Tiddy. PRODUCT FORMULATION WITH SURFACTANT NANOSTRUCTURES: LIQUID CRYSTALS, SOFT SOAP AND A PIECE OF CAKE. *COSMOS*, 07, 11 2011.
- [4] D. Vorländer. Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2):1970–1972, 1907.
- [5] Joseph A. Castellano. 2005.
- [6] M. S. S. Pereira. *Transições de Fase e Efeitos da Adição de Nanopartículas em Sistemas Líquido-Cristalinos*. PhD thesis, 2011.
- [7] A.M.F. Neto. 2011.
- [8] Blumstein and Alexandre. 1985.
- [9] P. G. de Gennes and J. Prost. page 608, 1993.
- [10] Friedel, G. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys.*, 9(18):273–474, 1922.
- [11] M. Warner and E. M. Terentjev. Liquid Crystal Elastomers. 2003.
- [12] Patrick Oswald and Pawel Pieranski. page 711, 2006.
- [13] S Chandrasekhar, B K Sadashiva, and K A Suresh. Liquid Crystals of disc-like molecules. *Pramana*, 9(5810):471–480, 1977.
- [14] de Oliveira EJJL. Formação de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos confinados em cascas nanoscópicas. 2017.
- [15] F. C. Frank. Discussions of the Faraday Society. *Nature*, 19, 1958.
- [16] V. Fréedericks and A. Repiewa. *Z. Phys.*, 42:532, 1927.

- [17] V. Fréedericks and A. Repiewa. *Z. Phys.*, 42:532, 1927.
- [18] V. Zolina Freedericks. Transactions of the Faraday Society. *Nature Physics*, 7:391, 2011.
- [19] I. Dierking. Textures of Liquid Crystals. *Weinheim*, 2003.
- [20] M. Kleman and O. Lavrentovich. Topological point defects in nematic liquid crystals. *Taylor e Francis*, 86:4117–4137, 2006.
- [21] P. B. de Melo, A. M. Nunes, L. Omena, S. M. S. do Nascimento, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti, and I. N. de Oliveira. Thermo-optical properties and nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanoparticles. *Phys. Rev. E*, 92:042504, Oct 2015.
- [22] M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti, A.D. Nowicki, and A. Roucoux. *RSC Advances*, 40:25875, 2014.
- [23] H. Poincare. *J Math Pure Appl*, 2:151, 1886.
- [24] J. J. Stoeker. Differential geometry. page Wiley Classics, 1989.
- [25] Disponível em: <http://fernandezlab.gatech.edu/research/Teresa/Teresavid.gif>.
- [26] G. Skacej and C. Zannoni. *Physical Review Letters*, 100:197802, 2008.
- [27] de Oliveira EJJL, de Oliveira IN, Lyra ML, and Mirantsev LV. Tunable topological valence in nematic shells on spherocylindrical colloidal particles. *Phys Rev E.*, 93:012703, 2016.
- [28] M. A. Bates, G. Skacej, and C. Zannoni. *Soft Matter*, 6:655, 2010.
- [29] S. Rosso R. Virga E. G. Kralj. *Soft Matter*, 7:670, 2011.
- [30] Claudio Scherer. Livraria da Física, 2010.
- [31] M.P. Allen and D. J. Tildesley. Oxford Science, 1989.
- [32] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, and M. N. Rosenbluth. *E. Journal of Chemical Physics*, 21:1087, 19536.